

УДК 543:628.3

І.В. Косогіна, канд. техн. наук,
І.М. Астрелін, д-р техн. наук., проф.,
Н.В. Стасюк, бакалавр,
Нац. техн. ун-т України “КПІ”

КОАГУЛЯЦІЙНИЙ РЕАГЕНТ З ВІДХОДІВ ГЛИНОЗЕМНИХ ВИРОБНИЦТВ

І.В. Косогіна, І.М. Астрелін, Н.В. Стасюк. **Коагуляційний реагент з відходів глиноземних виробництв.** Досліджено ефективність використання комплексного реагенту, отриманого з відходів вітчизняних глиноземних виробництв, в технології очищення стічних вод від органічних барвників на прикладі активного яскраво-блакитного КХ барвника вихідною концентрацією 10 мг/дм³. Встановлено, що рідкий комплексний коагуляційний реагент, отриманий кислотною активацією відходів глиноземних виробництв — “червоного шламу”, є ефективним коагулянтом. При дозі коагулянту 150 мг/дм³ ступінь вилучення барвника склав 95 %.

Ключові слова: червоний шлам, кислотна активація, стічні води, барвники, коагуляція.

І.В. Косогіна, І.М. Астрелін, Н.В. Стасюк. **Коагуляционный реагент из отходов глиноземных производств.** Исследована эффективность использования комплексного реагента, полученного из отходов отечественных глиноземных производств, в технологии очистки сточных вод от органических красителей на примере активного ярко-голубого КХ красителя с исходной концентрацией 10 мг/дм³. Установлено, что жидкий комплексный коагуляционный реагент, полученный кислотной активацией отходов глиноземных производств — “красного шлама”, является эффективным коагулянтом. При дозе коагулянта 150 мг/дм³ степень извлечения красителя составила 95 %.

Ключевые слова: красный шлам, кислотная активация, сточные воды, красители, коагуляция.

I.V. Kosogina, I.M. Astrelin, N.V. Stasyuk. **Coagulation reagent from alumina production waste.** The efficiency of using a complex reagent, derived from domestic alumina production waste in the technology of treating wastewater from bright-blue HF dyes with the concentration of 10 mg/dm³, is investigated. It is found that the complex liquid coagulation reagent obtained by acidic activation of alumina production wastes “red mud” is an effective coagulant. At a dose of the coagulant of 150 mg/dm³ the degree of dye extraction removal was 95 %.

Keywords: red mud, acid activation, wastewater, dyes, coagulation.

1. Вступ

Щороку в Україні продовжує зростати антропогенне та техногенне навантаження на навколишнє середовище, а науково-технічний прогрес пришвидшує темпи зростання об'ємів промислового виробництва і їх масштаби. Серед об'єктів навколишнього середовища, на які здійснюється найбільш інтенсивний негативний вплив підприємствами хімічної та суміжних галузей промисловості, є водні ресурси. Дійсно, за витратою води на одиницю цільової продукції саме хімічна промисловість характеризується як вельми водосємна і за цим показником вона випереджає багато інших галузей промислового комплексу. Високий рівень споживання води обумовлює великий обсяг промислових стічних вод, які мають високий ступінь забруднення і становлять небезпеку для навколишнього середовища.

Раціональне природокористування передбачає не лише зменшення шкідливих викидів у природне середовище, а й комплексне використання природних ресурсів, утилізацію відходів виробництва. Технології, які використовуються на даному етапі розвитку світової науки і техніки, покищо не дозволяють переробити сировину з її максимальним використанням та мінімальним утворенням відходів. Тому питання ресурсозбереження, запровадження безвідходних або маловідходних технологій є все більш актуальними та невідкладними.

В цьому плані на серйозну увагу заслуговує стан справ з утворенням і накопичуванням відходів підприємствами глиноземної галузі. Так, боксити, які переробляє Миколаївський глино-

земний завод (МГЗ), складаються зі сполук алюмінію (гібсит, беміт, аморфні гідроксиди алюмінію) і феруму (гетит, алюмогетит, гематит, дисперсний гематит) та ряду мінералів, таких як каолінит, кварц, циркон, рутил, анатаз, пірит та ін. Технологічна схема переробки бокситів включає подрібнення їх в кульових млинах у присутності концентрованого лужного розчину з додаванням гідроксиду кальцію у вигляді вапняного молока. Вилуговування алюмінію з бокситу здійснюється в автоклавах з механічним перемішуванням. Пульпу після сепарації спрямовують до апаратів згущення і промивки, де алюміній- та ферумвмісний розчин відділяється від шламу. Останній після багаторазового промивання потрапляє до шламосховища.

Утворений дрібнодисперсний шлам (так званий “червоний шлам”) складається, головним чином, з оксидів феруму, алюмінію, кальцію, титану, силіцію та зі сполук цінних мікроелементів, регенерація багатьох з яких є прогнозовано рентабельною.

Кількість накопичених (через відсутність переробки) відходів глиноземних підприємств обчислюється сотнями мільйонів тонн. Щорічний приріст тільки на одному із заводів становить близько 800 тис. т. Щорічно в атмосферу потрапляють мільйони частинок шкідливих речовин. Слід зазначити, що технічні умови використання “червоних шламів” у промисловості і сільському господарстві до цього часу не розроблені.

Проблема накопичення “червоних шламів” подібна до проблеми складування осадів водочищення. Як ті, так і інші являють в першоутвореному (нативному) вигляді шламopodobні або високообводнені осади. У абсолютній більшості такі осади (шлами) відправляють у відвали, де вони негативно впливають на навколишнє середовище, а під впливом вітрової дефляції можуть привести до екологічної катастрофи (Угорщина, 2012 р.). Загальний об’єм накопичених подібних відходів досягає в Україні 5 млрд т, а їх відвали займають площу більше 33 тис. га, і тільки від 3...5 % відходів використовується як вторинна сировина [1, 2].

Утилізаційна переробка подібних осадів є технологічно складною і високовартісною частиною очисних комплексів. Вона включає кондиціонування, зневоднення, знезараження (за наявності токсичних органічних інгредієнтів), сушіння, кондиціонування, використання води, що вивільнюється з осадів, і власне корисну переробку або екологічно прийнятне знищення [3].

Через відсутність ефективних технологій переробки вказані шлами в більшості випадків просто складують на ізольованих територіях — шламосховищах. Що ж до “червоного шламу”, то площа типового заводського його сховища становить зазвичай 100...200 га, що практично дорівнює території глиноземного заводу. Незважаючи на те, що шламосховища облаштовують таким чином, щоб проникнення в ґрунтові води наявних у шламі лужних сполук було утруднено, вони в будь-якому випадку становлять загрозу для навколишнього середовища.

Встановлено, що “червоні шлами”, в принципі, можна використовувати у виробництві будівельних матеріалів (цемент, керамзит, кераміка, цегла), залізрудного агломерату й ковтунів (замість бентонітових глин), адсорбенту для очищення промислових газів від оксидів сірки й азоту, лакофарбових матеріалів, тощо. Проте з причини вказаної технологічної і економічної обтяжливості операцій попереднього, підготовчого кондиціонування “червоних шламів” такий напрям реальної утилізації останніх упирається в екологічні і технологічні утруднення і перешкоди.

В той же час, відомо, що для очищення стічних вод, забруднених барвниками, використовують саме ферумвмісні та алюмінійвмісні коагулянти, виготовлені із дорогих чистих реактивів, що впливає на їх вартість. Тому доцільно як сировину для виготовлення коагулянтів використовувати відходи вітчизняних виробництв, тим самим зменшуючи техногенне навантаження на навколишнє середовище.

У процесі пошуку ефективного, екологічно безпечного та найбільш економічно вигідного коагулянту й було досліджено відходи виробництва глинозему, а саме — “червоний шлам”, що утворюється при отриманні глинозему з бокситів лужним способом Байера, оскільки такі відходи містять до 50 % Fe_2O_3 та 10 % Al_2O_3 . У шламонакопичувачах Миколаївського глиноземного заводу накопичено 15...17 млн т “червоного шламу”. Шламосховище вже близьке до наповнення, і проблема вторинного використання шламу стоїть дуже гостро, адже через відсутність

ефективних і економних технологій його переробки накопичення триває, і площі складування невпинно зростають. З огляду на це, отримання з відходів глиноземного заводу саме коагуляційного реагенту та використання його в технології очищення стічних вод є, передусім, важливим завданням з точки зору екологічної безпеки, а також має достатній економічний ефект, і, як наслідок, економічну рентабельність.

Метою даної роботи є отримання з відходів глиноземного заводу — “червоних шламів” — кислотною активацією товарного продукту для використання його в технології очищення стічних вод як вихідного коагуляційного реагенту.

2. Експериментальна частина

2.1. Матеріали

Досліджуються модельні і реальні зразки стічних вод, забруднених барвниками різного походження, зокрема, барвником “активний яскраво-блакитний КХ” і “активний яскраво-помаранчевий КХ”, а також відходи глиноземних виробництв “червоний шлам” та гідролізна сульфатна кислота (рисунки 1 та 2).

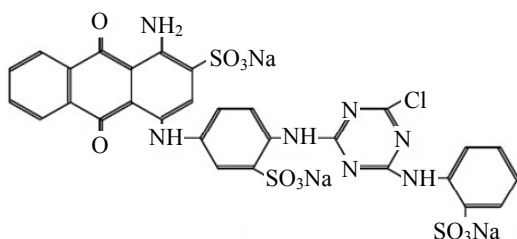


Рис. 1. Структурна формула барвника “активний яскраво-блакитний КХ”

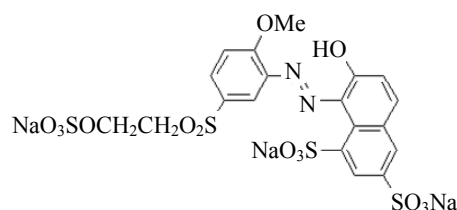


Рис. 2. Структурна формула барвника “активний яскраво-помаранчевий КХ”

2.2. Методики

Для отримання комплексного коагуляційного реагенту використовували кислотну активацію “червоного шламу”. Кислотну активацію проводили за такою методикою: наважку червоного шламу завантажували у термостійкий реактор, туди ж додавали розрахований об’єм 25 %-го розчину сульфатної кислоти, герметизували реактор гумовим корком зі зворотним холодильником і закріплювали на поверхні нагріву холодної електричної плитки із закритою спіраллю. Після ввімкнення електроплитки і зворотного холодильника реакційна суміш доводилась до кипіння і кип’ятилась при низькій інтенсивності пароутворення впродовж (40 ± 5) хв. Без вимкнення зворотного холодильника реактор охолоджували на повітрі приблизно до 343 К, а потім з вимкненим холодильником — струменем води до температури 313 К. Реакційну суміш фільтрували на вакуумному нутч-фільтрі. Після повного відділення розчину осад на фільтрі промивали і промивні води об’єднували. Визначали в готовому продукті концентрацію і ступінь вилучення Al_2O_3 та $Fe_{зар}$ в розчині досліджуваного реагенту.

Коагуляційне очищення стічних вод досліджувалось також (для порівняння) на таких стандартних коагулянтах як $Al_2(SO_4)_3$, $FeSO_4$ та синтезованому з “червоного шламу” (за наведеною методикою) ферум- та алюмінійвмісному коагулянті. Коагуляційна обробка здійснювалася впродовж 60 хв при рН 9...9,5.

3. Результати та обговорення

Для кислотної активації “червоного шламу” можна використовувати мінеральні кислоти, такі як HCl , HNO_3 , H_2SO_4 , але в даній роботі на основі попередньо проведених досліджень обрано сульфатну кислоту, оскільки в результаті отриманий комплексний коагуляційний реагент є сульфатом феруму та алюмінію, який є більш ефективним коагулянтом.

Досліджували вплив дози сульфатної кислоти та тривалості кислотної активації на ефективність вилучення феруму з “червоних шламів” у розчин коагулянту (табл. 1). Встановлено, що зі збільшенням часу контакту кислоти відбувається зниження вмісту основного компонента у розчині коагулянту внаслідок сульфатизації самого розчину, а збільшення дози кислоти приз-

водить до погіршення якості продукту через розбавлення та наявності вільної кислоти у коагуляційному реагенті.

Таблиця 1

Умови синтезу комплексного реагенту з “червоного шламу” і сульфатної кислоти

Час контакту, хв	Відношення маси кислоти до маси шламу	Вміст феруму, г/дм ³
40	10:1	5,25
	15:1	4,38
	20:1	4,13
	25:1	4,5
40	50:1	1,81
	75:1	2,56
	100:1	2,6
60	75:1	3,65
90		3,65
120		1,6

Низький вміст феруму у розчині коагуляційного реагенту ускладнює застосування його в технології водоочищення. Тому як альтернативне джерело сульфатної кислоти обрано відходи титанових виробництв — “гідролізну сульфатну кислоту”. Гідролізна кислота являє собою темно-зелену прозору рідину з вмістом сульфатної кислоти до 25 %, з якої при тривалому стоянні випадають сульфати заліза у вигляді гептагідрату (до 7 %).

Встановлено, що при кислотній активації “червоного шламу” відходом титанового виробництва — “гідролізною сульфатною кислотою”, яка містить у своєму складі сполуки феруму, з метою отримання комплексного коагуляційного реагенту якість готового продукту суттєво залежить від співвідношення “маса кислоти до маси шламу” ($m_{\text{кислоти}}:m_{\text{шламу}}$). Результати аналізу на вміст в комплексному коагулянті феруму наведено в табл. 2.

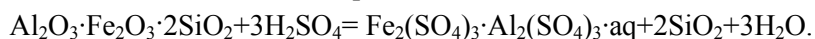
Таблиця 2

Умови отримання комплексного реагенту

Час контакту, хв	Співвідношення $m_{\text{кислоти}}:m_{\text{шламу}}$	Вміст феруму, г/дм ³
40	15:1	35...40
	20:1	70...80
	25:1	70...75
	50:1	95...100
	75:1	245...250
	100:1	100...110

При аналізі отриманих даних відмічаємо, що при співвідношенні $m_{\text{кислоти}}:m_{\text{шламу}}=75:1$ концентрація комплексного ферум- та алюмінійвмісного коагуляційного реагенту сягає 250 г/дм³ і є максимально можливою за даних умов (обумовлюється повнотою перебігу основного процесу). Подальше збільшення норми кислоти негативно впливає на якість синтезованого зразка, а саме зменшується вміст основного коагулюючого компонента зі збільшенням вільної кислотності продукту. Використання такого реагенту при проведенні коагуляційного очищення водних об'єктів потребує збільшення дози коагуляційного та підлужуючого реагенту, що є недоцільним в технології водопідготовки та водоочищення.

Механізм кислотної активації можна представити як:



Ефективність отриманого комплексного коагуляційного реагенту перевіряли на модельних і реальних зразках стічної води з вмістом барвників “активний яскраво-помаранчевий КХ”

10 мг/дм³ та “активний яскраво-блакитний КХ” 10 мг/дм³, які є характерними для стічних вод текстильних підприємств. Зважаючи на те, що зі збільшенням співвідношення $m_{\text{кислоти}}:m_{\text{шламу}}$ зростає кислотність коагуляційного реагенту, для перевірки ефективності готового коагулянту для очищення стічних вод обрано коагуляційний реагент, отриманий при співвідношенні $m_{\text{кислоти}}:m_{\text{шламу}}=50:1$.

За результатами досліджень встановлено, що при очищенні стічних вод від барвника “активний яскраво-блакитний КХ” концентрацією 10 мг/дм³ застосування відомих “чистих” залізних і алюмінієвих коагулянтів є ефективним. Так, при дозі коагулянтів 40 мг/дм³ за металом ефективність знебарвлення стічних вод складає 95 % для FeSO₄ та майже 98 % для Al₂(SO₄)₃. Використання ж комплексного реагенту виявилось не менш ефективним для знебарвлення стічних вод, забруднених барвником “активним яскраво-блакитним КХ”, але при застосуванні дещо більших доз (рис. 3). Ступінь знебарвлення при концентрації барвника 10 мг/дм³ та дозі коагулянту 150 мг/дм³ склав 95 % (рис. 3, крива 1), а при дозі комплексного реагенту 100 мг Fe/дм³ ефективність очищення модельних зразків стічної води від барвника “активний яскраво-помаранчевий КХ” 10 мг/дм³ склала 93 % (рис. 3, крива 2).

4. Висновки

Використання як товарного продукту комплексного коагуляційного реагенту, отриманого з відходу глиноземних виробництв — “червоного шламу”, є доцільним, оскільки вирішується два актуальні завдання: утилізація відходів виробництва та очищення стічних вод дешевими реагентами.

Література

1. Regularities of low-waste technology of wastewater treatment by coagulation method / I. Kosogina, I. Astrelin, N. Klimenko, A. Kontsevov // Chemistry&Chemical Technology. — 2008. — V2, № 2. — P. 133 — 138.
2. Астрелин, И.М. Современное состояние проблемы накопления и переработки отходов водоочистки в Украине / И.М. Астрелин // Вест. Нац. техн. ун-та “ХПИ”. — 2010. — № 10. — С. 35 — 51.
3. Косогіна, І.В. Ресурсозберігаючі технології коагуляційного очищення стічних вод: [моногр.] / І.В. Косогіна, І.М. Астрелін. — Одеса: Екологія, 2011. — 132 с.

References

1. Kosogina, I. Regularities of low-waste technology of wastewater treatment by coagulation method / I. Kosogina, I. Astrelin, N. Klimenko, A. Kontsevov // Chemistry&Chemical Technology. — 2008. V2. # 2. — pp. 133 — 138.
2. Astrelin, I.M. Sovremennoe sostoyanie problemy nakopleniya i pererabotki otkhodov vodoочистки v Ukraine [The current state of the problem of water purification waste accumulation and recycling in Ukraine] / Astrelin I.M. // Vestnik Natsional'nogo tekhnicheskogo universiteta “KPI” [Herald of the National Technical University “KPI”] — 2010. — #10. — pp. 35 — 51.
3. Kosohina, I.V. Resursozberihaiuchi tekhnolohii koahuliatsiinoho ochyshchennia stichnykh vod: [monohr.] [Resource-saving technologies of coagulation wastewater treatment: monograph] / I.V. Kosohina, I.M. Astrelin. — Odesa, 2011. — 132 p.

Рецензент д-р техн. наук, проф. Одес. нац. політехн. ун-та Кожухар В.Я.

Надійшла до редакції 9 жовтня 2013 р.

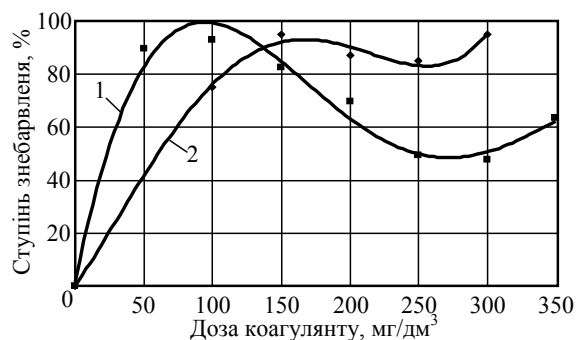


Рис. 3. Вплив дози коагулянту на ефективність очищення стічних вод, забруднених барвниками: “активним яскраво-блакитним КХ” (1); “активним яскраво-помаранчевим КХ” (2)