

Міністерство освіти і науки України
Харківський національний автомобільно-дорожній університет

Факультет механічний
Кафедра метрології та безпеки життєдіяльності

ДИПЛОМНА РОБОТА
бакалавра

**МЕТОДИКА ВИМІРЮВАННЯ ПОКАЗНИКІВ АДСОРБЦІЇ ШЛАКОВИМ
СОРБЕНТОМ ПРИ ОЧИСТЦІ ВОД**

Завідувач кафедри д-р техн. наук, проф.

О. В. Полярус

Нормоконтролер канд. техн. наук, доцент

О. С. Букрєєва

Керівник, канд. техн. наук, доцент

І. В. Грайворонська

Студент гр. ММ-41-16

М. О. Олійник

Харків-2020

Харківський національний автомобільно-дорожній університет

(повне найменування вищого навчального закладу)

Факультет механічний

Кафедра метрології та безпеки життєдіяльності

Освітньо-кваліфікаційний рівень бакалавр

Напрямок підготовки 15 «Автоматизація та приладобудування»

Спеціальність 152 «Метрологія та інформаційно-вимірювальна техніка»

ЗАТВЕРДЖУЮ:

Зав. кафедрою метрології та БЖД
професор О. В. Полярус
« » 20 р.

З А В Д А Н Н Я
НА ДИПЛОМНУ РОБОТУ БАКАЛАВРА СТУДЕНТУ

Олійник Марії Олександрівні
(прізвище, ім'я, по батькові)

1. Тема роботи (проекту): Методика вимірювання показників адсорбції шлаковим сорбентом при очистці вод

керівник проекту (роботи) Грайворонська Інна Валеріївна, кандидат технічних наук
(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

затверджена наказом по університету від « » 20 р. №

2. Термін здачі студентом закінченого проекту (роботи) « 31 » травня 2020 р.

3. Вхідні дані до проекту (роботи) 1. Матеріал – металургійний шлак. 2. Характеристика матеріалу – величина адсорбції. 3. Обробка результатів – за допомогою програми MATLAB та її підсистеми Toolbox.

4. Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань, що належить розробити):

1. Вступ.

2. Дослідження складу кристалічної компоненти шлаків.

3. Дослідження поверхні шлакових частинок.

4. Дослідження сорбційних властивостей шлаків.

5. Розробка методики вимірювання показників адсорбції шлаковим сорбентом.

6. Висновки.

7. Перелік посилань.

5. Перелік графічного матеріалу (з точним зазначенням обов'язкових креслень):

1. Графічні зображення результатів експериментальних досліджень (трюхвимірні залежності).

6. Консультанти розділів проекту (роботи):

Розділ	Консультант	Підпис, дата	
		Завдання видав	Завдання прийняв

7. Дата видачі завдання « 05 » лютого 2020 р. _____

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

Пор. №	Найменування етапів дипломного проекту (роботи)	Термін виконання етапів проекту(роботи)	Примітка
1	Вивчення літератури	10.02.2020	
2	Вибір методів дослідження	20.02.2020	
3	Аналіз фізико-хімічних властивостей феросплавних шлаків	20.03.2020	
4	Обробка результатів експериментальних досліджень	10.04.2020	
5	Розробка методики вимірювання показників адсорбції шлаковим сорбентом	10.05.2020	
6	Формулювання висновків	20.05.2020	
7	Оформлення пояснювальної записки	25.05.2020	
8	Надання роботи керівнику	28.05.2020	
9	Надання роботи на рецензію	31.05.2020	

Студент

(підпис)

Олійник М. О.

(прізвище та ініціали)

Керівник проекту (роботи)

(підпис)

Грайворонська І. В.

(прізвище та ініціали)

РЕФЕРАТ

Дипломна робота: 51с., 23 рис., 15 табл., 1 додатки, 10 джерел.

ВИМІРЮВАННЯ, МАТЕМАТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ, МЕТАЛУРГІЙНІ ШЛАКИ, СОРБЕНТИ, СТІЧНІ ВОДИ

Мета роботи – створення методики обробки результатів вимірювання сорбційних характеристик феросплавних шлаків, що дозволяє кількісно описати процес адсорбції та прогнозувати перспективи використання шлаків в сорбційних технологіях.

Завдання дослідження: вимірювання показників адсорбції металургійних шлаків та розробка методики вимірювання показників адсорбції шлаковим сорбентом при очистці вод.

Розроблено методику вимірювання показників адсорбції шлаковим сорбентом на основі діюпсиду за допомогою математичного моделювання, що дозволяє кількісно описати процес адсорбції, прогнозувати перспективи використання шлаків в сорбційних технологіях і протікання сорбційної очистки промислових стічних вод в реальних умовах в широкому інтервалі параметрів процесу. Для математичного опису процесу адсорбції використовувався пакет прикладних програм MATLAB і його підсистеми Toolbox (пакет математичний) – набір спеціалізованих математичних функцій.

ЗМІСТ

Перелік умовних позначень	6
Вступ.....	7
1 Дослідження складу кристалічної компоненти шлаків.....	9
1.1 Зразки шлаку ТОВ ПФНК виробництва сплавів feni	9
1.2 Зразки шлаку ПАТ НЗФ виробництва сплавів fesimn.....	12
1.3 Зразки шлаку ВАТ «арселорміттал Кривий Ріг»	13
2 Дослідження поверхні шлакових частинок	15
2.1 Зразки шлаків ПФНК та НЗФ.....	15
2.2 Зразки шлаків ВАТ «арселорміттал Кривий Ріг»	16
2.3 Розрахунок масової частки кристалічного та аморфного стану у шлаці ПФНК виробництва feni	16
2.4 Морфологічні особливості поверхні шлаків	19
2.5 Радіоактивність металургійних шлаків.....	22
3 Дослідження сорбційних властивостей шлаків.....	24
3.1 Активація шлаку ПФНК виробництва сплавів feni	24
3.2 Активація шлаку НЗФ виробництва сплавів fesimn	28
3.3 Активація гранульованого шлаку ВАТ «арселорміттал Кривий Ріг»	29
3.4 Процеси вилуговування в рідку фазу компонентів шлаків та десорбції поглинутих сорбатів.....	30
4 Розробка методики вимірювання показників адсорбції шлаковим сорбентом	34
4.1 Вплив співвідношення «сорбат: шлак» і часу на адсорбцію МС.....	35
4.2 Вплив рН розчину сорбату і часу на протікання адсорбції МС.....	37
Висновки	40
Перелік посилань	41
Додаток А Ілюстративний матеріал до дипломної роботи.....	43

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

a - величина адсорбції

D - оптичні щільності

E - Ефективність сорбції

n - шлаковий сорбент

pH - розчину сорбата

τ - час адсорбції

ЕРМА - Електронно-зондовий мікроаналіз

КЧ - Конго червоний

МВ - метилвіолет

M_k - Модулів кислотності

M_o – Модуль основності

МС - метиленовий синій

НЗФ - Нікопольський завод феросплавів

НПС - Навколишнє природне середовище

ПР - природні радіонукліди

ПФНК - Побужського феронікелевого комбінату

ВСТУП

Вимірювання є одним з основних джерел кількісної інформації про досліджувані об'єкти самої різної природи. 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.

Сучасна екологічна ситуація в Україні характеризується високим антропогенним навантаженням на навколишнє природне середовище (НПС). У ряді регіонів склалася кризова ситуація, окрема її частина оголошена регіонами екологічного лиха, що призводить до погіршення умов безпеки життєдіяльності населення. Багато факторів сприяли цьому: хижацьке ставлення до природних ресурсів, недосконалість технологічних процесів, практична відсутність обладнання з очищення стічних вод, накопичення величезної кількості відходів, екологічна безграмотність представників виробництва. Проблеми безпеки життєдіяльності настільки численні і глибокі, що вирішити їх можна лише комплексно. Такий підхід економічний і екологічний [1, 2]. Він характеризується двома аспектами: поліпшенням екологічної ситуації в районах накопичення металургійних шлаків і забезпеченням екологічної безпеки у зв'язку зі зменшенням обсягів стоків при використанні металургійних шлаків в технологіях очистки.

Особливого значення набуває використання цінних компонентів, що входять до складу металургійних шлаків [3]. На сучасному технологічному рівні ресурсу

цінність представляють близько 120-150 млн. т відходів, які щорічно утворюються, що є значним резервом і може створити основу при заміні компонентів критичного імпорту України. Ці відходи утворюють техногенні родовища, придатні за низкою оцінок для промислового освоєння. Для виявлення ресурсної цінності шлакових відходів необхідно вивчення основних властивостей екологічно небезпечних відвалів підприємств [4].

Інтенсивний розвиток промисловості призводить до значного зростання кількості стічних вод. Скидання їх у водойми обумовлює забруднення останніх, зменшення ресурсів чистої прісної води, погіршення стану НПС та безпеки життєдіяльності населення. В Україні на державному рівні неодноразово приймалися рішення щодо підвищення ефективності заходів з охорони природи і раціонального використання водних ресурсів. Для їх впровадження в життя є важливою розробка замкнутих циклів водоспоживання, що забезпечують повернення очищених вод в технологічний процес.

Економічна доцільність сорбційної очистки підвищується при використанні в якості сорбентів дешевих матеріалів, відходів, серед яких виділяються шлаки різних виробництв.

Впровадження маловідходних технологій стимулює реалізацію заходів з охорони навколишнього середовища: виявлення ресурсної цінності та корисних властивостей металургійних шлаків (ТОВ Побужського феронікелевого комбінату (ПФНК), ПАТ Нікопольського заводу феросплавів (НЗФ) та ВАТ «АрселорМіттал Кривий Ріг»), обґрунтування доцільності їх утилізації в якості технічних матеріалів та сорбентів при очистці промислових стічних вод.

1 ДОСЛІДЖЕННЯ СКЛАДУ КРИСТАЛІЧНОЇ КОМПОНЕНТИ ШЛАКІВ

Склад кристалічної частини шлаків визначений за допомогою рентгенофазового аналізу [5], проведеного на порошковому дифрактометрі Siemens D500 в мідному випромінюванні з графітовим монохроматором для зразків шлаку ПФНК і ВАТ «АрселорМіттал Кривий Ріг»; з нікелевим фільтром – для зразків шлаків ПАТ НЗФ. Використано приблизно по $0,5 \text{ см}^3$ кожного зразка. Цю кількість ретельно розтирали і перемішували в алундовій ступці протягом 20 хв., після чого отриманий порошок поміщали в скляну кювету з робочим об'ємом $2 \text{ см}^3 \times 1 \text{ см}^3 \times 0,1 \text{ см}^3$ для реєстрації дифрактограм. Повнопрофільні дифрактограми виміряні в інтервалі кутів $10^\circ < 2\theta^\circ < (100^\circ - 130^\circ)$ з кроком $0,02^\circ$ і часом накопичення 30 с. Для обліку інструментальної функції профілю використана рентгенограма гексаборид лантану, отримана в ідентичних умовах, що необхідно для розрахунку мікроструктурних характеристик уточнюваних фаз: середнього розміру кристалітів та наявності мікродеформацій. Первинний пошук фаз виконаний по картотеці PDF-1, після чого був виконаний розрахунок рентгенограм за методом Рітвельда з використанням програми FullProf.

Попереднє подрібнення шлаків до гранулометричних фракцій: менше 2,5 мм; від 10 мм до 20 мм, більше 20 мм проведено за допомогою комплексного дроблення і подрібнення із застосуванням декількох видів дробарок: руйнуванням шлакового каменю в шоковій (конусній) дробарці і подрібненням у валковій дробарці.

1.1 Зразки шлаку ТОВ ПФНК виробництва сплавів FeNi

Згідно з результатами рентгенофазового аналізу рентгенограми подрібненого ($< 2,5 \text{ мм}$) та не подрібненого ($> 20 \text{ мм}$) шлаку ПФНК подібні. Пошук за картотекою показав, що спостерігається відповідність обох рентгенограм з декількома стандартами – 38 - 466 $\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al})(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_6$ (Diopside aluminian), 11 - 654 $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$ (Diopside), 41 - 1370 $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ (діопсид, збагачений кальцієм)

та ін. Зазначені картки відповідають представникам широкого класу мінералів, так званих клінопіроксенів, які є силікатами або алюмосилікатами.

Структура діопсиду показана на рис. 1.1 Силікатні тетраедри об'єднуються в трійки, в яких ребро одного тетраедра пов'язане з вершинами двох сусідніх тетраедрів. Трійки тетраедрів розташовуються в проміжках між шарами, що складаються з магнієвих октаедрів (темніші) і перекручених кальцієвих восьмивершинників (світлі).

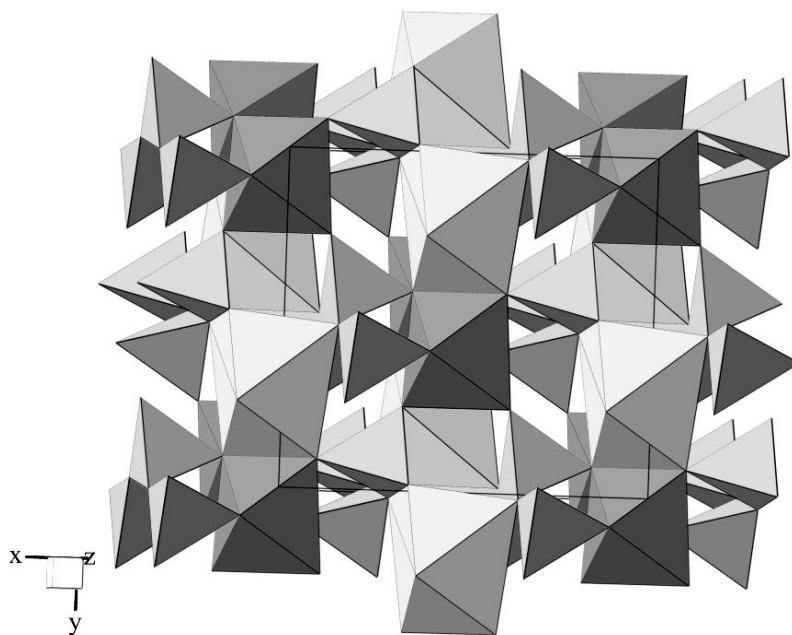


Рисунок 1.1 - Структура діопсиду

Шарувата структура діопсиду може сприяти до прояву їм сорбційних властивостей.

Рентгенофазовий аналіз показав, що зразки шлаку, сухий та витриманий у воді протягом 1 місяця, подібні один одному та містять одну чи декілька фаз із структурою діопсиду $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6 \times \text{CaO} \times \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$. У витриманому у воді зразку шлаку розрахунком за методом Рітвельда знайдено незначні кількості кварцу SiO_2 , маргариту, альбіту, ілліту. Масовий вміст діопсидної фази складає 92,4 %, кварцу – 3,1 %, маргариту – 1,8 %, ілліту – 0,9 %, альбіту – 1,9 %. (сума >100%).

Виражений хвилястий характер фону на обох дифрактограмах дозволяє припустити, що в зразках міститься аморфна фаза.

Наявність кварцу і альбіту обумовлено тим, що при тривалому витримуванні у воді зразка при недостатньому його подрібненні відбувається, в основному, не хімічна взаємодія з водою, а вимивання поверхневих дисперсних складових у розчин. На відміну від цього, маргарит та ілліт можуть утворюватися при тривалому впливі води на зразок.

Визначення мінералогічного складу шлаку дозволяє класифікувати його за кислотно-основними властивостями за допомогою модулів кислотності (M_k) і основності (M_o), які, відповідно, дорівнюють відношенню сум кислих і основних оксидів і навпаки:

$$M_k = \frac{\text{SiO}_2 + \text{P}_2\text{O}_5 + \text{TiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3}{\text{CaO} + \text{MgO} + \text{FeO} + \text{MnO}}; \quad M_o = \frac{\text{CaO} + \text{MgO} + \text{FeO} + \text{MnO}}{\text{SiO}_2 + \text{P}_2\text{O}_5 + \text{TiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3}. \quad (1.1)$$

Основний мінерал шлаку діопсид складу $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$ дозволяє розрахувати хімічний склад шлаку та показники його кислотно-основних властивостей. Результати розрахунку наведено у таблиці 1.1.

Оксидний склад шлаку ПФНК виробництва сплавів феронікелю у відповідності з хімічною формулою основного мінералу, модулі кислотності та основності.

Таблиця 1.1 - Результати розрахунку

Масова доля оксидів, %			M_k	M_o
CaO	MgO	SiO ₂		
26	18	56	1,27	0,79

Оксидний склад шлаку дозволяє більш точно розрахувати його кислотно-основні властивості (таблиця 1.2). Амфотерний оксид Al_2O_3 в кислих шлаках проявляє себе як основний, що і враховувалося при розрахунках. Точний розрахунок M_k і M_o дозволяє віднести шлак до кислих.

Таблиця 1.2 - Оксидний склад шлаку ПФНК виробництва сплавів феронікелю, модулі кислотності та основності

Масова доля оксидів, %									M_k	M_o
CaO	MgO	SiO ₂	FeO	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	MnO	TiO ₂	інші	1,38	0,72
12,5	9,0	50,0	14,0	7,0	1,5	0,9	0,4	4,7		

Кристалічні фази в кислих шлаках добре кристалізуються, проте аморфна фаза може складати 50 % обсягу, що пов'язано з первісної кислотністю розплаву.

1.2 Зразки шлаку ПАТ НЗФ виробництва сплавів FeSiMn

Пошук по картотеці PDF-1 показав відповідність фаз шлаку НЗФ виробництва сплавів FeSiMn з декількома стандартами для діопсиду. Крім того, зареєстровано наявність фази з відмінною від діопсиду структурою – титаніт. Знайдено, що зразок містить 86 % діопсиду і 13,7 % титаніту. Структура титаніту наведена на рис. 1.2.

Таким чином, зразки шлаків ПФНК (виробництва сплавів FeNi) і НЗФ (виробництво FeSiMn) містять одну або декілька фаз зі структурою діопсид і титаніт.

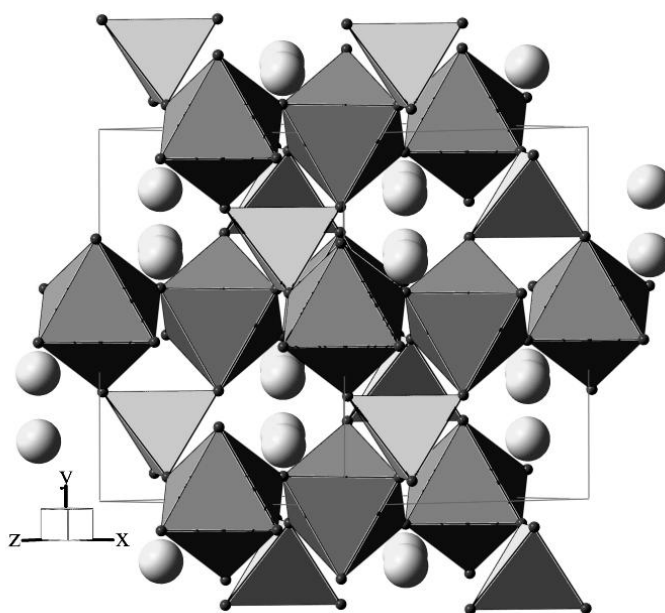


Рисунок 1.2 - Структура титаніту

1.3 Зразки шлаку ВАТ «АрселорМіттал Кривий Ріг»

На металургійних підприємствах одночасно утворюються як відвальні, так і гранульовані шлаки. Тому становить інтерес порівняти їх за хімічним складом і властивостями, що було зроблено на прикладі доменних шлаків ВАТ «АрселорМіттал Кривий Ріг». Результати дослідження наведено у таблиці 1.3.

Таблиця 1.3 - Результати рентгенофазового аналізу гранульованого і відвального доменного шлаку ВАТ «АрселорМіттал Кривий Ріг»

Фаза	Масова доля мінералів (%) в гранулометричних фракціях, мм				
	Гранульований шлак				Відвальний шлак середня проба
	< 0,63	1,25-2,5	>10, колір		
			білий	сірий	
Кварц SiO ₂	8,6(3)	7,7(3)	—	—	—
Галіт NaCl	58(2)	82(2)	—	—	—
Альбіт NaAlSi ₃ O ₈	14(2)	0,97(4)	—	—	—
Кальцит CaCO ₃	9,3(9)	9,3(1,7)	5,3(2)	33,2(5)	—
Мусковіт K _{0,94} Na _{0,06} Al _{1,83} Fe _{0,17} Mg _{0,03} (Al _{0,91} Si _{3,09} O ₁₀)(OH) _{1,65} O _{0,12} F _{0,23}	9,8(6)	—	—	—	—
Геленіт Ca ₂ Al(Al,Si) ₂ O ₇	—	—	55,9(6)	24,5(5)	—
Окерманіт Ca ₂ MgSi ₂ O ₇	—	—	9,5(3)	5,5(3)	10,0(5)
Мікроклін KAlSi ₃ O ₈	—	—	—	6,5(4)	2,5(7)/400
Ранкініт Ca ₃ Si ₂ O ₇	—	—	28,9(3)	4,8(4)	16(1)/102
Псевдоволластоніт CaSiO ₃	—	—	—	4,3(4)	—
Ольдгаміт CaS	—	—	0,48(6)	15,1(2)	—
Мервініт Ca ₃ MgSi ₂ O ₈	—	—	—	6,1(2)	—
Бредігіт Ca ₁₄ Mg ₂ (SiO ₄) ₈	—	—	—	—	1,6(3)
Сребродольскіт Ca ₂ Fe ₂ O ₅	—	—	—	—	29,8(9)/141
Якобсіт MnFe ₂ O ₄	—	—	—	—	8,5(3)/418
Ларніт β-Ca ₂ SiO ₄	—	—	—	—	32(1)/90

Шлаки не є хімічно інертними, що, мабуть, обумовлено наявністю в них сульфїду кальцію і кальциту. Можна припустити, що ці компоненти реагують як з водою атмосферних опадів, так і між собою, створюючи в масі шлаку хімічно агресивне середовище, при дії якої на інші компоненти шлаку утворюються нові

некристалічні компоненти. Останні можуть поступово вимиватися водою з основної маси шлаку. Порівняльний аналіз мінералогічного складу частинок білого і сірого кольору фракції шлаку > 10 мм показав, що в частинках білого кольору відсутній мікроклін, нижче вміст кальциту і ольдгаміту, вище сумарний масовий внесок алюмосилікатів кальцію і магнію: 94,3 % проти 45,2 %. Це послужило основним критерієм вибору частинок білого кольору фракції > 10 мм в якості об'єкта дослідження сорбційних властивостей.

Відвальний доменний шлак ВАТ «АрселорМіттал» суттєво відрізняється по мінералогічному складу від гранульованого шлаку. Спільними мінералами для двох видів шлаку є окерманіт, ранкініт і мікроклін. Мінерали, характерні тільки для відвального доменного шлаку: бредігіт, ларніт, якобсіт і сребродольськіт, причому масова частка останнього суттєва і становить 29,8 %. За сумарним вкладом алюмосилікатів кальцію і магнію 59,6 % відвальний шлак може розглядатися як перспективний сорбент.

2 ДОСЛІДЖЕННЯ ПОВЕРХНІ ШЛАКОВИХ ЧАСТИНОК

Хімічний елементний склад шлаків визначений за допомогою методу електронно-зондового мікроаналізу [6] (EPMA) на скануючому електронному мікроскопі JSM-6390 LV з системою мікрорентгенівського аналізу INCA. Локальність аналізу по глибині близько 5 мкм. Використаний метод розрахунку – ZAF-корекція. Відхилення у визначенні масових часток елементів становили від 1,5% до 8,5 %.

2.1 Зразки шлаків ПФНК та НЗФ.

Елементний склад гранулометричних фракцій ПФНК практично ідентичний один одному і складу шлаку НЗФ наведено у таблиці 2.1.

Таблиця 2.1 - Елементний склад зразків шлаку виробництва ПФНК та НЗФ

Хімічний елемент	Масова доля елементу, %		
	Шлак ПФНК, фракція		Шлак НЗФ, фракція
	>20 мм	<2,5 мм	<2,5 мм
O	63,94	52,60	49,98
Na	0,57	0,00	0,66
Mg	3,50	3,15	4,10
Al	4,44	8,95	3,38
Si	17,28	18,01	18,72
S	0,07	0,10	0,31
Cl	0,06	—	—
K	0,18	0,24	1,54
Ca	6,38	8,76	10,10
Ti	0,11	0,15	0,21
Cr	0,23	0,65	-
Mn	0,19	0,40	9,10
Fe	3,05	7,00	—
F	—	—	1,89
P	—	—	—
Sr	—	—	—

2.2 Зразки шлаків ВАТ «АрселорМіттал Кривий Ріг»

Хімічний елементний склад зразків шлаку наведено в таблиці 2.2 Порівняння елементного складу гранульованого (фракція > 10 мм) і відвального доменного шлаків показує їх незначну відмінність, а саме: у відвальному шлаці менша масова частка Ca, проте присутні Fe і Mn. Гранульований шлак може від 40% до 95 % затвердівати у скло. Аморфний стан є для нього переважаючим.

Таблиця 2.2 - Результати електронно-зондового мікроаналізу зразків гранульованого і відвального доменного шлаку ВАТ «АрселорМіттал Кривий Ріг»

Елемент	Масова доля елементу (%) в гранулометричній фракції доменного шлаку, мм				
	гранульованого				відвального
	<0,63	1,25-2,5	>10, колір		середня проба
			білий	сірий	
Si	12,53	15,596	5,964	12,165	7,37
Ca	14,683	15,535	57,770	43,834	35,42
Al	2,051	2,289	0,731	2,385	1,01
Fe	–	–	–	–	15,38
S	0,415	0,526	0,607	0,774	0,80
Mg	2,037	3,016	1,939	3,272	1,83
K	1,632	1,573	0,251	0,650	0,28
Na	7,764	6,116	–	–	–
Cl	20,779	13,950	–	–	–
Mn	5,795	5,439	–	–	5,34
Ti	–	–	–	–	0,19
O	32,790	35,959	32,742	36,924	33,10

Поглиняльна здатність шлаків як сорбентів визначається хімічним складом і, в першу чергу, присутністю склофази.

2.3 Розрахунок масової частки кристалічного та аморфного стану у шлаці ПФНК виробництва FeNi

Високотемпературний процес плавлення сплавів і кристалічний стан речовини не сприяють до прояву шлаком хімічної та сорбційної активності. Однак шлак

ПФНК характеризується певними сорбційними властивостями, прояв яких пов'язаний з шаруватою структурою мінералу діопсиду і присутністю аморфного стану речовини. Останнє підтверджується вираженням хвилястим фоном на рентгенівських дифрактограмах. Сорбційне поглинання шлаком ПФНК молекул органічних барвників, ймовірно, пов'язано з поверхневою сорбцією сорбційно-активною аморфною речовиною. Проникнення великих органічних молекул в міжшаровий простір мінералу є менш імовірним. Для підтвердження механізму сорбції за рахунок поверхневого поглинання сорбату аморфною речовиною шлаку проведено розрахунок вмісту аморфного стану в шлаці. Розрахунок масової частки вкладу кристалічного (a) і аморфного стану ($1 - a$) у фракції шлаку $< 2,5$ мм проводився за рівнянням:

$$ax_1 + (1 - a)x_2 = x_3, \quad (2.1)$$

де x_1 , x_2 , x_3 – відповідно масова доля (%) SiO_2 в кристалічному, аморфному станах та загальний вміст SiO_2 згідно елементному аналізу (таблиця 2.4) у фракції шлаку $< 2,5$ мм.

x_1 – визначається за даними рентгенофазового аналізу (таблиця 2.3);

x_2 – за даними петрографічного аналізу (таблиця 2.4);

x_3 – за даними мікрорентгенівського аналізу (таблиця 2.5).

Таблиця 2.3 – Масові долі оксидів елементів згідно результатам рентгенофазового аналізу зразків шлаку ПФНК оброблених водою

№	Мінерал	Масова доля мінералу, %	Масова доля оксидів, %			
			CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃
1	Діопсид $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$	92,4	24,0	17,56	51,74	–
2	Кварц SiO_2	3,1	–	–	3,1	–
3	Маргарит	1,8	–	–	–	–
4	Ілліт $0,5\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$	0,9	–	–	0,27	0,46

Продовження таблиці 2.3

5	Альбіт $0,5\text{Na}_2\text{O} \cdot 0,5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$	1,9	–	–	1,31	0,36
6	Сумарний вміст оксидів за всіма мінералами	–	24,0	17,56	56,42	0,82

Таблиця 2.4 - Масова доля SiO_2 згідно результатам петрографічного аналізу

Фаза	Масова доля, %	Масова доля SiO_2 , %
$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ склофаза	40-50 %	19,6-24,5 (середнє 22,0)

Таблиця 2.5 - Масові долі оксидів елементів згідно елементному аналізу фракції шлаку < 2,5 мм

Оксид	Масова доля оксиду, %
CaO	12,33
MgO	5,25
SiO_2	38,22
Fe_2O_3	10,0
Al_2O_3	16,87

Розрахунок середнього вмісту кристалічного і аморфного стану:

$$0,5642a + 0,22(1 - a) = 0,3822;$$

$$0,3442a = 0,1622; a = 0,47; (1 - a) = 0,53.$$

Крайні значення:

$$a) 0,5642a + 0,196(1 - a) = 0,3822;$$

$$0,3682a = 0,1862; a = 0,506; (1 - a) = 0,494;$$

$$б) 0,5642a + 0,245(1 - a) = 0,3822;$$

$$0,3192a = 0,1372;$$

$$a = 0,429; (1 - a) = 0,571.$$

Вміст кристалічного і аморфного станів діопсидового шлаку:

кристалічний 42,9-50,6% (середнє 47%);

аморфний 49,4-57% (середнє 53%).

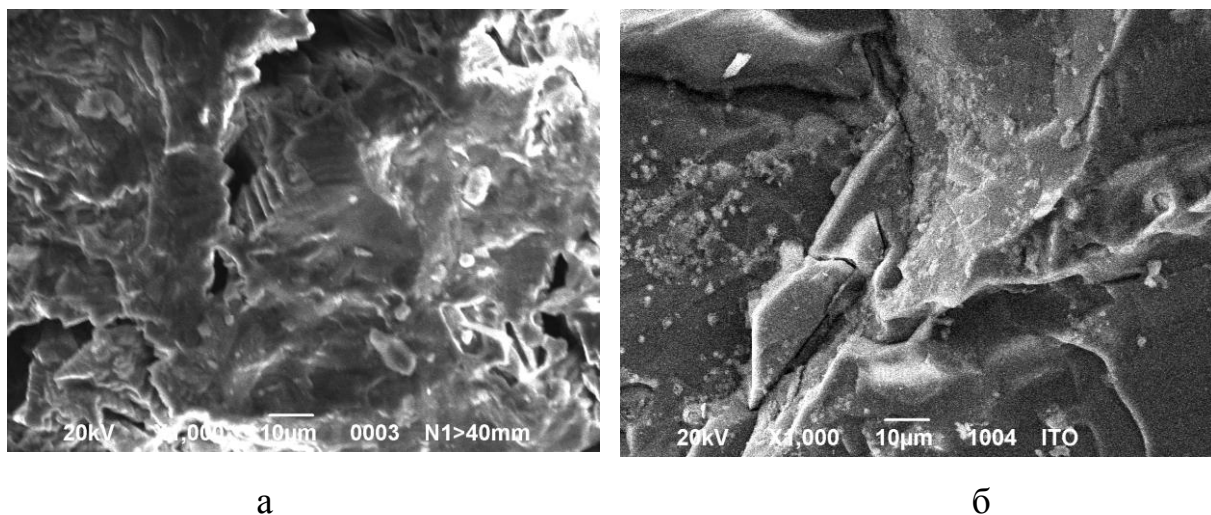
Таким чином, шлак наполовину складається з діопсиду в аморфному стані, що повністю підтверджує механізм сорбції за рахунок поглинання сорбційно-активною поверхнею шлаку органічних барвників.

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: $S = 4000 \text{ см}^2/\text{г}$.

2.4 Морфологічні особливості поверхні шлаків

Вивчені на скануючому електронному мікроскопі JSM-6390 LV [6]. Збільшення поверхні зразків знаходилося в межах 55-20000.

За допомогою растрової електронної мікроскопії показано присутність склофази і рідких пор на поверхні зразків шлаків ПФНК і шлаку НЗФ (рис. 2.1). Це так звана структуроутворююча пористість, для якої розмір пор порівняно з розмірами мінеральних індивідів від 3 мкм до 25 мкм.

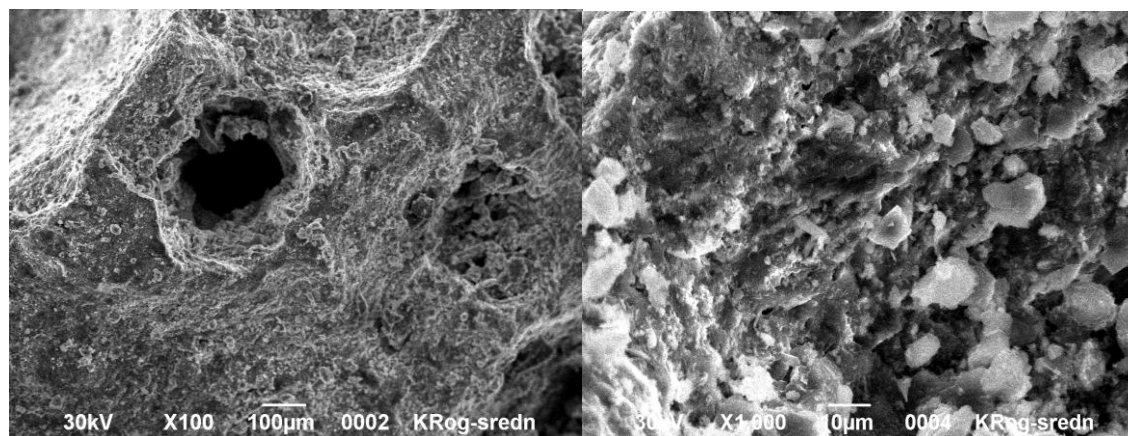


а – фракції шлаку >20 мм ПФНК; б – шлаку НЗФ виробництва FeSiMn. Збільшення 1000

Рисунок 2.1 - Мікрофотографії поверхні частинок (збільшення 1000)

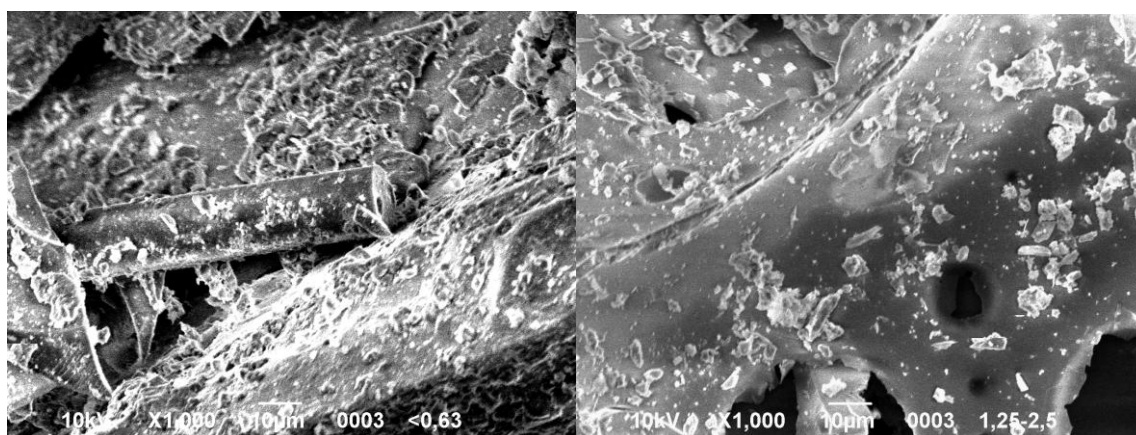
Морфологія поверхні доменних шлаків ВАТ «АрселорМіттал Кривий Ріг» змінюється в залежності від способу його охолодження, що підтверджується мікрофотографіями, представленими на рис. 2.2 Поверхня відвального шлаку (рис. 2.2 а, б) в порівнянні з гранульованим (рис. 2.2 в-е) більш розпушена з великою кількістю осколкового матеріалу.

З позицій вибору ефективного сорбенту за характеристиками поверхневого шару всі вивчені шлаки є хорошими адсорбентами, що володіють численними мікроскопічними виступами і поглибленнями.



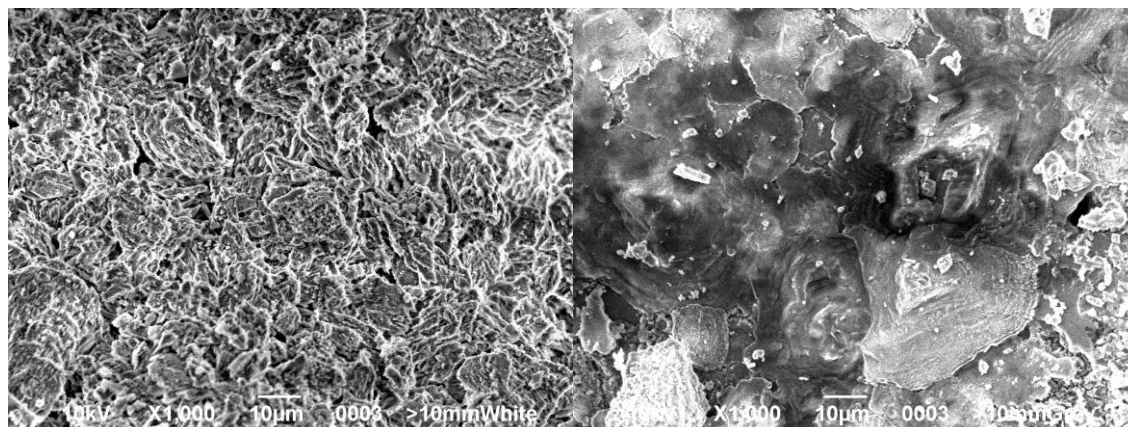
а

б



в

г



д

е

а, б – відвального, середня проба при збільшеннях а – $\times 100$; б – $\times 1000$;
 (в-е) – гранульованого різних фракцій $\times 1000$: в – $<0,63$ мм; г – $(1,25-2,5)$ мм; д – >10 мм білого
 кольору; е – >10 мм сірого кольору

Рисунок 2.2 - Мікрофотографії поверхні частинок доменного шлаку ВАТ
 «АрселорМіттал Кривий Ріг»

На мікрофотографіях видно структуроутворюючу пористість.

2.5 Радіоактивність металургійних шлаків

Одним з факторів небезпеки, який необхідно попередньо вивчити, є радіоактивність матеріалу, так як шлаки концентрують у собі природні радіонукліди (ПР). Радіаційні характеристики шлаків дуже важливі при їх використанні як технічних матеріалів. Величина питомої радіоактивності матеріалу визначається як природою вихідної сировини, так і сорбцією сполуками шлаків ПР. Сорбційна здатність мінералів шлаків по відношенню до ПР залежить від їх хімічного складу, кислотності, морфології поверхні і розмірів кристалітів. Радіоактивність шлаків необхідно враховувати при їх використанні в якості сорбентів.

Питомі активності ПР шлаків визначені гамма-спектрометричним методом за допомогою сцинтиляційного гамма-спектрометра СЕГ-001 «АКП-С», діапазон вимірюваних енергій, гамма-випромінювання якого становить від 50 кеВ до 3000 кеВ. Досліджувана проба встановлювалась у вимірювальну судину Марінеллі об'ємом 1 дм³. Час вимірювання активності ПР в середньому становив 2 години. Межа основної похибки вимірювання активності для геометрії «Марінеллі» (P = 0,95) не більше 25 %. Для обробки результатів вимірювань використовувалося програмне забезпечення Akwin. За результатами гама-спектрометричного дослідження розраховані величини питомих ефективних активностей шлаків $C_{\text{еф.}}$ за формулою:

$$C_{\text{еф.}} = C_{\text{Ra}} + 1,31C_{\text{Th}} + 0,085C_{\text{K}}, \text{ Бк/кг.} \quad (2.2)$$

Результати гама-спектрометричного аналізу і розрахунку $C_{\text{еф.}}$ шлаків наведено у таблиці 2.6 та у таблиці 2.7.

Таблиця 2.6 - Результати гама-спектрометричного аналізу шлаків

Фракції шлаку виробництва сплаву	C_i , Бк/кг			$C_{\text{сум.}}$, Бк/кг	$C_{\text{еф.}}$, Бк/кг
	^{40}K	^{226}Ra	^{232}Th		
ПФНК					
FeNi	112,0	63,0	36,3	211,0	$120,0 \pm 12,5$
НЗФ					
FeSiMn	670	169	32,3	871,0	$268 \pm 26,2$

До складу досліджуваних шлаків входять ПР: ^{226}Ra , ^{232}Th та ^{40}K . Основний внесок у величину $C_{\text{еф.}}$, практично у всіх випадках, вносить радіонуклід ^{226}Ra , потім – ^{232}Th .

Таблиця 2.7 - Результати гама-спектрометричного аналізу фракцій доменних шлаків ВАТ «АрселорМіттал Кривий Ріг»

Гранулометрична фракція, мм	$C_{\text{еф.}}$, Бк/кг	C_i , Бк/кг (% $C_{\text{сум.}}$)		
		^{40}K	^{226}Ra	^{232}Th
Відвальний доменний шлак				
Середня проба	$16,5 \pm 4$	-	12,8 (82,0)	2,8 (18,0)
Гранульований доменний шлак				
Середня проба	127 ± 15	116 (51,4)	85,1 (37,7)	24,5 (10,9)
>10 мм	117 ± 17	209 (69,5)	67,1 (22,4)	24,3 (8,1)
>10 мм, колір сірий	140 ± 19	354 (77,9)	71,3 (15,7)	29,2 (6,4)
>10 мм, колір білий	$91,4 \pm 13$	95,4 (55,3)	57,8 (33,5)	19,4 (11,3)
Від 5 до 10 мм	119 ± 18	244 (72,9)	65,4 (19,6)	25,1 (7,5)
Від 2,5 до 5 мм	131 ± 18	269 (72,8)	74,6 (20,2)	25,7 (7,0)
Від 1,25 до 2,5 мм	153 ± 19	369 (76,5)	87,7 (18,2)	25,5 (5,3)
Від 0,63 до 1,25 мм	157 ± 19	368 (75,9)	88,6 (18,3)	28,3 (5,8)
<0,63 мм	161 ± 19	391 (76,7)	90,6 (17,8)	28,3 (5,6)

Величина $C_{\text{еф.}}$ для всіх шлаків не перевищує 370 Бк/кг, що відповідає I класу радіаційної безпеки, тобто, згідно з радіаційними характеристиками, досліджені шлаки можуть використовуватися в якості технічних матеріалів: будівельних матеріалів і сорбентів.

З ДОСЛІДЖЕННЯ СОРБЦІЙНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ШЛАКІВ

Сорбційні властивості шлаків визначали в статичних та динамічних умовах по зміні концентрацій поглинаючих речовин (сорбатів) в розчині.

Сорбція шлаками органічних речовин вивчена спектрофотометричним методом за допомогою SPEKOL 11 щодо дистильованої води при довжині хвилі $\lambda = 620$ нм і 500 нм для різних сорбатів залежно від забарвлення розчину. В якості сорбатів використані: метиленовий синій (МС), Конго червоний (КЧ), метилфіолет (МВ). При довжині хвилі $\lambda = 620$ нм вимірювали оптичні щільності (D) розчинів МС (синє забарвлення), МВ (фіолетове забарвлення). При довжині хвилі $\lambda = 500$ нм вимірювали D розчинів КЧ (червоне забарвлення). Концентрації органічних сполук визначали за попередньо побудованими калібрувальними кривими залежності D розчинів від їх концентрації. Межа основної похибки становить 5 %. Величину адсорбції шлаку (a) розраховували за формулою:

$$a = \frac{(C_1 - C_2) \cdot V}{m}, \text{ мг / г}, \quad (3.1.)$$

де C_1 та C_2 – відповідно концентрації сорбату до та після сорбції, мг/дм³;

V – об'єм розчину, дм³;

m – маса сорбенту, г.

Концентрації катіонів та аніонів у водній фазі визначали методом капілярного електрофорезу, заснованого на поділі компонентів складної суміші в кварцовому капілярі під дією електричного поля. Використовувався прилад «Капель-104Т».

3.1 Активація шлаку ПФНК виробництва сплавів FeNi

Шлак попередньо готували до сорбції витримкою протягом доби у воді, розчинах кислот або лугу NaOH при варіюванні температури. Сорбцію проводили в

статичних умовах. Співвідношення «шлак: розчин МС» = 5 г : 100 см³ ($C_{\text{МС}} = 0,01$ г/дм³). Час сорбції 3 доби цілком достатній для встановлення обмінної рівноваги при поглинанні органічної речовини сорбентом неорганічної природи. Результати експерименту наведені у таблиці 3.1.

Таблиця 3.1 - Зміна величини адсорбції МС шлаком ПФНК при його кислотній та лужній активації. Початкова концентрація МС $C=0,01$ г/дм³

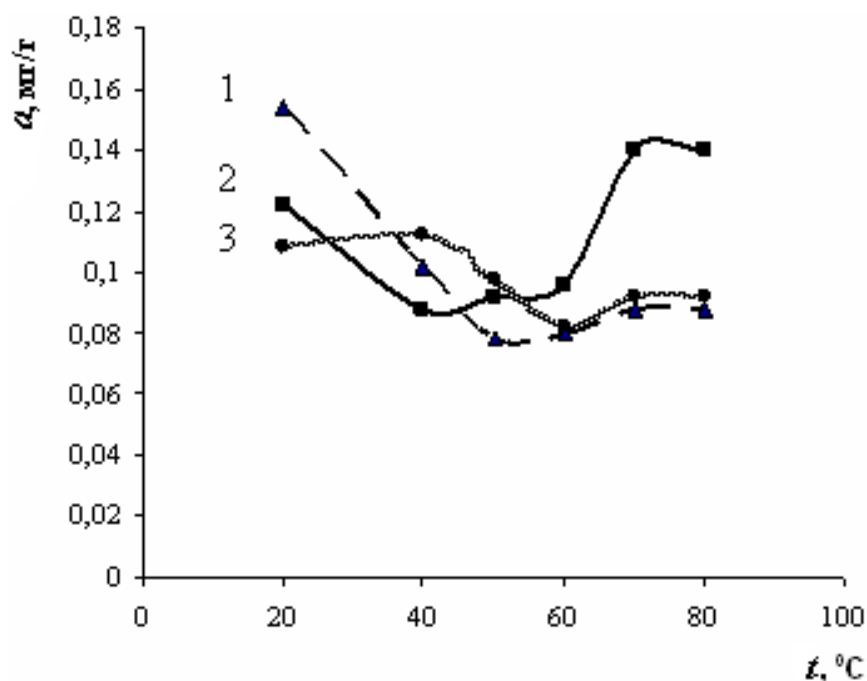
Попередня активація в розчині	t °C	Масова концентрація МС після сорбції, г/дм ³	Ефективність вилучення МС з розчину, %	Адсорбція шлаку, мг/г
1 М HCl	20	0,0028	72	0,144
1 М HNO ₃	20	0,0028	72	0,144
0,5 М H₂SO₄	20	0,0023	77	0,154
0,25 М H ₂ SO ₄	20	0,0031	69	0,138
0,125 М H ₂ SO ₄	20	0,0032	68	0,136
0,05 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

Кислотна активація шлаку як адсорбенту МС більш ефективна, ніж лужна або обробка водою. Для досліджених кислот найвища α й ефективність вилучення МС з розчину досягаються при попередній активації в 0,5 М розчині сірчаної кислоти. Концентрація кислоти 0,5 М є найбільш ефективною, оскільки її підвищення, мабуть, викликає зайву витрату реактиву, а зменшення знижує ємність шлаку.

Вивчено залежність ефективності активації шлаку від температури. При активації водою α й ефективність вилучення МС з рідкої фази змінюються незначно.

Максимум ефективності активації досягається при 40°C, проте a при цьому підвищується лише на 3,7 % в порівнянні з a при 20°C. Обробка парою тривалістю 1 година дає величину $a = 0,11$ мг/г близьку до такої при 20°C. Крім того, структура шлаку змінюється до пилоподібної. Даний фактор не сприяє використанню шлаку як адсорбенту в питне водопостачання.

При активації в розчині кислоти мінімум a шлаку по МС спостерігається в температурному інтервалі від 50°C до 60°C. Підвищення температури до 70-80°C призводить до незначного збільшення a . Найвище значення a спостерігається при 20°C (рис. 3.1).



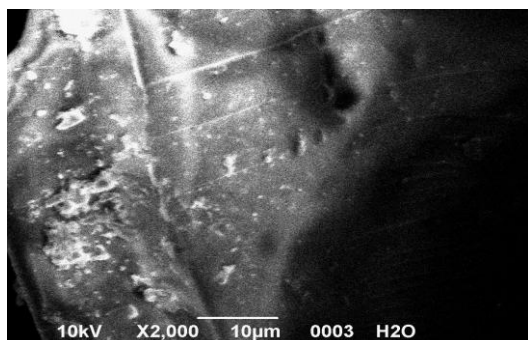
1 – в розчині 0,5 М H₂SO₄; 2 – в розчині 1 М NaOH; 3 – у воді

Рисунок 3.1 Зміна величини адсорбції МС шлаком ПФНК при його активації при різних температурах

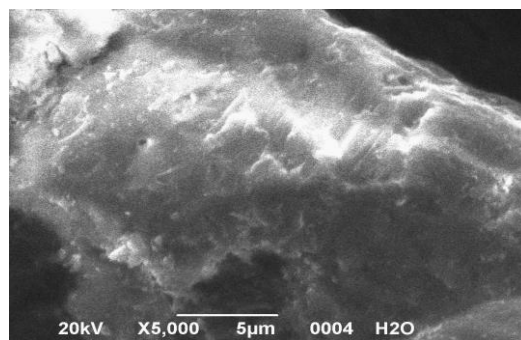
Для розчину лугу мінімум a спостерігається в температурному інтервалі від 40 °C до 50°C, максимальне значення a – при від 70 °C до 80°C (рис. 3.1). Причому величина даного максимуму 0,14 мг/г нижче, ніж для кислотної активації при 20 °C – 0,154 мг/г, на 7 % знижується ефективність вилучення МС з

розчину. Таким чином, найбільш доцільна хімічна кислотна активація шлаку при температурі 20°C.

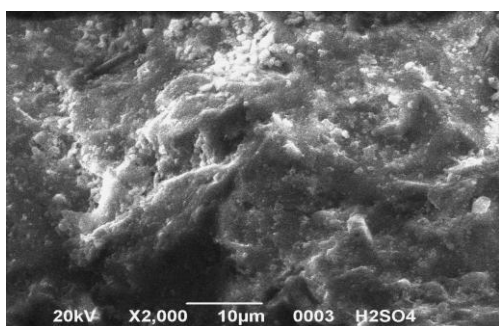
Мікроскопічні дослідження показали зміну поверхні шлаку при активації в розчинах кислоти і луги (рис. 3.2).



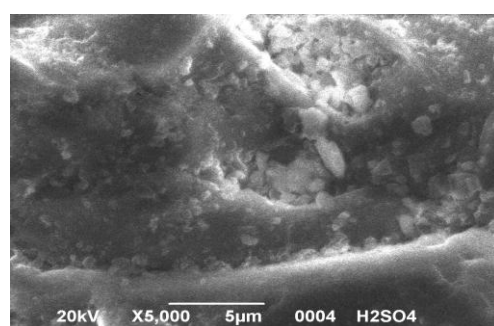
а



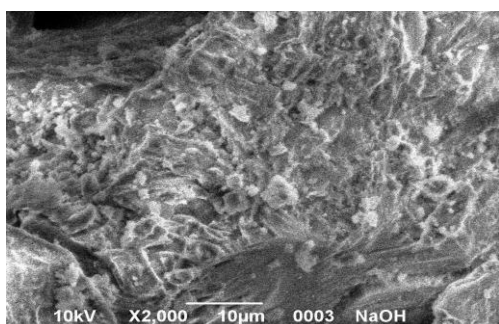
б



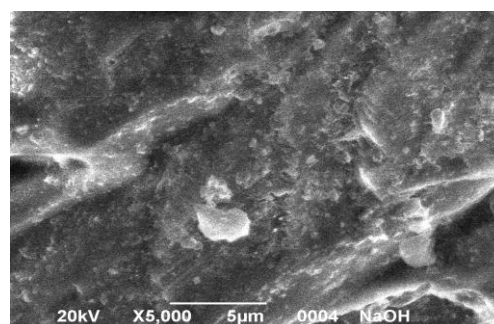
в



г



д



е

а, б – водою; в, г – 0,5 М H_2SO_4 ; д, е – 1 М NaOH при збільшеннях:

а, в, д – 2000; б, г, е – 5000

Рисунок 3.2 - Мікрофотографії поверхні шлаку ПФНК при його активації

Більшою мірою поверхня розпушується при обробці в розчинах кислоти H_2SO_4 (рис. 3.2 в, г) і луги NaOH (рис. 3.2 д, є) і практично не змінюється при обробці водою.

Максимальне значення a шлаку в статичних умовах встановлювалося в експерименті при витримці 5 г шлаку після кислотної активації в 100 см^3 розчину $0,01 \text{ г/дм}^3$ МС з вимірюванням оптичної щільності розчину протягом 20 діб. Результати експерименту наведені на рис. 3.3. Протягом 10 діб досягається $a = 0,194 \text{ мг/г}$, що відповідає 96,9 % очистки.

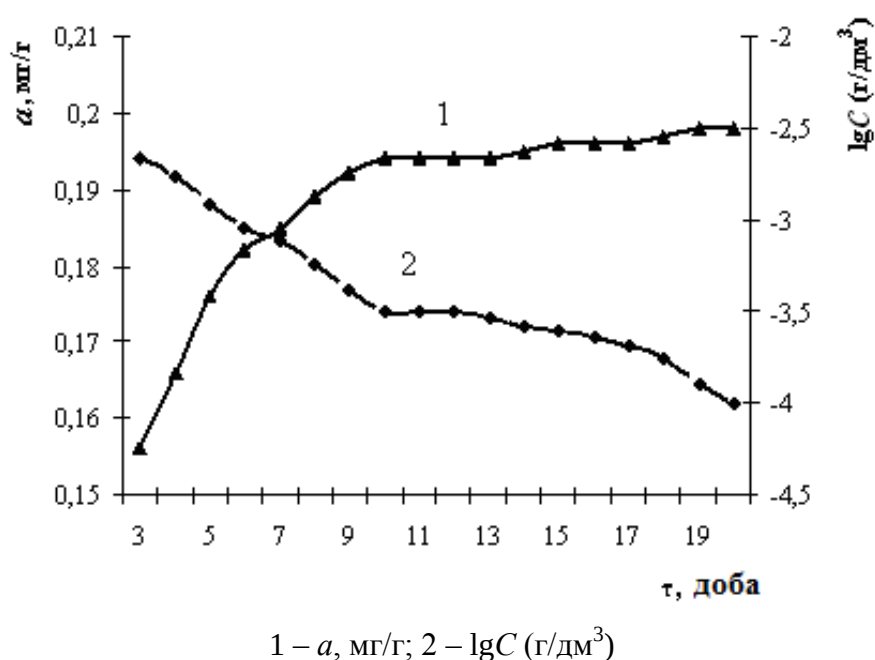


Рисунок 3.3 - Зміна a шлаку ПФНК та концентрації сорбату МС в розчині у часі

3.2 Активація шлаку НЗФ виробництва сплавів FeSiMn

Хімічна активація шлаку НЗФ виробництва сплавів FeSiMn проведена розчинами кислоти і лугу, а також витримкою у воді протягом 1 доби. Співвідношення «Об'єм активуючого агенту: шлак» у всіх випадках дорівнювало 20 мл: 5 г. Адсорбцію МС проводили з розчинів масової концентрації $0,01 \text{ г/дм}^3$. Результати експерименту наведені в таблиці 3.2.

Найбільш ефективним видом хімічної активації є обробка розчином $0,5 \text{ М } \text{H}_2\text{SO}_4$. Ліміт a досягається за 12 діб при ефективності очистки розчину від МС

95 %. Після лужної активації і водної обробки a досягає максимальної величини за 27 діб при ефективності очистки, рівної 90 і 96 %. Однак, перспективу практичного використання статичної адсорбції доцільно оцінювати за кількісними критеріями за менш тривалий інтервал часу. За 3 доби a кисло-активованого шлаку становить 97 % максимальної величини при ефективності очистки розчину 92 %, що цілком достатньо для видалення органічних сполук з промислових стічних вод. Адсорбція МС при використанні лужної та водної активації шлаку характеризується меншою ефективністю очищення розчину за однаковий інтервал часу, відповідно 79 % та 72 %. Таким чином, оптимальним є використання кислої активації шлаку.

Таблиця 3.2 - Вплив виду хімічної активації шлаку НЗФ виробництва сплавів FeSiMn на показники адсорбції МС: C – масова концентрація МС після сорбції, г/дм³; a – величина адсорбції шлаку, мг/г

Час активації	Вид активації					
	0,5 М Н ₂ SO ₄		1 М NaOH		Н ₂ O	
	Показники сорбції					
	<i>C</i>	<i>a</i>	<i>C</i>	<i>a</i>	<i>C</i>	<i>a</i>
4 год.	0,0014	0,172	—	—	—	—
6 год.	0,0012	0,176	—	—	—	—
24 год.	0,0009	0,182	—	—	—	—
48 год.	0,0008	0,184	—	—	—	—
3 доби	0,0008	0,184	0,0021	0,158	0,0028	0,144
5 діб	0,0008	0,184	0,0019	0,162	0,002	0,16
10 діб	0,0007	0,186	0,0016	0,168	0,0013	0,174
12 діб	0,0005	0,19	0,0014	0,172	0,0009	0,182
14 діб	0,0005	0,19	0,0013	0,174	0,0007	0,186
18 діб	0,0005	0,19	0,0013	0,174	0,0006	0,188
21 доба	—	—	0,0012	0,176	0,0005	0,19
27 діб	—	—	0,001	0,18	0,0004	0,192
31 доба	—	—	0,001	0,18	0,0004	0,192

3.3 Активація гранульованого шлаку ВАТ «АрселорМіттал Кривий Ріг»

Умови активації шлаку аналогічні наведеним вище. Як видно з таблиці 3.3, величина адсорбції МС не залежить від виду хімічної активації і у всіх випадках дорівнює 0,2 мг/г. Найбільш швидка адсорбція протікає після кислої активації шлаку. Більш повільна адсорбція – при обробці водою.

Однак, відмінності в швидкості адсорбції незначні. Виходячи з цього, з метою економії хімічних реагентів і виключення стадії промивки шлаку від активатора, можна рекомендувати попередню обробку водою.

Таблиця 3.3 - Вплив виду хімічної активації гранульованого шлаку ВАТ «АрселорМіттал Кривий Ріг» (фракція >10 мм) на показники адсорбції МС. (Позначення аналогічні табл. 3.5)

Час активації	Вид активації					
	0,5 М Н ₂ SO ₄		1М NaOH		Н ₂ O	
	Показники сорбції					
	<i>C</i>	<i>a</i>	<i>C</i>	<i>a</i>	<i>C</i>	<i>a</i>
4 год.	—	—	—	—	0,0021	0,158
6 год.	—	—	—	—	0,0011	0,178
24 год.	—	—	—	—	0,0005	0,19
48 год.	—	—	—	—	0,00025	0,195
3 доби	0,0004	0,192	0,0005	0,19	0,00024	0,1952
5 діб	0	0,2	0,00025	0,195	0,00015	0,197
10 діб	—	—	0,0002	0,196	0	0,2
12 діб	—	—	0	0,2	—	—

3.4 Процеси вилуговування в рідку фазу компонентів шлаків та десорбції поглинених сорбатів

Практичне використання шлаків як адсорбентів можливе за умови відсутності вимивання, вилуговування з нього окремих власних компонентів або реагування шлаку з рідкою фазою. Перевірка стійкості шлаків до дії води повинна проводитися протягом тривалого часу, так як на практиці шлаки можуть використовуватися багаторазово до моменту вичерпання *a* сорбенту.

Другою умовою застосування шлакових сорбентів є досить міцне утримання поглинених сорбатів і відсутність їх десорбції в об'єм розчину, що є важливим критерієм ефективності адсорбційного процесу. Даний аспект важливий з позицій можливого вторинного забруднення розчинів, що очищаються, а також при вирішенні питання складування відпрацьованих шлакових адсорбентів або їх утилізації у виробництві будівельних матеріалів.

Діопсид не має в своєму складі токсичних елементів, проте компоненти його мінералів можуть вилугуватись при тривалому контакті з водою. З цією метою проведена витримка шлаку у воді протягом 1 місяця. Порівняння результатів аналізу контрольного зразка води і води після витримання шлаку наведено в таблиці 3.4 .

Таблиця 3.4 - Вплив шлаку ПФНК виробництва феронікелю на іонний склад води після витримки

Іони	Масова концентрація, мг/дм ³			
	Контрольний зразок	Вода після витримки шлаку	ГОСТ [7]	СанПіН (ПДК) [8]
Cl ⁻	23,6	18,7	350	350
SO ₄ ²⁻	58,2	45,3	500	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.	20
Sr ²⁺	< 0,5	< 0,5	7,0	7,0
Ca ²⁺	3,5	13,8	не норм.	не норм.
SiO ₃ ²⁻	0,135	2,93	не норм.	30
pH	6,65	8,15	-	-

Десорбція органічних барвників з шлаку після сорбції встановлювалася протягом 30 діб. Ефективність адсорбції підтверджується практичною відсутністю десорбції МС з шлаку ПФНК без попередньої його активації у воді. При місячній витримці шлаку після сорбції в дистильованій воді МС десорбувався у воду до досягнення масової концентрації 0,0003 г/дм³, що відповідає зменшенню ємності шлаку на 5,6 %. Звідси можна зробити висновок, що адсорбція забезпечується встановленням досить міцних зв'язків.

При 10-денній витримці у воді шлаку, попередньо активованого в розчині 0,5 М Н₂SO₄, МС надходив у воду в концентрації 0,0001 г/дм³. Продовження часу витримки шлаку у воді до 30 діб не приводило до посилення десорбції МС. При 10-денній витримці шлаку, попередньо активованого в розчині 1М NaOH, МС десорбувався у воду в концентрації 0,0004 г/дм³. Незначні коливання концентрації протягом наступних 20 діб знаходяться в межах похибки вимірювань.

Аналогічно проводилося вивчення десорбції барвників КЧ і МВ з шлаку ПФНК. При 10-денній витримці у воді шлаку після сорбції в залежності від виду активації встановлювалися такі максимальні масові концентрації сорбат: розчин 0,5 М H_2SO_4 – 0,0004 г/дм³ КЧ та 0 г/дм³ МВ; 1 М NaOH – 0,0001 г/дм³ КЧ та 0,00008 г/дм³ МВ. Незначна десорбція органічних сполук з шлаків після сорбції забезпечує безпеку їх захоронення та утилізації у виробництві будівельних матеріалів.

При тривалій витримці (1 міс.) в дистильованій воді з шлаків НЗФ і «АрселорМіттал Кривий Ріг» сорбуються з води і одночасно вимиваються в воду певні катіони й аніони. Результати аналізу контрольного зразку води і води після витримки в ній шлаків представлені в таблиці 3.5.

Таблиця 3.5 - Вплив шлаків НЗФ та «АрселорМіттал Кривий Ріг» на іонний склад води

Іони	Контрольний зразок	Масова концентрація, мг/дм ³			
		Вода після витримки шлаку виробництва		ГОСТ [8]	СанПіН (ПДК) [9]
		НЗФ	«АрселорМіттал»		
Cl^-	12,6	13,7	16,9	350	350
SO_4^{2-}	4,8	21,7	21,1	500	500
NO_3^-	4,3	1,9	1,9	45	45
K^+	1,0	11,4	3,0	не норм.	не норм.
Na^+	3,7	11,0	12,7	не норм.	не норм.
Mg^{2+}	0,6	1,3	0,4	не норм.	20
Sr^{2+}	< 0,5	1,9	0,3	7,0	7,0
Ca^{2+}	11,3	27,4	57,4	не норм.	не норм.
Ba^{2+}	–	1,9	–	0,1	0,1
NH_4^+	–	1,3	0,6	не норм.	2,0
pH	8,0	8,7	11,5	–	–

Концентрації вищевказаних іонів не перевищують вимог міжрегіонального стандарту [7] і санітарних норм і правил [8], тобто не спостерігається перевищення норм для стічної води по катіонах та аніонах, крім іону Ba^{2+} . Після витримки шлаку НЗФ у воді концентрація Ba^{2+} значно перевищує норму. Отже, даний шлак можна

рекомендувати в якості сорбенту для очищення промислових стічних вод тільки за умови оборотного водопостачання [9-10].

Підлогування води після витримки шлаків пояснюється переходом в розчин іонів силікату і їх гідролізом. Витримка у воді шлаків, що сорбували МС до досягнення максимальної a , проводилася протягом 30 діб, після чого МС не було виявлено в контрольних зразках води. Таким чином, ефективність адсорбції підтверджується відсутністю десорбції МС з шлаків, що забезпечує безпеку їх захоронення та утилізації у дорожньо-будівельній галузі.

4 РОЗРОБКА МЕТОДИКИ ВИМІРЮВАННЯ ПОКАЗНИКІВ АДСОРБЦІЇ ШЛАКОВИМ СОРБЕНТОМ

Кількісні характеристики сорбції: величина адсорбції (a) і ефективність сорбції (E) залежать від багатьох чинників, серед яких головними є співвідношення «сорбат: шлаковий сорбент» (n), час адсорбції (τ) і рН розчину сорбата. Для визначення оптимальних умов адсорбції та проведення процесу з високою ефективністю необхідний облік декількох технологічних параметрів. За допомогою математичного моделювання розроблено методику розрахунку показників адсорбції шлаковим сорбентом при варіюванні умов процесу. Використано численні експериментальні дані, отримані при вивченні адсорбції шлаком на основі мінералу діопсид органічного барвника МС в умовах зміни експериментальних умов адсорбції: співвідношення «МС: шлак», часу і рН розчинів МС. Для математичного опису процесу адсорбції використовувався пакет прикладних програм MATLAB і його підсистеми Toolbox (пакет математичний) - набір спеціалізованих математичних функцій. Пакет прикладних програм вирішує завдання технічних розрахунків, широкий спектр наукових і інженерних задач, в тому числі і оптимізацію систем. Методом найменших квадратів побудовано рівняння регресії залежностей a і E від двох експериментальних факторів одночасно. Коефіцієнти рівнянь отримані з 95% - ою вірогідністю.

Розробка розрахунку показників адсорбції шлаковим сорбентом йшла в два етапи. На першому етапі проаналізовані дані щодо зміни кількісних показників адсорбції в залежності від експериментальних параметрів процесу. На другому етапі здійснювалася математична обробка експериментальних результатів за допомогою пакету прикладних програм MATLAB і його підсистеми Toolbox з отриманням рівнянь регресії кількісних характеристик адсорбції від певних параметрів процесу і побудовою відповідних графічних залежностей.

4.1 Вплив співвідношення «сорбат: шлак» і часу на адсорбцію МС

Перший етап. Зі збільшенням кількості шлаку ефективність адсорбції збільшується, проте, характер збільшення неоднаковий для різних часових інтервалів процесу. Для початкового періоду для досягнення достатньої ефективності адсорбції необхідно 5000-кратне перевищення кількості шлаку над кількістю МС. За 5 діб аналогічна ефективність досягається при 1250-кратному перевищенні кількості шлаку. При тривалості процесу 10 діб адсорбція ефективна при 1000-кратному надлишку адсорбенту.

При співвідношенні «МС: шлак» = 2 мг/г після 11 діб починається десорбція, тому дане співвідношення не можна рекомендувати для тривалої адсорбції. На 11 добу зареєстрована найвища $a = 1,17$ мг/г при найнижчій ефективності очищення 58,5%.

Доцільно використання співвідношення «МС: шлак» = 1 мг/г, при якому протягом перших 12 діб a і E зростають з найбільшою швидкістю. Висока ефективність очищення 92% реєструється при досить високій $a = 0,92$ мг/г. Протягом 30 діб не спостерігається десорбції.

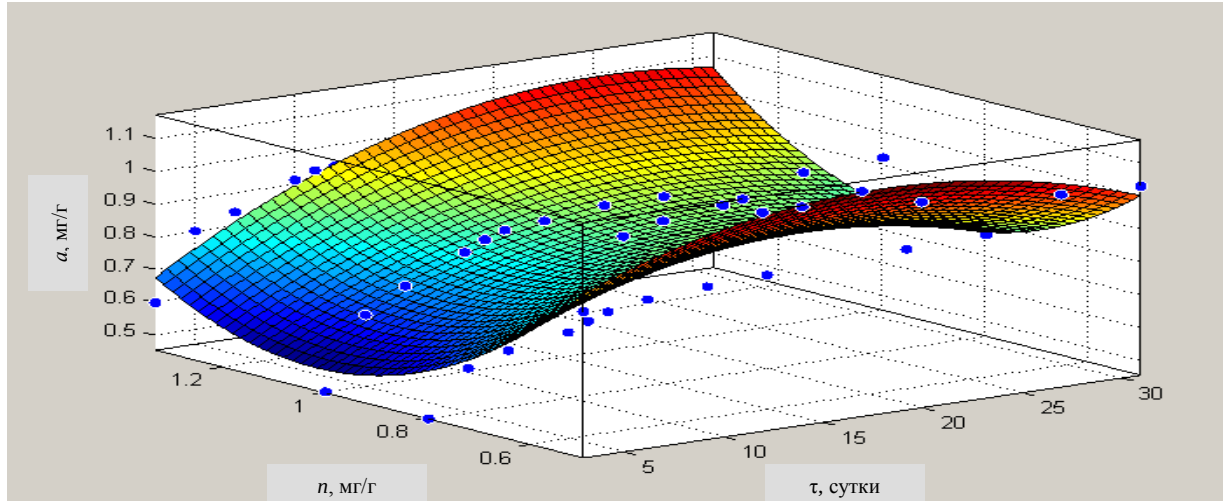
Другий етап. Із загальної кількості первинних експериментальних результатів для розробки методики використані дані, що свідчать про відсутність десорбції МС. Вони дозволили отримати рівняння залежностей a і E від часу сорбції τ і співвідношення «МС: шлак» (n).

Рівняння регресії « $a - \tau - n$ »:

$$a = 2,11 + 0,02222 \tau - 3,266 n - 0,0008168 \tau^2 + 0,01455 \tau \cdot n + 1,579 n^2. \quad (4.1)$$

Рис. 4.1 є графічним зображенням цієї залежності. Червоним і помаранчевим кольором відзначені найбільш ефективні умови адсорбції, відповідні найбільшим a . Представлене рівняння регресії другого порядку за параметрами процесу τ і n . Більш ретельний аналіз експериментальних даних і математичного підходу дозволив отримати рівняння регресії третього порядку:

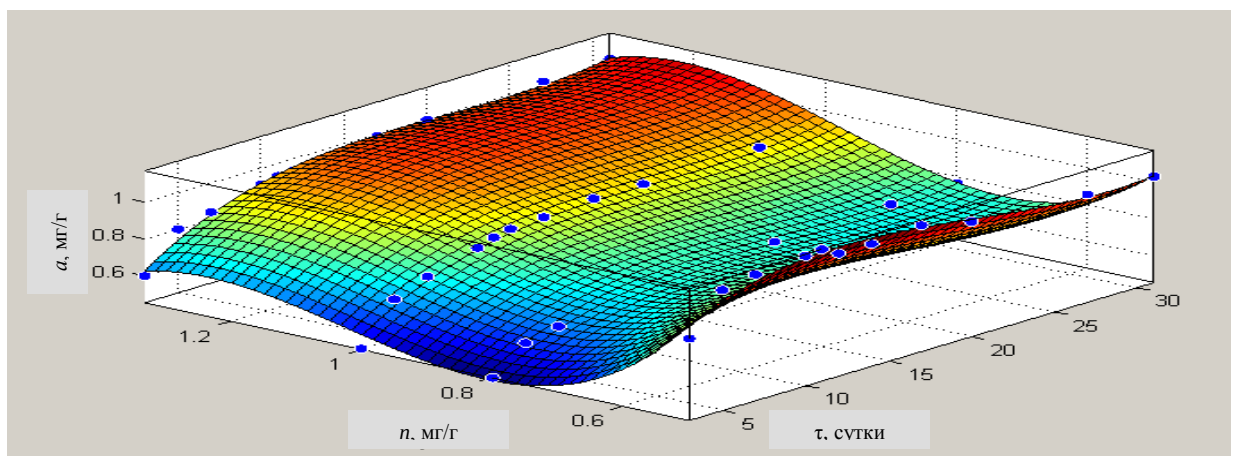
$$a = 5,938 + 0,03538 \tau - 17,87 n - 0,003823 \tau^2 + 0,07923 \tau \cdot n + 18,14 n^2 + 6,477 \cdot 10^{-5} \tau^3 - 0,0002236 \tau^2 \cdot n - 0,03111 \tau \cdot n^2 - 5,892 n^3. \quad (4.2)$$



$$a = 2,11 + 0,02222 \tau - 3,266 n - 0,0008168 \tau^2 + 0,01455 \tau \cdot n + 1,579 n^2$$

Рисунок 4.1 - Графічне зображення залежності

Графічне зображення залежності (4.2) наведено на рис. 4.2 На відміну від тривимірної залежності рис. 4.1 поверхню менш вигнута, розширена сфера оптимальних значень a . Рівняння регресії третього порядку (4.2) більш точно відображає залежність « $a - \tau - n$ » і може бути рекомендовано для розрахунку a .



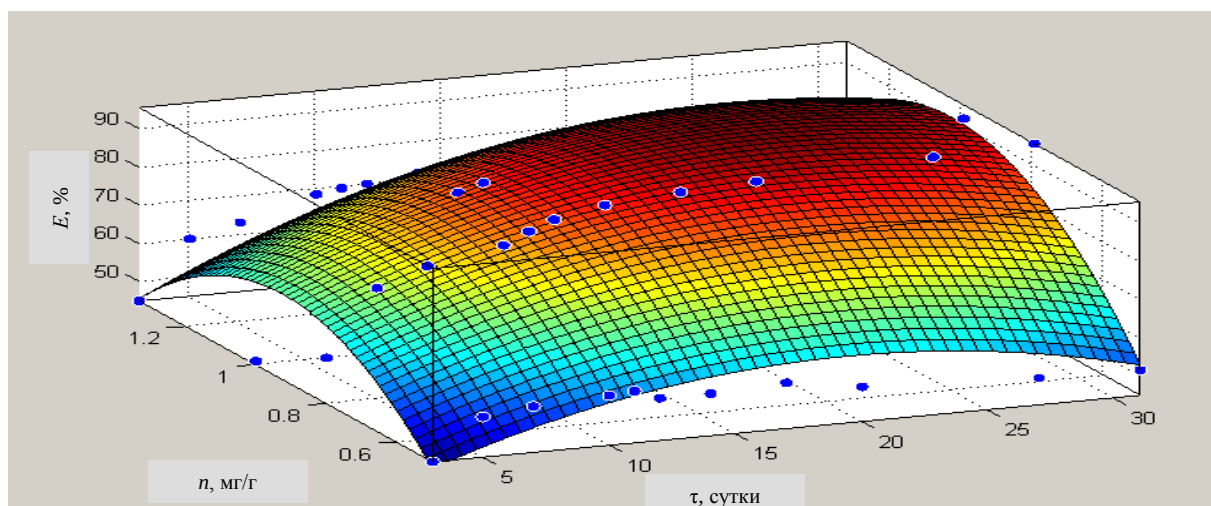
$$a = 5,938 + 0,03538 \tau - 17,87 n - 0,003823 \tau^2 + 0,07923 \tau \cdot n + 18,14 n^2 + 6,477 \cdot 10^{-5} \tau^3 - 0,0002236 \tau^2 \cdot n - 0,03111 \tau \cdot n^2 - 5,892 n^3$$

Рисунок 4.2 - Графічне зображення залежності

Рівняння регресії другого порядку (4.3) для залежності ефективності вилучення сорбату МС (E) від τ і n « $E - \tau - n$ » виглядає наступним чином:

$$E = -52,64 + 2,256 \tau + 242,9 n - 0,07112 \tau^2 + 1,012 \tau \cdot n - 132,8 n^2 \quad (4.3)$$

і відображається графічною залежністю на рис. 4.3. Широка область оптимальних значень E , які реєструються в тих же інтервалах значень τ і n , що і для залежності « $a - \tau - n$ », вираженої рівнянням регресії третього порядку, є підтвердженням правильності вибору рівняння (4.2) для опису залежності « $a - \tau - n$ ».



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

Рисунок 4.3 – Графічне зображення залежності $E = -52,64 + 2,256 \tau + 242,9 n - 0,07112 \tau^2 + 1,012 \tau \cdot n - 132,8 n^2$

4.2 Вплив рН розчину сорбату і часу на протікання адсорбції МС

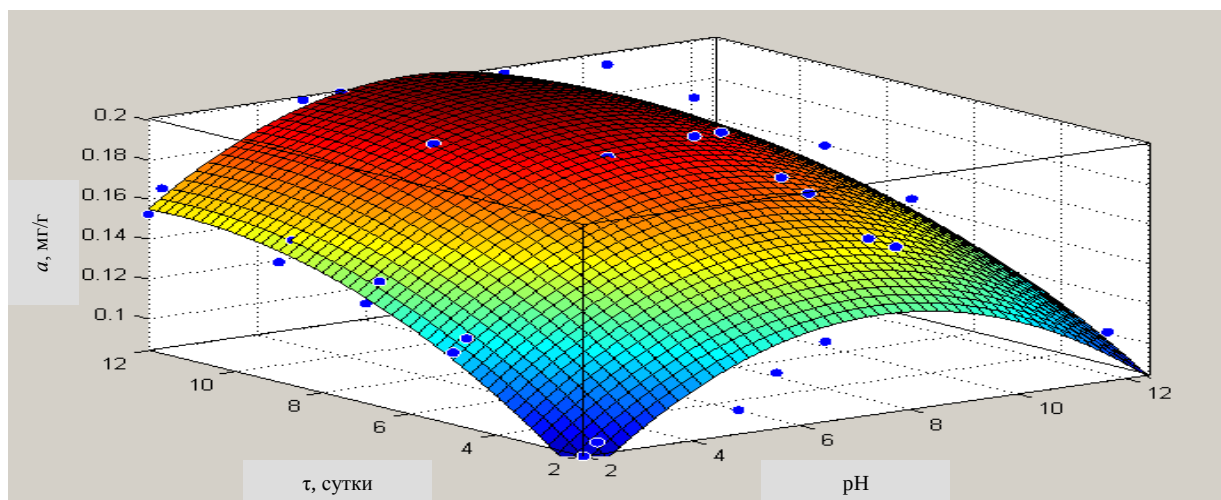
Перший етап. рН водних розчинів впливає на перебіг адсорбції і змінює її кількісні показники. Адсорбція з дуже кислих і лужних розчинів менш інтенсивна, ніж з нейтральних середовищ. Збільшення рН з 2,2 до 4,8 призводить до більш значного прискорення адсорбції, ніж при подальшому підвищенні рН до 10,4. Причому відмінність в швидкості адсорбції з розчинів з різними рН збільшується в

часі. Практично повне вилучення МС з розчинів можливо при 4,8 рН 10,4 за інтервал часу не менше 7 діб. Ефективність вилучення МС за даний інтервал становить (89-97)%, $a = (90-93)\%$ від її максимуму. З дуже кислих розчинів адсорбція МС ускладнюється в порівнянні з адсорбцією з нейтральних розчинів.

Другий етап. Отримано рівняння регресії другого порядку для залежності « $a - \text{pH} - \tau$ »:

$$a = -0,02022 + 0,0312 \text{ pH} + 0,02194 \tau - 0,002069 (\text{pH})^2 - 0,0002651 \text{ pH} \tau - 0,0009393 \tau^2, \quad (4.3)$$

яке відображається графічною залежністю на рис. 4.4 Область оптимальних значень a широка і чітко виражена, що підтверджує достовірність регресійної залежності графічно відображуваним рис. 4.5.



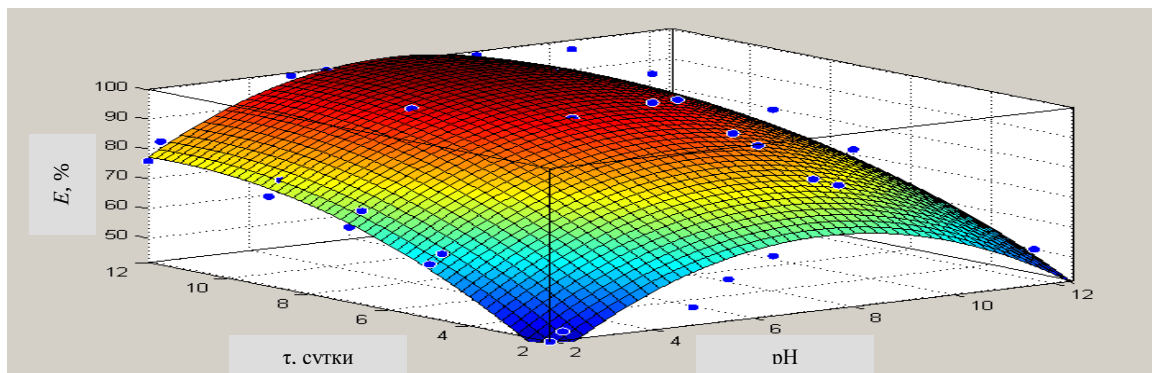
$$a = -0,02022 + 0,0312 \text{ pH} + 0,02194 \tau - 0,002069 (\text{pH})^2 - 0,0002651 \text{ pH} \tau - 0,0009393 \tau^2$$

Рисунок 4.4 - Графічне зображення

Залежність « $E - \text{pH} - \tau$ » виражається рівнянням регресії другого порядку:

$$E = -10,1 + 15,6 \text{ pH} + 10,97 \tau - 1,034 (\text{pH})^2 - 0,1324 \text{ pH} \cdot \tau - 0,4694 \tau^2, \quad (4.4)$$

Область оптимальних значень E повністю збігається з подібною областю для a (рис. 4.4), що відповідає про достовірність рівнянь регресії (4.4) і (4.5).



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

Рисунок 4.5 - Графічне зображення залежності

Методика розрахунку показників адсорбції шлаковим сорбентом на основі діюсиду базується на достовірних рівняннях регресії, включає основні кількісні показники і параметри протікання адсорбційного процесу, дозволяє визначити оптимальні умови адсорбції органічних сполук, розрахувати величину адсорбції в статичному режимі і ефективність адсорбції для певних умов. Методика рекомендується для прогнозування перебігу сорбційної очистки промислових стічних вод в реальних умовах.

ВИСНОВКИ

За допомогою рентгенофазового аналізу виявлені мінерали кристалічного стану шлаків, визначені структури кристалів, підтверджено наявність аморфного стану речовин.

Морфологічні особливості поверхні частинок фракцій шлаків дозволили оцінити сорбційну активність поверхні частинок і фактори, що на неї впливають: ступінь розпушення поверхні агломерату, кількість частинок і їх форму.

Гамма-спектрометричним аналізом виявлено присутність в техногенних матеріалах природних радіонуклідів: ^{226}Ra , ^{232}Th і ^{40}K . Доведено відповідність досліджених відходів I класу радіаційної небезпеки, що визначає відсутність обмежень при використанні відходів як технічних матеріалів.

Виявлено режим кислотної активації шлаків. Доведено відсутність десорбції поглинених сорбатів з поверхні шлаків.

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.

Розроблена методика вимірювання показників адсорбції шлаковим сорбентом на основі діюсиду базується на достовірних рівняннях регресії, включає основні кількісні показники і параметри протікання адсорбційного процесу, дозволяє визначити оптимальні умови адсорбції органічних сполук, розрахувати величину адсорбції в статичному режимі і ефективність адсорбції для певних умов, рекомендується для прогнозування перебігу сорбційної очистки промислових стічних вод в реальних умовах.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Ляшко И. И. Логистические принципы разработки стратегии управления вторичными ресурсами. *Экология и здоровье человека. Охрана воздушного и водного бассейнов. Утилизация отходов* : сборник научных статей XIII международной научно-практической конференции. УркГНТЦ «Энергосталь». Харьков : Райдер, 2005. С. 188-193.
2. Амитан В. Н., Потапова Н. Н. Региональные аспекты управления ресурсосбережением. *Менеджер. Вестник ДонГАУ*. 2002. С. 115-120.
3. Касимов А. М., Семенов В. Т., Щербань Н. Г., Мясоєдов В. В. Современные проблемы и решения в системе управления опасными отходами : учеб. пособие : Харьков: ХНАГХ, 2008. 510 с.
4. Касимов А. М., Романовский А. А. Изучение основных свойств экологически опасных отходов Металлургических заводов : *Вестник НТУ «ХПИ»*. 2004. № 47. С. 9-13.
5. Бокий Г. Б., Порай-Кошиц М. А. Рентгеноструктурный анализ : Т. 1. М. : Изд-во МГУ, 1964. 620 с.
6. Гоулдстейн Д., Яковиц Х. Практическая растровая микроскопия : М. : Мир, 1978. С. 352-398.
7. ГОСТ 27384-2002. Вода. Нормы погрешности измерений показателей состава и свойств.
8. СанПиН № 4630-88. Санитарные правила и нормы охраны поверхностных вод от загрязнения.
9. Олійник М. О., Помогайбо А. А., Грайворонська І. В. Дослідження властивостей металургійних шлаків для екологічно безпечного застосування їх при сорбційній очистці промислових вод. *Метрологічні аспекти прийняття рішень в умовах роботи на техногенно небезпечних об'єктах* : матеріали Всеукраїнської науково-практичної інтернет-конференції здобувачів вищої освіти і молодих учених. Х. : ХНАДУ, 1-2 листопада 2018 р. Харків, 2018. С. 113-115.

10. Василенко І. В., Олійник М. О., Грайворонська І. В. Використання металургійних шлаків при сорбційній очистці води від поверхнево-активних речовин *Метрологічні аспекти прийняття рішень в умовах роботи на техногенно небезпечних об'єктах* : матеріали Всеукраїнської науково-практичної інтернет-конференції здобувачів вищої освіти і молодих учених. Х. : ХНАДУ, 4-5 листопада 2019 р. Харків, 2019. С. 219-222.

Додаток А Ілюстративний матеріал до дипломної роботи