

УДК 541.183:661.183.12

ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ СОРБЦИОННОЙ АКТИВНОСТИ ФЕРРОНИКЕЛЕВЫХ ШЛАКОВ[◊]

© 2010 И. В. Грайворонская, Э. Б. Хоботова,
В. В. Даценко, О. И. Юрченко, В. Н. Баумер¹

Определен минералогический состав ферроникелевого шлака. Показана возможность сорбции шлаком органических соединений. Определены оптимальные условия химической активации шлака.

Ключевые слова: шлак, аморфная фаза, сорбция.

Современная экологическая ситуация характеризуется антропогенной нагрузкой на природные ресурсы. В связи с этим целесообразно использовать отходы производства для реализации мероприятий по охране окружающей среды [1]. Одним из перспективных способов очистки вод является сорбция. Экономическая целесообразность сорбционной очистки повышается при использовании в качестве сорбентов дешевых материалов и отходов, в том числе шлаков различных производств.

Целью работы являлось изучение условий сорбции органических соединений шлаком Побужского ферроникелевого комбината.

Методами исследования являлись рентгенофазовый, спектрофотометрический и электронно-зондовый микроанализ.

Рентгенофазовый анализ образцов выполнен на порошковом дифрактометре Siemens D500 в медном излучении с графитовым монохроматором. Первичный поиск фаз выполнен по карте PDF-1, после чего был выполнен расчет рентгенограмм по методу Ритвельда с использованием программы FullProf [2].

Сорбционные свойства тонкоизмельченного шлака изучались спектрофотометрическим методом с помощью SPEKOL 11. Концентрации метиленового синего (МС) определялись по калибровочной кривой. Предел допускаемой основной погрешности составляет 5 %.

Элементный анализ образцов и морфологические особенности поверхности шлака изучены с помощью метода электронно-зондового микроанализа (EPMA) на сканирующем электронном микроскопе JSM-6390 LV с системой рентгеновского микроанализа INCA [3]. Отклонения в определении массовых долей минералов и элементов составляли 1,5–8,5 %.

Рентгенофазовый анализ показал, что образцы шлака, сухой и вымоченный в воде в течение 1 месяца, подобны и содержат одну или несколько фаз со структурой диопсида $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ [4], в каждой из катионных позиций которых могут содержаться катионы алюминия. Расчет по методу Ритвельда в вымоченном образце шлака обнаружены незначительные количества кварца SiO_2 , маргарита $\text{Ca}_{0,88}\text{Na}_{0,12}\text{Al}_2(\text{Si}_{2,12}\text{Al}_{1,88}\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ [5], иллита $\text{K}(\text{Al}_4\text{Si}_2\text{O}_9(\text{OH})_3)$, альбита $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ [6]. Весовое содержание диопсидной фазы составляет 92,4%, кварца 3,1%, маргарита 1,8%, иллита 0,9%, альбита 1,9%. Выраженный волнистый характер фона на обеих дифрактограммах позволяет предположить, что в образцах содержится заметное количество аморфной фазы. Микроскопический анализ влажного образца перед растиранием выявил наличие нескольких типов частиц: примерно изометрических кристаллов темно-зеленого (основная масса) и красного цветов, а также бесцветных каплеобразных частиц. Последние, скорее всего, и являются аморфными. Наличие кварца и альбита, видимо, обусловлено тем, что при длительном выдерживании в воде образца при недостаточном его измельчении происходит, в основном, не химическое взаимодействие с водой, а травление поверхности мелких кристаллов и вымывание поверхностных дисперсных составляющих в раствор. В отличие от этого, маргарит и иллит могут образовываться при длительном воздействии воды на образец. Для окончательного вы-

[◊] Материалы статьи были представлены на международной конференции "Современные проблемы физической химии и электрохимии растворов", Харьков - 2009.

¹ Харьковский национальный автомобильно-дорожный университет, НИИ химии при ХНУ им. В.Н. Каразина

вода об этом необходимо проведение эксперимента с высокодисперсным образцом, поскольку наблюдаемый размер частиц образца под микроскопом составлял примерно 20-50 мкм. Для очень прочной решетки диопсида проникновение воды внутрь кристалликов в таком случае затруднено, взаимодействуют с ней только поверхностные слои.

Кристаллический диопсид [4] является химически инертным веществом. Высокие температуры технологического процесса получения ферроникеля приводят к перекристаллизации его кристаллической структуры, то есть сокращению количества дефектов кристаллической решетки и свободных валентностей. Наличие же аморфного состояния предполагает повышенную внутреннюю энергию, более высокий потенциал к взаимодействиям и способность шлака к сорбции. Однако аморфная фаза составляет меньшую массовую часть шлака. Поэтому для повышения сорбционной способности шлака использовалась его предварительная химическая активация в растворах кислот и щелочи NaOH при разных температурах. Соотношение шлака и объема активирующего раствора 5 г : 20 мл. Время выдержки – 1 сутки при $t^{\circ} = 20^{\circ}\text{C}$ и 2 часа при нагревании выше 20°C . Сорбцию проводили в статических условиях. Соотношение шлака и раствора ($C = 0,01$ г/л) МС 5 г : 100 мл. Время выдержки 3 суток согласно литературным данным [7] вполне достаточно для установления обменного равновесия при сорбции органического вещества на сорбенте неорганической природы. Результаты эксперимента приведены в таблице 1.

Статическую обменную емкость (СОЕ) определяли по формуле

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

где: C_1 и C_2 – соответственно концентрации сорбата МС до и после сорбции;

V – объем раствора;

m – масса сорбента.

Активация шлака как сорбента в растворах кислот более эффективна по сравнению со щелочной обработкой и вымачиванием в воде. Для исследованных кислот наивысшая емкость достигается при предварительной выдержке в 1 Н растворе серной кислоты. По-видимому, концентрация кислоты 1 Н является оптимальной, так как ее повышение вызывает излишний расход реактива, а уменьшение снижает СОЕ шлака.

Повышение температуры вызывает снижение СОЕ шлака по МС в температурном интервале $20-50^{\circ}\text{C}$ и последующий подъем СОЕ в интервале температур $50-80^{\circ}\text{C}$. Наивысшее значение СОЕ отмечено при предварительной активации шлака в растворе 1 Н H_2SO_4 при 20°C .

Таблица 1. Изменение сорбционной емкости шлака ферроникелевого производства при кислотной и щелочной активации

| Предварительное вымачивание в растворе | $t^{\circ}\text{C}$ | Концентрация МС после сорбции, г/л | Статическая обменная емкость шлака, мг/г |
|--|---------------------|------------------------------------|--|
| H_2O | 20 | 0,0046 | 0,108 |
| 1 Н NaOH | 20 | 0,0039 | 0,122 |
| 1 Н HCl | 20 | 0,0028 | 0,144 |
| 1 Н HNO_3 | 20 | 0,0028 | 0,144 |
| 1 Н H_2SO_4 | 20 | 0,0023 | 0,154 |
| 0,5 Н H_2SO_4 | 20 | 0,0031 | 0,138 |
| 0,1 Н H_2SO_4 | 20 | 0,0033 | 0,134 |
| 0,05 Н H_2SO_4 | 20 | 0,0038 | 0,124 |
| 0,01 Н H_2SO_4 | 20 | 0,0039 | 0,122 |
| 1 Н H_2SO_4 | 40 | 0,0049 | 0,102 |
| 1 Н H_2SO_4 | 50 | 0,0061 | 0,078 |
| 1 Н H_2SO_4 | 60 | 0,006 | 0,08 |
| 1 Н H_2SO_4 | 70-80 | 0,0056 | 0,088 |
| 1 Н NaOH | 40 | 0,0056 | 0,088 |
| 1 Н NaOH | 50 | 0,0054 | 0,092 |
| 1 Н NaOH | 60 | 0,0052 | 0,096 |
| 1 Н NaOH | 70-80 | 0,003 | 0,14 |

Перед проведением сорбции МС шлак дважды промывался дистиллированной водой и высушивался естественным образом. Максимальное значение СОЕ шлака в статических условиях устанавливалось в эксперименте при выдержке 5 г шлака после кислотной активации в 100 мл раствора 0,01 г/л МС с измерением оптической плотности раствора в течение 20 суток. С течением времени концентрация МС в растворе уменьшается, а СОЕ – увеличивается (рис. 1). Максимальное значение СОЕ 0,198 мг/г достигается в течение 10 сут., после чего практически не меняется. Сравнение с литературными данными показывает, что для сорбции МС величина СОЕ ниже, чем для других неорганических сорбентов. Например, для сорбентов флогопита, гидрофлогопита и вермикулита значения СОЕ для интервала рН 1-8, соответственно в 5, 20 и 75 раз больше [7]. Полученные величины СОЕ приближаются к таковым для сорбции более гидрофобных соединений на вермикулите.

Эффективность сорбции подтверждается практическим отсутствием десорбции МС из шлака без предварительной его активации. При месячной выдержке отработанного шлака в дистиллированной воде МС десорбировался в воду с установлением концентрации 0,0003 г/л, что соответствует уменьшению емкости шлака на 5,56%. Отсюда можно заключить, что сорбция обеспечивается установлением достаточно прочных связей.

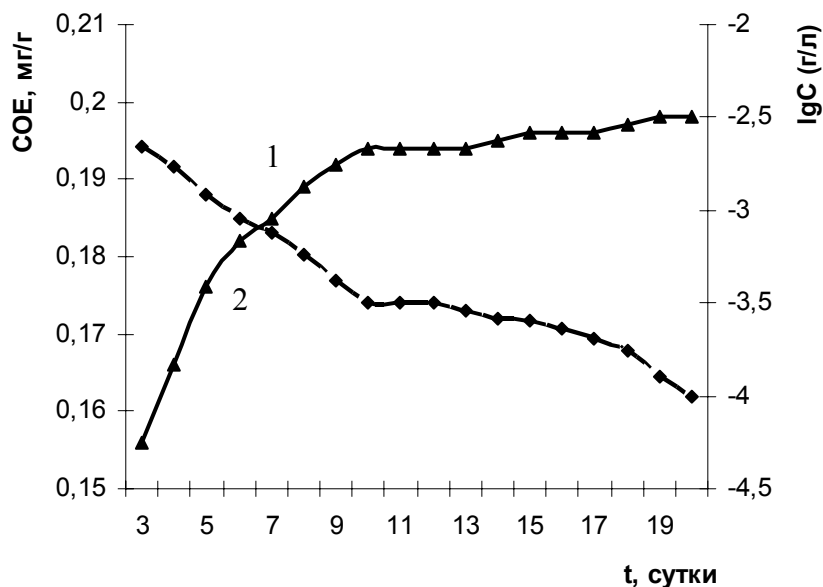


Рис. 1. Изменение СОЕ шлака и концентрации сорбата МС в растворе при длительной выдержке шлака: 1 – СОЕ, мг/г; 2 – lgC (г/л)

Микроскопические исследования показали преимущественное травление поверхности шлака при его обработке в растворах кислоты H_2SO_4 и щелочи NaOH по сравнению с водой. С помощью микрорентгеновского анализа определено уменьшение содержание магния и железа при кислотной и щелочной активации по сравнению с водной. Сернокислотная активация шлака также приводит к растворению соединений калия и марганца. Более всего поверхность травится и разрыхляется при обработке в растворах кислоты H_2SO_4 и щелочи NaOH, а также практически не меняется при обработке водой.

Разрыхление поверхности напрямую связано с увеличением сорбционной емкости: чем более развита поверхность, тем большую сорбционную активность приобретает шлаковый сорбент. Однако при активации различными агентами изменение поверхности может объясняться растворением разных химических компонентов шлака.

Таким образом, в процессе исследования показано, что, наряду с химической инертностью основного минерала диопсида, шлак Побужского ферроникелевого комбината обладает сорбционными свойствами в результате присутствия в его составе аморфной фазы. Экспериментально определены условия активации шлакового сорбента и максимальная величина его СОЕ

по отношению к МС в статических условиях. Доказано практическое отсутствие десорбции органического сорбата.

Литература

1. Касиков А.Г. Использование промышленных отходов в процессах очистки сточных вод // Сб. научн. статей XVII междунар. научно-практ. конф. «Экология, энерго- и ресурсосбережение, охрана окружающей среды и здоровье человека, утилизация отходов». Т. 2/ УркГНТЦ «Энергосталь». - Харьков: Райдер, 2009. - С. 207-213.
2. Rodriguez-Carvajal J., Roisnel T. FullProf. 98 and WinPLOTR: New Windows 95/NT Applications for Diffraction. Commission for Powder Diffraction, International Union of Crystallography, Newsletter No. 20 (May-August) Summer 1998.
3. Гоулдстейн Д., Яковиц Х. Практическая растровая микроскопия. М.: Мир, 1978 - С. 352-398.
4. Bruno E., Carbonin S., Molin G. Crystal structures of Ca-rich Clinopyroxenes on the $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ - $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ join // T.M.P.M. Tschermaks Mineralogische und Petrographische Mitteilungen. - 1982. - Vol. 29. - P. 223-240.
5. Joswig W., Takeuchi Y., Fuess H. Neutron-diffraction study on the orientation of hydroxyl groups in margarite // American Mineralogist.- 1975.- Vol. 60.- P. 1023-1029.
6. Downs R.T., Hazen R.M., Finger L.W. The high-pressure crystal chemistry of low albite and the origin of the pressure dependency of Al-Si ordering// American Mineralogist.- 1994.- Vol. 79.- P. 1042-1052.
7. Маковчук В.П. О влиянии состояния поверхности слоистых алюмосиликатов на сорбцию органических веществ из растворов / В.П. Маковчук и др. В кн.: Природные и техногенные силикаты для производства строительных технических материалов. Л.: Наука, 1977. - С. 150-159.

Поступила в редакцию 23 марта 2010 г.

I. V. Grayvoronskaya, E. B. Khabotova, V. V. Datsenko, O. I. Yurchenko, V. N. Baumer. Підвищення ефективності сорбційної активності феронікелевих шлаків.

Визначено мінералогічний склад феронікелевого шлаку. Показана можливість сорбції шлаком органічних сполук. Визначені оптимальні умови хімічної активації шлаку.

Ключові слова: шлак, аморфна фаза, сорбція.

I. Grayvoronskaya, E. Khabotova, V. Datsenko, O. Yurchenko, V. Baumer. The improvement of efficacy of ferronickel slags sorption activity.

The mineralogical composition of ferronickel slag has been determined. The possibility of slag sorption of the organic substances has been shown. Optimum conditions of slag chemical activation have been defined.

Key words: slag, amorphous phase, sorption.

Kharkov University Bulletin. 2010. № 895. Chemical Series. Issue 18(41).