

Л.А. Фролова, А.А. Пивоваров, Т.Е. Бутырина, Е.Г. Цепич

ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД, СОДЕРЖАЩИХ ХРОМ, СОРБЕНТОМ НА ОСНОВЕ ДОМЕННОГО ШЛАКА

ГБУЗ "Украинский государственный
химико-технологический университет",
г. Днепропетровск
Frolova_L.A@mail.ru

Обоснована возможность очистки концентрированных сточных вод, содержащих хром, доменным шлаком. Показана высокая эффективность сорбента. Установлено, что высокая степень очистки сточных вод обеспечивается как химическим взаимодействием, так и адсорбцией. Определены кинетические характеристики основной реакции.

Ключевые слова: доменный шлак, очистка воды, пигмент, хемосорбент, хром (III).

Введение. Гальванические производства во всех отраслях промышленности имеют основной недостаток – накопление в процессе обработки токсических отходов, содержащих металл. При этом происходит практически полная потеря ценного и дефицитного сырья, содержащегося в концентрированных сточных водах (СВ).

Использование СВ в качестве сырья для извлечения цветных металлов гальванических производств позволяет не только решать проблему утилизации, но и снизить потребность предприятий в дорогостоящем сырье.

СВ, содержащие хром, образуются в результате промывки деталей после хромирования, электрохимического полирования и удаления некачественных покрытий.

Соединения хрома (III), а особенно хрома (VI), токсичны для человека и животных, поэтому разработка систем очистки СВ от них очень актуальна [1– 10].

При очистке СВ, содержащих хром, используют адсорбенты различной химической структуры и разного механизма действия. Они

© Л.А. Фролова, А.А. Пивоваров, Т.Е. Бутырина, Е.Г. Цепич, 2015

характеризуются хорошей поглощающей способностью, простыми способами регенерации и возможностью многократного использования. Однако большинство из них имеют высокую стоимость, поэтому необходима разработка дешевых адсорбентов или хемосорбентов, которые по эффективности не уступали бы их дорогостоящим аналогам [11].

Кроме того, ежегодно на предприятиях металлургической промышленности образуется ~ 20 млн т шлака. Традиционно доменные и сталеплавильные шлаки используют для изготовления щебня, наполнителя бетонов, тепло- и звукоизоляционных материалов. Тем не менее проблема утилизации многотоннажных отходов металлургической промышленности продолжает оставаться нерешенной.

Цель данной работы – изучение возможности использования доменного шлака в качестве хемосорбента. Отработанный сорбент, содержащий катионы хрома, после специальной обработки может быть использован в качестве пигмента-наполнителя оливково-зеленой цветовой гаммы для декоративных покрытий различного назначения [12 – 13].

Методика эксперимента. В работе использовали модельные растворы на основе сульфата хрома(III) при различных концентрациях (0,03; 0,025 и 0,01 моль/дм³). Исследовано влияние температуры, массы шлака и продолжительности процесса на остаточную концентрацию хрома в СВ. Температуру поддерживали постоянной при помощи термостата УТ-5. Эксперименты проводили в термостатируемой ячейке при 15; 30; 60; 75 °С. Концентрацию хрома в растворе определяли фотометрически [14]. Продолжительность эксперимента для установления остаточной концентрации хрома – 10 мин. Использование адсорбента на основе гранулированного доменного шлака для очистки СВ, содержащих хром, обусловлено достаточно высокой стабильностью химического состава. Навески адсорбента получали из предварительно измельченного доменного шлака до заданного гранулометрического состава [13].

Сорбционную емкость шлака (a) определяли по формуле

$$a = \frac{(C_0 - C_k) \cdot V_{p-pa}}{m}, \quad (1)$$

где C_0 – концентрация исходного раствора; C_k – конечная концентрация раствора; m – масса шлака; V_{p-pa} – объем раствора.

Фазовый состав шлака определяли методом рентгенофазового анализа (ДРОН-2.0, Cu-K_α -излучение). Растровая электронная микроскопия с рентгеновским микроанализом была реализована на приборе РЕММА-102 ("Selmi", Украина). В режиме микроанализа элементного состава шлака использовали энергодисперсионный спектрометр EDX (ЭДАР).

Результаты и их обсуждение. Детальный рентгеновский микроанализ с накоплением сигналов по регистрируемым каналам позволил определить соотношение элементов в усредненной пробе образца шлака. Было установлено (рис. 1), что его основными компонентами являются кальций и кремний, общее содержание которых составляет 83,0 м.д.%. Согласно [14] шлак представлен преимущественно аморфной фазой (97 – 98%). После прокаливания на рентгенограммах проявляются характерные пики гидросиликата кальция и гидрокальциевого алюмината, являющиеся продуктами гидратации шлаковых минералов и образующиеся в процессе мокрой грануляции расплава шлака, а также в результате его дальнейшего хранения в отвалах [14].

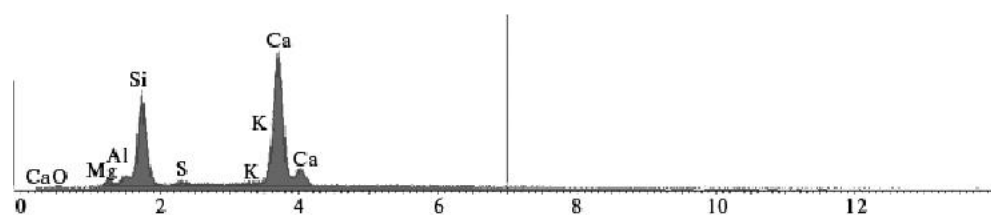


Рис. 1. Спектрограмма элементного состава исходной пробы доменного шлака, полученная в режиме микроанализа с использованием энергодисперсионного спектрометра EDX.

Кроме того, щелочная реакция вытяжки доменного шлака, обусловленная присутствием оксидов магния и кальция, позволяет предположить совмещение химической реакции взаимодействия с катионами хрома и адсорбции образованного гидроксида на поверхности частиц шлака. Для более детального изучения условий очистки СВ были использованы различные сочетания Cr^{3+} : шлак.

Результаты исследований сорбционной емкости шлака представлены на рис. 2. На основе полученных данных выявлено, что начальная концентрация СВ не оказывает заметного влияния на степень очистки – остаточные концентрации хрома низки во всех модельных растворах. Масса шлака, равная 1 г, является предельной, и дальнейшее

ее увеличение не влияет на остаточную концентрацию сульфата хрома в растворе. Поэтому при исследовании кинетики процесса очистки СВ выбрали фиксированное количество шлака.

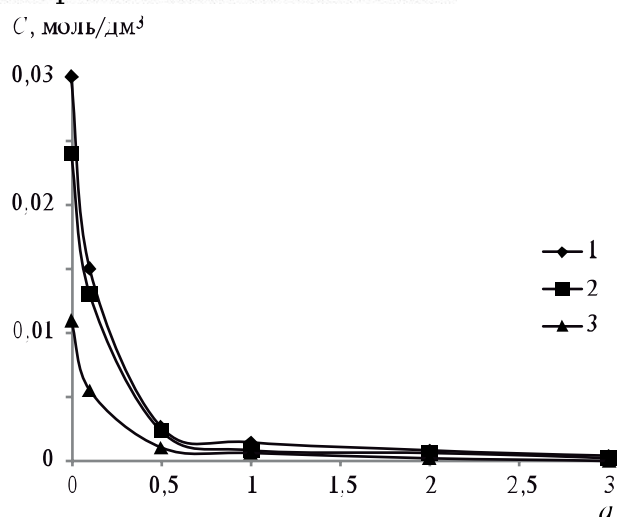


Рис. 2. Зависимость сорбционной емкости шлака от его массы при разных исходных концентрациях Cr^{3+} , моль/дм³: 0,03 (1); 0,025 (2); 0,01 (3).

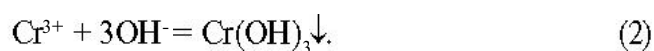
Изучая влияние температуры на концентрацию сульфата хрома при таких же исходных концентрациях, фиксированном времени контакта (10 мин) и постоянной массе шлака (1 г), было установлено, что с повышением температуры при прочих равных условиях остаточная концентрация хрома снижается (табл. 1).

Таблица 1. Зависимость остаточной концентрации хрома (III) от температуры при разных исходных концентрациях растворов

Т, °С	C _{ост} , моль/дм ³		
	0,03	0,025	0,01
15	0,014	0,013	0,0033
30	0,01	0,009	0,003
60	0,009	0,0068	0,002

Для определения необходимых режимов проведения очистки СВ были изучены его кинетические характеристики. При постоянных температурах (15; 30; 60; 75°С) выбраны разные исходные концентрации (0,03; 0,025 и 0,01 моль/дм³) и оптимальная масса шлака (1 г). Для

определения вклада химического взаимодействия ионов хрома (III) с гидроксил-ионами в суммарную степень очистки дополнительно исследована возможность очистки СВ водной вытяжкой из шлака. Максимальная степень очистки при этом составила 80%. Таким образом, можно предположить совмещение химического взаимодействия с дальнейшей хемосорбцией осадка на поверхности шлака с суммарной степенью извлечения хрома 98 – 99%. Очевидно, что на данном этапе происходит взаимодействие катионов хрома с гидроксидами щелочно-земельных металлов по реакции



Зависимости концентраций ионов хрома от времени при различных исходных концентрациях сульфата хрома и нескольких температурах представлены на рис. 3.

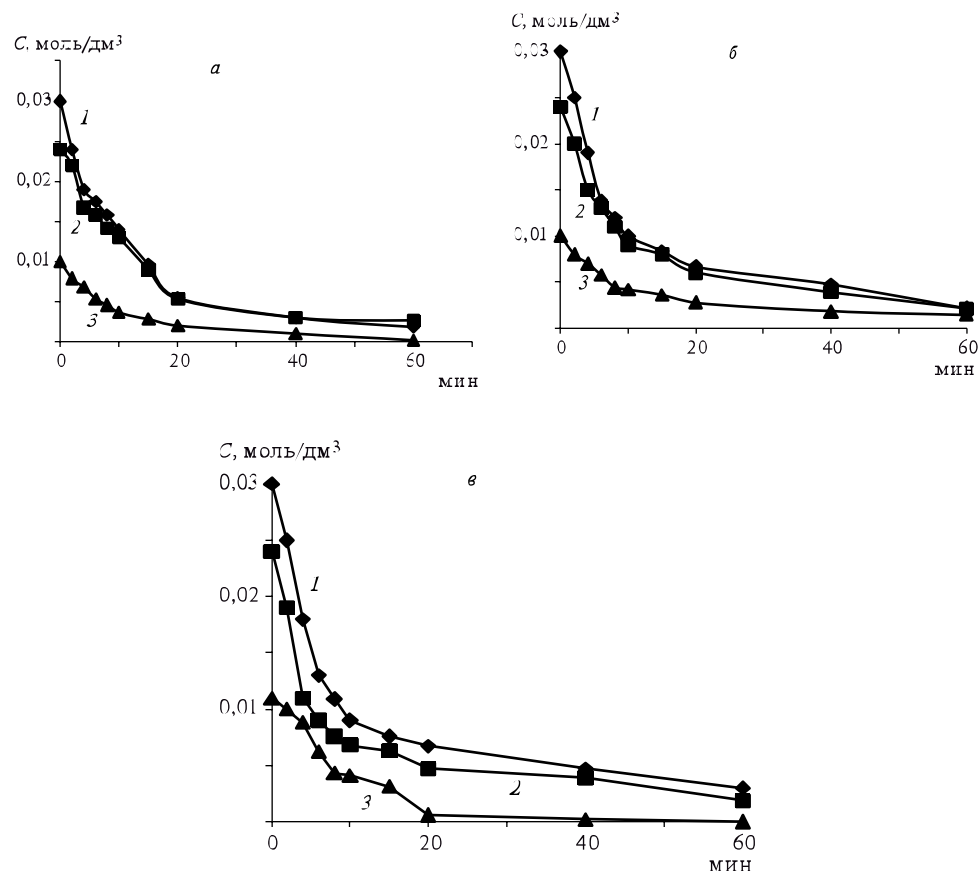


Рис. 3. Зависимость концентрации Cr^{3+} (0,03 (1); 0,025 (2); 0,01 моль/дм³ (3)) от времени. а – 15, б – 30, в – 60°C. .

Так как реакция (1) – гетерогенная, т.е. происходит на границе раздела фаз "твердое тело – жидкость", концентрация хрома в растворе может влиять на основные кинетические характеристики. Это связано со скоростью происходящих процессов – внешней транспортировки растворенных веществ через раствор, транспортировки через твердый продукт реакции и собственно химической реакции. При экспериментальном исследовании кинетики данного гетерогенного процесса важно установить, протекает ли он в кинетическом режиме или же в диффузионном. Чтобы это выяснить, необходимо располагать объективными критериями, которые позволили бы на основании экспериментальных данных судить о характере стадии, контролирующей скорость всего процесса. Наиболее надежным критерием может служить влияние условий перемешивания на его скорость. Так, повышение скорости процесса с ростом интенсивности перемешивания свидетельствует о том, что он протекает в диффузионной области. Напротив, независимость скорости от условий перемешивания указывает на кинетический режим процесса. Поэтому с целью исключения влияния внешней диффузии на скорость последнего использовали перемешивание с частотой 150 об/мин.

При определении псевдопорядка реакции (2) и константы ее скорости полученные данные были обработаны в координатах зависимостей: $\ln(C) = f(\tau)$, $1/C = f(\tau)$, $1/C^2 = f(\tau)$.

Эту методику обычно используют как для гомогенных реакций, так и гетерогенных, если поверхность твердой фазы и концентрация реагентов (кроме вещества, для которого определяется псевдопорядок реакции) не изменяется во времени. Для исследуемого процесса данные условия выполняются. Прямолинейные зависимости были получены в координатах $\ln(C) - (\tau)$ для всех изучаемых начальных значений концентраций. Результаты расчета, приведенные в табл. 2, свидетельствуют о первом порядке реакции (1).

Таблица 2. Значения константы скорости и коэффициентов корреляции

Концентрация хрома, моль/дм ³	$\ln(C)=f(\tau)$		$1/C=f(\tau)$		$1/C^2=f(\tau)$	
	K	R ²	K	R ²	K	R ²
0,01	0,078	0,984	17,88	0,979	667,9	0,921
0,025	0,071	0,981	4,471	0,973	667,9	0,901
0,03	0,079	0,983	4,47	0,964	6041	0,927

Скорость реакции образования осадка описывается кинетическим уравнением

$$\frac{dC_{Cr^{3+}}}{C_{Cr^{3+}}} = -k d\tau, \quad (3)$$

где k – константа скорости реакции; $C_{Cr^{3+}}$ – концентрация катионов хрома (III).

Аналогично были рассчитаны константы скорости реакции (1) при 30; 45; 60 и 75 °С (табл. 3).

Наряду с характером зависимости скорости процесса от условий перемешивания, значения температурного коэффициента скорости реакции и кажущейся энергии активации E являются широко применяемыми критериями для установления самой медленной стадии процесса. При этом исходят из того, что небольшие значения E (8 – 20 кДж/моль) указывают на протекание процесса в диффузионной области; E , составляющая 40 – 200 кДж/моль, свидетельствует о кинетическом режиме; промежуточным значениям E соответствует смешанная область. Поскольку скорость химической реакции растет с повышением температуры гораздо быстрее скорости диффузии, режим процесса из кинетического при низких температурах может превратиться в смешанный при более высоких температурах и, наконец, в диффузионный.

Количественное влияние температуры на скорость химической реакции выражается уравнением Аррениуса. Для определения $E_{ак}$ экспериментально измеряли скорость процесса при 15; 30; 60 и 75°С, строили график в координатах $\ln K - (1/T)$ и рассчитывали $E_{ак}$ (рис. 4).

Таблица 3. Зависимость константы скорости от температуры

T, °С	15	30	45	60	75
K, мин ⁻¹	0,071	0,091	0,105	0,132	0,151

В результате обработки зависимости $\ln(K) = f(1/T)$ определено значение энергии активации данной реакции, равное $E = 10450$ Дж/моль.

Температурный коэффициент, рассчитанный по уравнению Вант-Гоффа, для данной реакции равен $\gamma = 1,15$.

Величины энергии активации и температурного коэффициента дают возможность предположить, что реакция осаждения лимитируется транспортной стадией (внутренней диффузией) реагента в зону химического превращения.

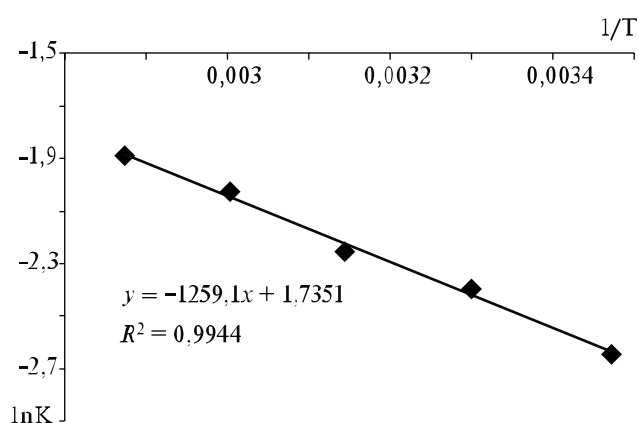


Рис. 4. Зависимость логарифма константы скорости реакции от обратной температуры.

Выводы. В качестве дешевого адсорбента предложен доменный шлак. Показана высокая степень очистки, достигаемая при его использовании, в широком диапазоне концентраций ионов хрома в исходном растворе. Рассмотрена предполагаемая схема взаимодействия шлака с концентрированными СВ. Установлена возможность химического взаимодействия и адсорбции. Изучена кинетика процесса. Определены основные кинетические характеристики химической реакции. Наличие внутренидиффузионного режима указывает на образование твердого продукта, образующего слой на поверхности шлака и замедляющего процесс диффузии между раствором и поверхностью шлака. Обоснована возможность эффективной очистки сточных вод, содержащих хром, доменным шлаком.

Резюме. Обґрунтована можливість очищення концентрованих стічних вод, що містять хром, доменним шлаком. Показана висока ефективність сорбенту. Встановлено, що висока міра очищення стічних вод забезпечується як хімічною взаємодією, так і адсорбцією. Визначені кінетичні характеристики основної реакції.

L.A. Frolova, A.A. Pivovarov, T.E. Butirina, E.G. Tsepich

**STUDYING THE PROCESS OF PURIFICATION
OF CHROMIUM-CONTAINING WASTEWATER SORBENT BASED
ON BLAST FURNACE SLAG**

Summary

It is proved the possibility of purification of concentrated chromium wastewater blast furnace slag. The high efficiency of the sorbent is shown. It has been established that a high degree of purification is ensured by the chemical interaction and adsorption. The kinetic characteristics of the main reaction are defined.

Список использованной литературы

- [1] *Бузаева М.В., Завальцева О.А., Давыдова О.А., Дубровина В.В., Климова Е.С.* // Журн. прикл. химии. – 2011. – № 4. – С. 692 – 694.
- [2] *Гошу Й.В., Царев Ю.В., Костров В.В.* // Там же. – 2009. – № 5. – С. 749 – 752.
- [3] *Губская Е.С.* // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 2005. – № 2. – С. 33 – 36.
- [4] *Куцкий В.Г.* // Там же. – 2001. – №3. – С. 46 – 48.
- [5] *Афонский С.С., Губская Е.С., Скрипник С.В.* // Там же. – 1998. – № 1. – С. 61 – 63.
- [6] *Радовенчик В., Иваненко Е., Коростятинец В.* // Там же. – 2001. – №1. – С. 36 – 38.
- [7] *Топкин Ю., Рода И., Анфиногенов Н., Прищеп Н.* // Химия и технология воды. – 1990. – 12. – №10. – С. 895 – 897.
- [8] *Леснов А.Е., Радушев А.В., Вершинина С.С.* // Там же. – 1996. – 18, №1. – С. 87 – 89.
- [9] *Радушев А.В., Чернова Г.В., Леснов А.Е.* // Там же. – 1992. – 14, №8. – С. 626 – 629.
- [10] *Окопная Н.Т., Мафтуляк А.Н., Юрасова В.А и др.* // Там же. – 1988. – 10, №3. – С. 262 – 263.
- [11] *Гончарук В.В., Пузырная Л.Н., Пишичко Г.Н. и др.* // Там же. – 1990. – 12, №10. – С. 895 – 897.
- [12] *Шовкоплас Е.В., Зайчук А.В., Белый Я.И.* // Вест. нац. техн. ун-та "ХПИ". – 2010. – №10. – С. 156 – 166.

- [13] Білий Я.И., Зайчук О.В., Шовкопляс Е.В. та ін. // Вопросы химии и хим. технологии. – 2009. – №3. – С. 173 – 177.
- [14] Лаврухина А.К., Юнина Л.В. Аналитическая химия хрома.– М.: Наука, 1979. – 221 с.
- [15] Кулик В.А., Салей А.А., Сигунов А.А. и др. // Вопросы химии и хим. технологии. – 2004. – №2. – С. 54 – 60.

Поступила в редакцию 10.01.2014 г.