



УДК 54-414:66.081.2.001.24

**Э.Б. ХОБОТОВА**, докт. хим. наук, профессор, заведующий кафедрой, **И.В. ГРАЙВОРОНСКАЯ**, аспирант, **В.М. КОЛОДЯЖНЫЙ**, докт. физ.-мат. наук, профессор, **Д.А. ЛИСИН**, ассистент, **К.С. МЕХТИЕВ**, студент Харьковский национальный автомобильно-дорожный университет (ХНАДУ), г. Харьков

## РАСЧЕТ ПОКАЗАТЕЛЕЙ АДСОРБЦИИ ШЛАКОВЫМ СОРБЕНТОМ

Определены основные количественные показатели и параметры протекания адсорбционного процесса, оптимальные условия адсорбции полярных органических соединений. Рассчитаны величина и эффективность адсорбции для определенных условий. Создана методика расчета показателей адсорбции шлаковым сорбентом на основе диопсида на достоверных уравнениях регрессии, которая рекомендована для прогнозирования протекания сорбционной очистки вод в реальных условиях.

**Ключевые слова:** шлак, величина адсорбции, сорбент, диопсид, органические соединения.

Комплексное использование и полная утилизация отходов производства являются актуальными техническими проблемами. Отходы можно рассматривать как техногенные источники полезных ископаемых. Некоторые отходы могут служить заменителями материалов и продуктов, используемых в разных сферах деятельности человека. Среди перспективных видов отходов особое место занимают металлургические шлаки.

Ферросплавные шлаки, являющиеся по своему химическому составу алюмосиликатами и включающие аморфное состояние веществ, способны проявлять сорбционные свойства по отношению к полярным органическим молекулам [1]. Это позволяет использовать их в процессах очистки питьевой воды и промышленных сточных вод.

У металлургического шлака, образующегося при производстве сплава FeNi на Побужском ферроникелевом комбинате (ПФНК), выявлены хорошие показатели сорбции при поглощении из водных растворов органических красителей: метиленового синего (МС), конго красного (КК), метилвиолета (МВ) [2, 3]. По минералогическому составу этот шлак является диопсидом  $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$  [4, 5]. Определены оптимальные условия химической кислотной активации шлака ПФНК 0,5 М раствором серной кислоты [6, 7].

Величина адсорбции шлака была рассчитана по формуле

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

где  $C_1$  и  $C_2$  – концентрации сорбата соответственно до и после сорбции;  $V$  – объем раствора сорбата;  $m$  – масса шлакового сорбента.

Величина  $a$  и эффективность сорбции зависят от многих факторов, среди которых главными являются соотношение «сорбат:шлаковый сорбент», время сорбции и кислотность (рН) раствора сорбата. Для определения оптимальных условий сорбции и проведения процесса с высокой эффективностью необходим учет нескольких технологических параметров.

Целью данного исследования была разработка методики расчета показателей адсорбции шлаковым сорбентом в разных условиях процесса. Для решения поставленной задачи использовались многочисленные экспериментальные данные, полученные при изучении влияния на адсорбцию диопсидовым шлаком органического красителя МС экспериментальных условий сорбции: соотношения «МС:шлак», времени и кислотности растворов МС.

Для математического описания процесса адсорбции использовался пакет прикладных программ MATLAB и его подсистемы Toolbox. Данный пакет позволяет проводить технические расчеты и решать широкий спектр научных и инженерных задач, в т.ч. направленных на оптимизацию систем. Методом наименьших квадратов построено уравнение регрессии зависимостей  $a$  и эффективности адсорбции от двух экспериментальных факторов одновременно. Коэффициенты уравнений получены с 95 %-й вероятностью.

Разработка расчета показателей адсорбции шлаковым сорбентом проходила в два этапа. На первом этапе были проанализированы данные по изменению количественных показателей адсорбции в зависимости от экспериментальных параметров процесса. На втором этапе осуществлялась математическая обработка экспериментальных результатов с получением уравнений

регрессии количественных характеристик адсорбции от определенных параметров процесса и построением соответствующих графических зависимостей.

Рассмотрим подробнее влияние соотношения «МС:шлак» и времени на протекание адсорбции МС.

Этап 1. С увеличением количества шлака эффективность адсорбции увеличивается, однако характер роста этого показателя неодинаковый для разных стадий процесса. В начальный период для достижения достаточной эффективности адсорбции необходимо 5000-кратное превышение количества шлака над количеством МС. За пять суток аналогичная эффективность достигается при 1250-кратном превышении количества шлака. Кривые изменения эффективности адсорбции в зависимости от соотношения «МС:шлак», начиная с интервалов адсорбции 10 сут, характеризуются увеличением эффективности при избытке сорбента не менее 1000.

При «МС:шлак»=2 мг/г после 11 сут начинается десорбция, потому данное соотношение нельзя рекомендовать для длительной сорбции. В этом случае зарегистрирована наивысшая  $a$  (1,17 мг/г на 11 суток) при самой низкой эффективности очистки 58,5 %.

Целесообразнее использовать соотношение «МС:шлак»=1 мг/г, при котором на протяжении первых 12 сут  $a$  и эффективность очистки возрастают с наибольшей скоростью. Эффективность очистки 92 % регистрируется при достаточно высоком значении  $a$  (0,92 мг/г). На протяжении 30 сут десорбции не отмечено.

Этап 2. Из общего количества первичных экспериментальных результатов для разработки методики использованы данные, которые свидетельствуют об отсутствии десорбции МС. Они позволили получить уравнения регрессии зависимостей  $a$  и эффективности адсорбции от времени сорбции ( $t$ ) и соотношения «МС:шлак» ( $n$ ).

Уравнение регрессии « $a-t-n$ » имеет вид:

$$a = 2,11 + 0,02222 t - 3,266 n - 0,0008168 t^2 + 0,01455 t \cdot n + 1,579 n^2. \tag{1}$$

Оно является уравнением второго порядка по параметрам процесса  $t$  и  $n$ . Данная зависимость изображена графически на рис. 1. Красным и оранжевым цветом отмечены оптимальные условия адсорбции, соответствующие наибольшим значениям  $a$ .

Более тщательный анализ экспериментальных данных и указанный выше математический подход позволили получить уравнение регрессии третьего порядка

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

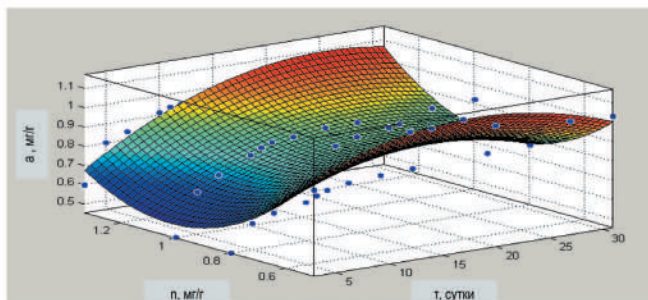


Рисунок 1 – Графическое изображение зависимости (1)

Графическое изображение зависимости (2) приведено на рис. 2. Как видно из рис. 1 и 2, во втором случае поверхность трехмерной зависимости менее изогнута, расширена область оптимальных значений  $a$ . Таким образом, уравнение регрессии третьего порядка (2) более точно отражает зависимость « $a-t-n$ » и может быть рекомендовано для расчета показателя  $a$ .

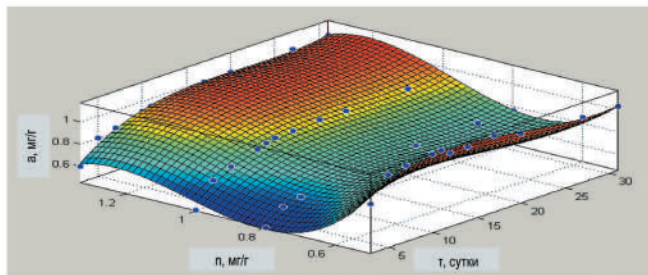


Рисунок 2 – Графическое изображение зависимости (2)

Уравнение регрессии второго порядка для зависимости эффективности извлечения сорбата МС ( $E$ ) от  $t$  и  $n$  выглядит следующим образом:

$$E = -52,64 + 2,256 t + 242,9 n - 0,07112 t^2 + 1,012 t \cdot n - 132,8 n^2. \tag{3}$$

Оно изображено графически на рис. 3.

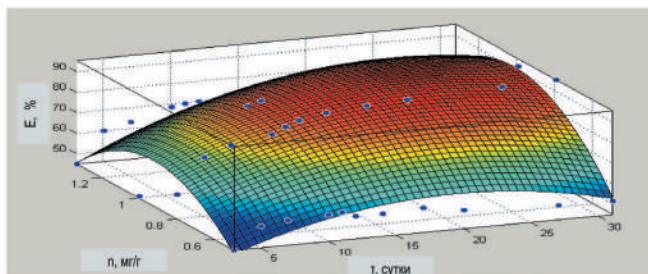


Рисунок 3 – Графическое изображение зависимости (3)

Широкая область оптимальных значений  $E$ , которые проявляются в тех же интервалах значений  $t$  и  $n$ , что и для зависимости « $a-t-n$ », выраженной уравнением ре-



грессии третьего порядка, является подтверждением правильности выбора уравнения (2) для описания зависимости «а–т–п».

Рассмотрим поэтапно влияние факторов pH раствора сорбата и времени на протекание сорбции МС.

Этап 1. Кислотность водных растворов, из которых происходит адсорбция органических красителей, влияет на протекание сорбции и изменяет ее количественные показатели. Адсорбция из очень кислых и щелочных растворов менее интенсивна, чем из нейтральных сред. При увеличении pH с 2,2 до 4,8 наблюдается более значительное ускорение адсорбции, чем при дальнейшем повышении pH до 10,4. Причем разница в скорости адсорбции из растворов с разными pH увеличивается во времени. Практически полное извлечение МС из растворов возможно при  $4,8 \leq \text{pH} \leq 10,4$  за интервал времени не менее 7 суток. Эффективность извлечения МС за данный период составляет 89–97 %, а величина а равна 90–93 % от ее максимума. Следует отметить, что адсорбция МС из очень кислых растворов усложнена по сравнению с адсорбцией из нейтральных растворов.

Этап 2. Получено уравнение регрессии второго порядка для зависимости «а–pH–т»:

$$a = -0,02022 + 0,0312 \text{ pH} + 0,02194 \tau - 0,002069 (\text{pH})^2 - 0,0002651 \text{ pH} \cdot \tau - 0,0009393 \tau^2, \quad (4)$$

которое изображено графически на рис. 4. Область оптимальных значений а – широкая и четко выраженная, что подтверждает достоверность регрессионной зависимости.

Зависимость «Е–pH–т» выражается уравнением регрессии второго порядка

$$E = -10,1 + 15,6 \text{ pH} + 10,97 \tau - 1,034 (\text{pH})^2 - 0,1324 \text{ pH} \cdot \tau - 0,4694 \tau^2, \quad (5)$$

которое графически отображено на рис. 5. Область оптимальных значений Е полностью совпадает с подобной областью для а (рис. 4), что свидетельствует о достоверности уравнений регрессии (4) и (5).

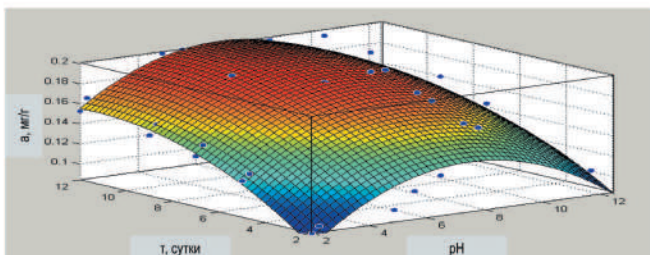


Рисунок 4 – Графическое изображение зависимости (4)

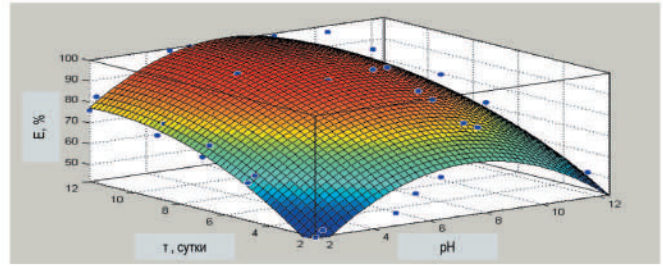


Рисунок 5 – Графическое изображение зависимости (5)

## ВЫВОДЫ

Расчет показателей адсорбции шлаковым сорбентом на основе диоксида базируется на достоверных уравнениях регрессии, включает основные количественные показатели и параметры протекания адсорбционного процесса, позволяет определить оптимальные условия адсорбции полярных органических соединений, рассчитать статическую объемную емкость и эффективность адсорбции для определенных условий. Данная методика расчета защищена авторским свидетельством [8] и рекомендуется для прогнозирования протекания сорбционной очистки вод в реальных условиях.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. **Даценко, В.В.** Изучение химического и минералогического составов шлаков производства ферросплавов / В.В. Даценко, И.В. Грайворонская, Э.Б. Хоботова, В.Н. Баумер // Наукові праці ДонНТУ. Сер. Хімія і хімічна технологія. – 2010. – Вип. 14. – С. 132–142.
2. **Хоботова, Э.Б.** Изучение адсорбции метиленового синего ферроникелевыми шлаками / Э.Б. Хоботова, И.В. Грайворонская // Человек-Природа-Общество : теория и практика безопасности жизнедеятельности, экологии и валеологии. – Симферополь : НИЦ КИПУ, 2011. – Вып. 4. – С. 108–110.
3. **Хоботова, Э.Б.** Кинетические характеристики процесса сорбции на шлаковом сорбенте / Э.Б. Хоботова, И.В. Грайворонская, В.В. Даценко, О.И. Юрченко // Вісник національного технічного університету «ХПІ». – 2010. – № 52. – С. 36–45.
4. **Грайворонская, И.В.** Выявление сорбционных свойств ферросплавных шлаков в зависимости от их структуры и состава / И.В. Грайворонская // Экология и промышленность. – 2010. – № 3. – С. 46–52.
5. **Грайворонская, И.В.** Ферросплавные шлаки как сорбенты при очистке сточных вод / И.В. Грайворонская // Сб. науч. тр. XVIII Междунар. науч.-техн. конф.

- «Экологическая и техногенная безопасность. Охрана водного и воздушного бассейнов. Утилизация отходов». – Х. : УкрВОДГЕО, 2010. – С. 228–236.
6. **Хоботова, Э.Б.** Изучение условий активации шлакового сорбента / Э.Б. Хоботова, И.В. Грайворонская, В.В. Даценко, В.Н. Баумер // *Вісник Донецького національного університету. Серія А : природничі науки.* – 2009. – Вип. 2. – С. 400–406.
  7. **Грайворонская, И.В.** Повышение эффективности сорбционной активности ферроникелевых шла-

- ков / И.В. Грайворонская, Э.Б. Хоботова, В.В. Даценко, О.И. Юрченко, В.Н. Баумер // *Вісник Харківського національного університету.* – 2010. – № 895. Хімія, вип. 18 (41). – С. 256–259.
8. **Свідоцтво про реєстрацію авт. права 43986 Україна.** Методика розрахунку показників адсорбції шлаковим сорбентом / Грайворонська І.В., Колодяжний В.М., Лісін Д.О., Хоботова Е.Б. ; заявник і володілець авторських майнових прав Грайворонська І.В., Колодяжний В.М., Лісін Д.О., Хоботова Е.Б. – Оубл. 28.05.12, Бюл. № 5. – 20 с.

*Поступила в редакцію 05.10.2012*

Визначено основні кількісні показники і параметри перебігу адсорбційного процесу, оптимальні умови адсорбції полярних органічних сполук. Розраховано величину та ефективність адсорбції для визначених умов. Створено методику розрахунку показників адсорбції шлаковим сорбентом на основі діопсиду на вірогідних рівняннях регресії, яка рекомендована для прогнозування перебігу сорбційної очистки води у реальних умовах.

Quantity indexes and parameters of adsorption process, optimal conditions for adsorption of polar organic compounds were determined. Adsorption value and efficiency for specific conditions were calculated. Technique for calculating adsorption parameters with slag sorbent based on diopside on reliable regression equations which are recommended for forecasting of water sorbent cleaning in real conditions was developed.