



УДК 628.16:620.17.3

## Сорбент на основе аспирационной пыли

Малахатка Ю.Н., Тарасова Г.И.

*Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, Белгород*

Поступила в редакцию 20.03.2013 г.

### Аннотация

Проведено исследование процесса адсорбции ионов железа (II, III) и цинка на поверхности химически модифицированной аспирационной пыли (ОАП) Белгородского ОАО «Стройматериалы», а также изучение электрокинетического потенциала ОАП. По полученным данным построены кривые сорбции-десорбции данных катионов, зависимости  $\zeta$ -потенциала поверхности ОАП от pH коллоидной системы и от концентрации ионов железа и цинка.

**Ключевые слова:** тяжелые металлы, очистка сточных вод, адсорбция.

The research of the adsorption process of iron (I, II) and zinc on the surface of washed aspiration dust (WAD) of Belgorod public corporation "Stroymaterialy", and also learning of the electrical-kinetic potential of WAD is researched. On the basis of the received data, the curves of sorption-desorption of cations data and dependence of electrical-kinetic potential of surface of WAD from Ph of colloid system and from concentration of iron and zinc ions are built.

**Keywords:** heavy metals, sewage treatment, adsorption

### Введение

На сегодняшний день существует множество способов очистки сточных вод от тяжелых металлов. Однако во многих случаях они связаны с расходом дорогостоящих реагентов. В то же время на ряде промышленных производств образуются отходы, которые по своим физико-химическим свойствам пригодны к использованию для очистки сточных вод.

### Теоретическая часть

Химическое модифицирование поверхности минеральных веществ рассмотрены в трудах многих отечественных и зарубежных ученых [1].

Возможности конструирования новых материалов методами химического модифицирования поистине безграничны [1]. Химическую модификацию поверхности можно проводить с помощью химических веществ, кислот, оснований, солей и даже воды.

На кафедре промышленной экологии БГТУ им. Шухова были проведены работы по химическому модифицированию поверхности отходов – шлаков

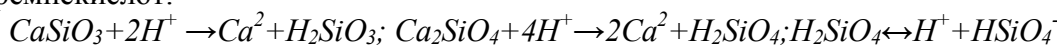
Оскольского электрометаллургического комбината (ОЭМК), содержащих CaO и SiO<sub>2</sub>, обработкой серной кислотой, с получением эффективного сорбента для очистки сточных вод от ТМ [2]. Модификация отхода ОАО «Стройматериалы» – аспирационной пыли (АП) водой, позволила получить эффективный сорбент – отмытую аспирационную пыль (ОАП) для очистки сточных вод от ионов Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Zn<sup>2+</sup>. Данная пыль содержит 45,7 % CaO (из них 35,5 % – активный CaO<sub>акт</sub>) и 46,8 % SiO<sub>2</sub>. АП представляет собой тонкодисперсную систему со средним размером частиц 11 мкм [3].

Механизм очистки модельных растворов от ионов Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup> и Zn<sup>2+</sup> можно представить в виде следующих этапов:

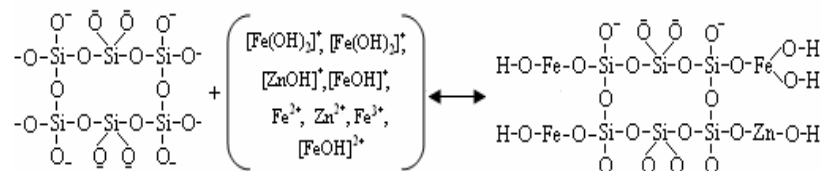
1. Реагентная очистка, сопровождающаяся растворением CaO<sub>акт</sub> с образованием осадков гидроксидов типа Me(OH)<sub>n</sub> при соответствующих pH.



2. Адсорбция исходных и гидролизованых ионов на поверхности активных поликремнекислот:



Коллоидные частицы поликислоты притягивают к себе ионы металлов и обратимо связывают их, поэтому этот процесс можно приравнять к действию ионитов.



Таким образом, поликремневые кислоты способны играть роль сорбента в процессе очистки растворов от тяжелых металлов и значительно повысить эффективность очистки [4].

Целью работы является установление коллоидно-химических закономерностей процесса сорбции ионов ТМ на модифицированной поверхности аспирационной пыли (ОАП) и влияние их на процесс очистки модельных растворов от ионов Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Zn<sup>2+</sup>.

## Эксперимент

Минералогический состав исследовали с помощью рентгенофазового анализа на дифрактометре "ДРОН-2,0" с Cu<sub>Kα</sub>-излучением (λ<sub>Kα</sub>–1,542 Å) и никелевом фильтре.

Адсорбционные и десорбционные исследования проводили спектрофотометрическим методом на спектрофотометре СФ–46. Для определения величины адсорбции (А, мг/г) готовили модельные растворы в диапазоне концентраций 20–100 мг/л. Масса навески ОАП составляла 0,5 г/л, pH=3,5-4. Периодически содержимое колбы встряхивали в течение 24 ч. После этого жидкость отделяли центрифугированием, определяли концентрацию ионов Fe<sup>3+</sup>, Fe<sup>2+</sup> и Zn<sup>2+</sup> в растворе. Десорбцию проводили следующим образом: в колбы с пылью добавляли дистиллированную воду при таком же соотношения фаз Т : Ж, как и при проведении адсорбции. Периодически содержимое колбы встряхивали в течение 24 ч. После этого жидкость отделяли центрифугированием и определяли концентрацию ионов Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Zn<sup>2+</sup> в растворе.

Расчет ζ- потенциала производили по уравнению Смолуховского [5]:

$$U_{\phi} = (\zeta DD_0) / \eta, \text{ или } \zeta = (U_{\phi} \cdot \eta) / (DD_0),$$

где  $U_{эф}$  – электрофоретическая подвижность частиц, (м/сек)/(В/м);  $\zeta$  – электрокинетический потенциал частиц, В;  $\eta$  – вязкость дисперсионной среды, Па·с;  $D$  – диэлектрическая постоянная;  $D_0$  – абсолютная диэлектрическая постоянная в вакууме, равная  $8,854 \cdot 10^{-12}$  А·с/(В·м).

## Обсуждение результатов

Особенностью химического состава АП является то, что она содержит различные по свойствам химические компоненты. Это в первую очередь активный кальций  $\text{CaO}_{\text{акт}}$ , кварц  $\beta\text{-SiO}_2$ , силикаты кальция, кальцит и др. Поэтому экспериментальные исследования по определению адсорбционных характеристик затруднены, так как в результате гидратации частиц АП состав дисперсной фазы и дисперсионной среды непрерывно изменяется в результате протекания реакции:  $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{OH})_2$ . При этом происходит взаимодействие  $\text{Me}^{z+}$  с гидроксидом кальция с образованием нерастворимых гидроксидов металлов. Они могут адсорбироваться на поверхности частиц кальцита и силикатов, вступать в реакции ионного обмена с образованием разнообразных по составу и зарядности коллоидных частиц, приводящие к различным обменным реакциям, и, следовательно, искажать картину сорбционных процессов. Поэтому была предпринята попытка освободиться от  $\text{CaO}_{\text{акт}}$  путем отмывания дистиллированной водой до нейтральной  $\text{pH}=7$ . Затем полученный осадок высушивали до постоянного веса при  $105^\circ\text{C}$ , растирали до тонкодисперсного состояния ( $r_{\text{опт.}}=11\text{мкм}$ ) и подвергли рентгенофазовому анализу (рис.1).

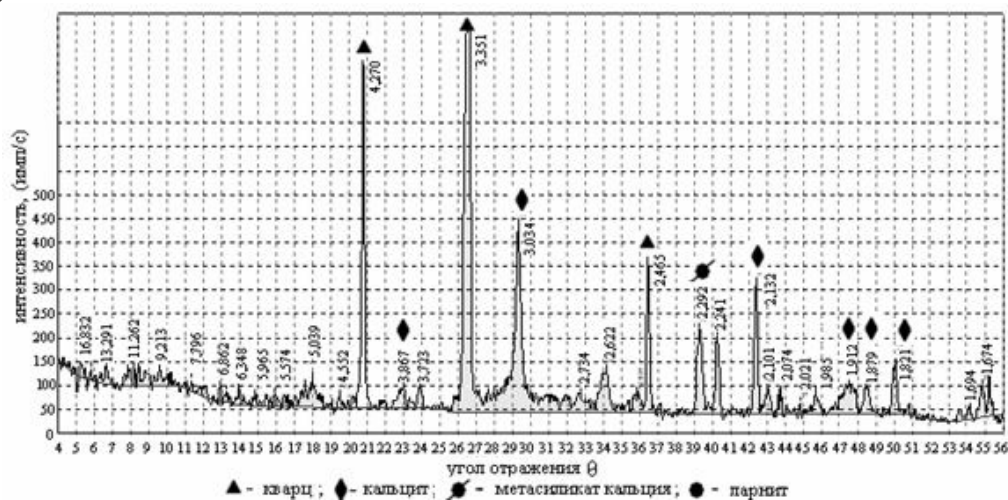


Рис. 1. Рентгенограмма ОАП

Как следует из рис.1, состав нерастворимой части отмытой аспирационной пыли (ОАП) следующий:  $\beta\text{-SiO}_2$  – кварц:  $d(\text{А}) = 4,270; 3,351$ ;  $\text{CaCO}_3$  – кальцит:  $d(\text{А}) = 3,867; 2,132; 1,912; 1,879; 1,821$ ;  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  -метасиликат кальция:  $d(\text{А}) = 2,992$ ;  $\beta\text{-2CaO} \cdot \text{SiO}_2$  – ларнит:  $d(\text{А}) = 3,034$ . Кроме того полностью исчезает пик портландита, который был в исходной АП. По результатам РФА после отмывания осадка, в нем присутствуют в основном  $\beta\text{-SiO}_2$ , кальцит и незначительное количество силикатов.

В водной среде заряд на поверхности  $\beta\text{-SiO}_2$  может образоваться за счет электролитической диссоциации молекул вещества. Затем образующаяся кремневая кислота благодаря наличию силанольных групп ( $\equiv\text{Si-OH}$ ), вступает в реакцию поликонденсации по схеме:  $2\text{Si}(\text{OH})_4 \rightarrow \text{OH} - \{\text{Si}(\text{OH})_2\text{-O-Si}(\text{OH})_2\}_n - \text{OH} + \text{H}_2\text{O}$  [4].

В результате образуются поликремневые кислоты с линейной, разветвленной или смешанной структурой, которые способны к образованию нерастворимых сетчатых структур и гелеобразованию.

По экспериментальным данным были построены кривые сорбции и десорбции, представленные на рис.2.

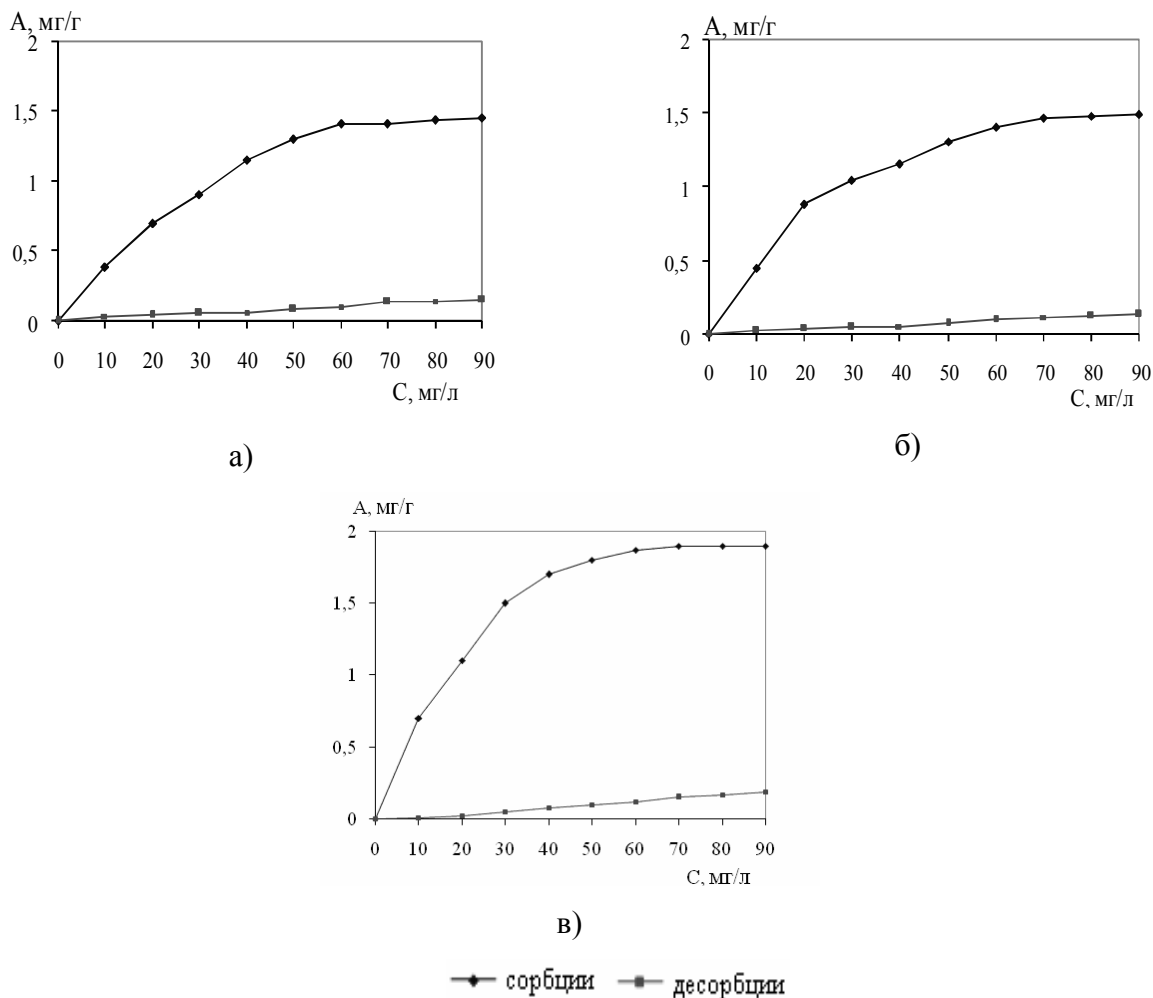


Рис. 2. Изотермы сорбции и десорбции ионов а)  $Fe^{3+}$ , б)  $Fe^{2+}$ , в)  $Zn^{2+}$  на поверхности ОАП

Изотермы такого типа наблюдаются в тех случаях, когда адсорбция обусловлена образованием химических соединений, либо ионным обменом. Расчетные значения энергии адсорбции составляют  $-55,7$  кДж/моль для ионов  $Fe^{3+}$ ,  $-45,73$  кДж/моль для ионов  $Fe^{2+}$  и  $-43,23$  кДж/моль для ионов  $Zn^{2+}$ , что подтверждает специфический характер процесса сорбции [6,7].

Как видно из результатов исследований (рис.2), сорбционная емкость для ионов  $Fe^{3+}$  составляет  $1,95$  мг/г, для ионов  $Fe^{2+}$  -  $1,76$  мг/г, для ионов  $Zn^{2+}$  -  $1,60$  мг/г. Таким образом, эффективность сорбционной очистки для ионов  $Fe^{3+}$  равна  $5,2$  %, для ионов  $Fe^{2+}$  -  $4,4$  %, для ионов  $Zn^{2+}$  -  $4,2$  %.

Для обоснования предполагаемого механизма процесса очистки в модельных системах с разными концентрациями ионов  $Fe^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  исследовали изменение величины  $\zeta$ - потенциала поверхности частиц ОАП (рис. 4), а также зависимость  $\zeta$ - потенциала поверхности ОАП от pH раствора (рис. 3).

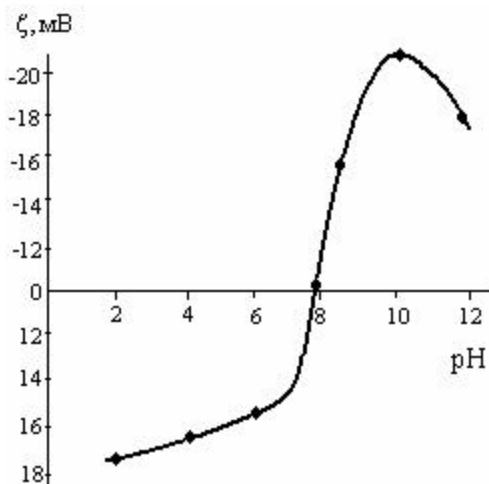


Рис. 3. Зависимость  $\zeta$  - потенциала поверхности ОАП от рН коллоидной системы

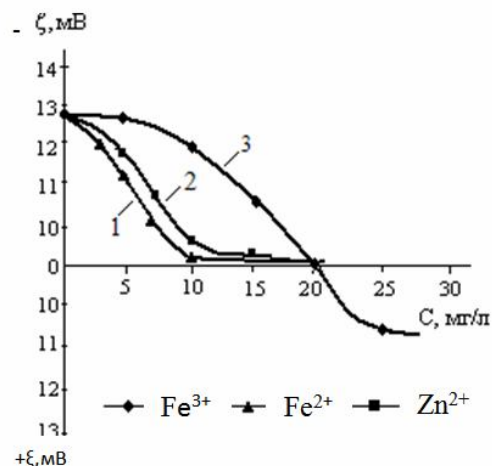


Рис. 4. Зависимость  $\zeta$  - потенциала поверхности ОАП от концентрации ионов железа(II,III) и цинка

Мерой величины заряда частиц является  $\zeta$ - потенциал и чем больше его отрицательная величина, тем больше величина заряда частицы.

Из рис. 3 видно, что в щелочной среде происходит диссоциация молекул кремневой кислоты, а отрицательный заряд частиц при этом, будет препятствовать процессу коагуляции. В слабокислой среде диссоциация подавлена, и частицы кремнекислоты практически не заряжены ( $\text{pH}=6,5-7,5$ ). В данном случае преобладают процессы коагуляции и образование пористых гелеобразных агрегатов. При значении  $\text{pH}=8$   $\zeta$ -потенциал равен 0 и система находится в изоэлектрическом состоянии. Затем при переходе в кислую среду  $\zeta$ - потенциал приобретает положительный заряд, который увеличивается с понижением  $\text{pH}$  среды. Анализируя данные, представленные на рис. 4, приходим к выводу, что повышение концентрации ионов  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  (кривые 1,2) в растворе приводит к сжатию двойного электрического слоя и падению  $\zeta$ -потенциала. Как видно, электролиты с двухвалентными катионами ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ) только понижают отрицательно заряженный потенциал поверхности ОАП, в то время как ион  $\text{Fe}^{3+}$  вызывает перезарядку поверхности (кривая 3), что объясняется специфичностью адсорбции этих противоионов. Специфичность действия катионов связана с ионообменными процессами, протекающими в адсорбционно-сольватных слоях на поверхности частиц кремнезема, однако влияние катионов может быть более сложным.

## Заключение

Теоретически обоснована и экспериментально доказана возможность использования аспирационной пыли для комплексной очистки сточных вод от ионов железа и цинка. При этом доля сорбционной очистки составляет примерно 5% и вносит существенный вклад в повышение эффективности реагентно-сорбционной очистки стоков.

## Список литературы

1. Лисичкин Г.В. Химическое модифицирование поверхности минеральных веществ. М.: Химия, 1996. 231 с.
2. Кирюшина Н.Ю., Свергузова С.В., Тарасова Г.И. Шлаковые отходы в водоочистке// Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова, 2010. №4. С.140-145.
3. Малахатка Ю.Н., Тарасова Г.И. Адсорбция катионов железа и цинка аспирационной пылью//Сорбционные и хроматографические процессы. Воронеж, 2012. № 6. С. 936–939.
4. Шабанова Н.А., Попов В.В., Саркисов П.Д. Химия и технология нанодисперсных оксидов: Учебное пособие. М.: ИКЦ «Академкнига», 2006. 309 с.
5. Айвазов Б.В. Практикум по химии поверхностных явлений и адсорбции. М.: Высшая Школа, 1973. 205 с.
6. Везенцев А.И., Голдовская Л.Ф., Воловичева Н.А., Королькова С.В. Исследование эффективности сорбции ионов Cu (II) и Pb (II) нативными формами монтмориллонитовых глин Белгородской области// Сорбционные и хроматографические процессы. Воронеж, 2008. Т. 8. №5. С.807–811.
7. Везенцев А.И., Королькова С.В., Воловичева Н.А. Установление кинетических закономерностей сорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$  нативными и магний замещенными формами монтмориллонитовых глин//Сорбционные и хроматографические процессы. Воронеж, 2010. Т.10. №1. С.115–120.

---

**Тарасова Галина Ивановна** - доцент, к.х.н., профессор, Белгородский государственный технологический университет им.В.Г. Шухова, Белгород, (4722)-30-99-92

**Малахатка Юлия Николаевна** – аспирант, Белгородский государственный технологический университет им.В.Г. Шухова, Белгород

**Tarasova Galina I.** - docent, cand.Sci.Chem., professor, Belgorod State technological University of V.G. Shukhov, Belgorod, E-mail: [taga307@yandex.ru](mailto:taga307@yandex.ru)

**Malakhatka Julia N.** - post-graduate student of Belgorod State technological University of V.G. Shukhov, Belgorod