

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ АКТИВАЦИИ КРАСНЫХ ШЛАМОВ НА СОРБЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛУЧЕННЫХ РЕАГЕНТОВ

Зборовская Б.А., Косогина И.В., Донцова Т.А., Иваненко И.Н.

Национальный технический университет Украины
«Киевский политехнический институт»

Определены основные структурно-сорбционные характеристики отходов глиноземных производств «красный шлам» и полученных на их основе реагентов (образцы АКШ). Показано, что кислотная активация приводит к увеличению удельной поверхности нативного «красного шлама» в 1,8-2,5 раза. Определены точки нулевого заряда (ТНЗ) для всех реагентов и установлено, что наибольший рН, при котором поверхность имеет суммарный нулевой заряд, наблюдается для исходного «красного шлама», а наименьший – для образца АКШ, полученного при кипячении в серной кислоте. Показана эффективность использования полученных из отходов сорбционных реагентов в технологии очистки водных объектов. Степень удаления хромат-ионов из водных растворов полученными образцами АКШ в 6-9 раз выше степени удаления исходным «красным шламом», что связано с увеличением удельной поверхности активированных образцов. Степень удаления ионов меди достигает 81...94% при использовании в качестве сорбента исходного «красного шлама», что можно объяснить большим значением ТНЗ.

Ключевые слова: Красный шлам, кислотная активация, сорбция, удельная поверхность, точка нулевого заряда, нейтрализация.

Введение. В некоторых странах мира (Китай, Австралия, Украина, Индия и др.) ежегодно при переработке бокситовых руд в оксид алюминия образуется приблизительно 70 млн. тонн «красного шлама» [1]. В зависимости от качества боксита и особенностей его переработки «красный шлам» состоит из оксидов металлов Fe_2O_3 , Al_2O_3 , CaO , SiO_2 , TiO_2 , Na_2O , а также элементов-примесей Cu , Be , V , S , Co , Ga , Sc , La , Ce , Mo , Y , Ni [2]. В общем случае, «красный шлам» представляет собой мелкодисперсный материал со средним диаметром частиц меньше 10 мкм и удельной площадью поверхности от 10 м²/г [1]. Содержание воды в нем колеблется в диапазоне 79-93% от общей массы.

Из-за высокой дисперсности и щелочности (рН от 10 до 12,5), а также наличия в составе токсичных элементов при хранении этих отходов в отвалах возникает серьезная экологическая проблема, а именно – загрязнение почв, подземных и поверхностных водных объектов. Кроме этого, хранение «красного шлама» в специально оборудованных отстойниках (шламохранилищах) занимает огромные площади плодородных земель, а хранение сухого «красного шлама» приводит к загрязнению воздуха пылью (воздушная дефляция), которую сложно контролировать.

Использование «красного шлама» для экстракционного удаления из него тяжелых, цветных, редкоземельных металлов и железа имеет место, однако, предлагаемые методы имеют слабые показатели технологичности и рентабельности [2, 3]. «Красный шлам» характеризуется высокой пористостью, высокой прочностью на сжатие, однако, добавки «красного шлама» в сырьевую шихту строительных материалов (кирпич, керамика, стекло, пигменты и т.д.) не приводят к ожидаемым улучшениям их эксплуатационных качеств [2]. Также, «красный шлам» является вторичным сырьем для получения ценных компонентов: Ga , Sc , Nb , Li , V , Rb , Ti и Zr ; улучшает состояние почв, загрязненных тяжелыми металлами (ионы тяжелых металлов переходят в связанную оксидную либо карбонатную формы) [2]. Но выше перечисленные существующие технологии повторного использования не решают проблему утилизации «красного шлама», а для извлечения ценных компонентов предложенные методы экономически нецелесообразны.

К основным методам утилизации «красных шламов» относят активацию либо нейтрализацию по-

верхности отходов глиноземных производств и понижение рН исходных образцов «красного шлама» до рН 8, в результате чего достигается высвобождение химически адсорбированного натрия, нейтрализация токсичных металлов в щелочной среде и перевод их в нерастворимые соединения при данном значении рН.

Нейтрализацию «красного шлама» проводят различными минеральными кислотами, оксидом углерода (IV), морской водой [4], спеканием [5, 6] и биовыщелачиванием [3]. Активированный спеканием и прокаливанием «красный шлам» используют для адсорбции газов из газовых смесей [7].

Использование нейтрализованных «красных шламов» является перспективным в технологии водоочистки, особенно использование активированных образцов «красных шламов» в качестве сорбентов для удаления тяжелых металлов, красителей, фосфатов, нитратов, фторидов [8-17]; носителей катализатора и как собственно катализатор [18-19]; может служить источником железа, алюминия, титана и других металлов [1]. «Красный шлам» после нейтрализации является особенно перспективным для адсорбции ионов тяжелых металлов (Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{6+} та Cd^{2+}) из сточных вод из-за высокой поверхностной реакционной способности оксидов, что создает предпосылки для разработки технологии утилизации «красного шлама» нейтрализацией в коммерческий продукт с последующим использованием его в процессах водоочистки.

Целью данной работы является: установление влияния условий активации и нейтрализации отходов производств «красный шлам» на сорбционные свойства полученных образцов активированного «красного шлама» (АКШ); проверка эффективности использования полученных из отходов сорбционных реагентов в технологии очистки водных объектов; установление основных сорбционных характеристик исходных образцов «красного шлама» и полученных на его основе образцов АКШ.

Объекты и методы. Синтез образца АКШ 1: навеску «красного шлама» смешивали с раствором сульфатной кислоты концентрации 2 моль/дм³ при массовом отношении «красный шлам»: кислота = 1:1,5 и кипятят в течение 1 ч. Предварительно охлажденную смесь нейтрализовали слабощелочным раствором NaOH (рН от 8 до 9), после чего жидкую фазу отделяли центрифугированием,

а нейтрализованный продукт промывали подогретой (50...60°C) дистиллированной водой и снова отделяли жидкую фазу центрифугированием. Окончательное высушивание образца проводили при температуре 110°C в течение 4 ч с последующим измельчением продукта.

Синтез образцов АКШ 2, 3 и 4: навеску «красного шлама» смешивали с раствором кислоты при массовом отношении «красный шлам»: кислота = 1:2 концентрацией 0,5 моль/дм³ нитратной кислоты (АКШ 2), сульфатной кислоты (АКШ 3) и хлоридной кислоты 0,5 моль/дм³ (АКШ 4). После добавления кислоты смесь выдерживали в течение 1 суток. Далее смесь нейтрализовали слабощелочным раствором NaOH (рН от 8 до 9), после чего жидкую фазу отделяли центрифугированием, а нейтрализованный продукт промывали подогретой (50...60°C) дистиллированной водой и снова отделяли жидкую фазу центрифугированием. Окончательное высушивание образца проводили при температуре 150°C в течение 4 ч с последующим измельчением продукта.

Удельную площадь поверхность и предельный объем сорбционного пространства образцов определяли статистическим эксикаторным методом по адсорбции паров бензола. Удельную площадь поверхность рассчитывали по формуле:

$$S_{уд} = \frac{\Delta g \cdot N_A \cdot S_0}{g_{сорб} \cdot M_{бенз}}, \quad (1)$$

где Δg – масса сорбированного бензола, г; N_A – число Авогадро, 6,02 · 10²³ моль⁻¹; S_0 – площадь, занимаемая одной молекулой бензола, 39 · 10⁻²⁰ м²; $g_{сорб}$ – масса образца, г; $M_{бенз}$ – молярная масса бензола, 78 г/моль.

Объем адсорбционного пространства рассчитывали по формуле:

$$a_s = (m_p - m_0) / m_0 \cdot d_0, \quad (2)$$

где m_p – масса образца после контакта с бензолом, г; m_0 – масса исходного образца, г; d_0 – плотность бензола при данной температуре, г/см³.

Суммарную пористость определяли по заполнению пор водой. Объем макропор находили по разности между суммарной пористостью и предельным объемом адсорбционного пространства:

$$V_{сум} = V_{\Sigma} - a_s. \quad (3)$$

Точку нулевого заряда (ТНЗ) образцов определяли двумя способами: методом потенциометрического титрования Паркса и кислотно-основным титрованием при различных ионных силах раствора.

Концентрацию ионов хрома определяли по стандартной фотометрической методике при $\lambda = 540$ нм с дифенилкарбазидом в кислой среде, а меди – при $\lambda = 590$ нм в виде аммиачного комплекса.

Степень удаления (X, %) поллютантов рассчитывали по формуле:

$$X = (c_0 - c_p) / c_0 \cdot 100\%, \quad (4)$$

где c_0 – исходная концентрация раствора, ммоль/дм³; c_p – равновесная концентрация раствора, ммоль/дм³.

Адсорбционную емкость образцов находили по формуле:

$$\Gamma = (c_0 - c_s) / g \cdot V, \quad (5)$$

c_0 – исходная концентрация поллютанта в растворе, ммоль/дм³; c_s – равновесная концентрация поллютанта в растворе, ммоль/дм³; g – масса адсорбента, г; V – объем раствора, взятого для адсорбции, дм³.

Результаты и их обсуждение. В таблице 1 приведены основные сорбционные характеристики полученных образцов АКШ и исходного «красного шлама».

Таблица 1

Структурно-сорбционные характеристики полученных образцов

Образец	$S_{уд}$, м ² /г	V_{Σ} , см ³ /г	$V_{макро}$, см ³ /г	a_s , см ³ /г
АКШ 1	78	0,42	0,33	0,09
АКШ 2	58	0,34	0,28	0,06
АКШ 3	54	0,27	0,22	0,05
АКШ 4	64	0,29	0,23	0,07
«Красный шлам»	29	0,24	0,19	0,05

Как видно из таблицы, все активированные образцы имеют более развитую поверхность, чем исходный красный шлам, причем, кипячение и обработка сульфатной кислотой способствует развитию поверхности, пористости и адсорбционного пространства в наибольшей степени. Увеличение значений суммарного объема пор и адсорбционного пространства находятся в строгом соответствии со значениями удельными площадями поверхности.

Результаты по ТНЗ полученных образцов АКШ и «красного шлама» представлены в таблице 2. Как видно из приведенных данных, значения ТНЗ, полученные обоими методами, достаточно хорошо согласуются друг с другом. Наибольший рН, при котором поверхность имеет суммарный нулевой заряд, наблюдается для исходного «красного шлама». Кислотная активация «красного шлама» значительно уменьшила значение ТНЗ во всех случаях, однако, наибольшим образом нейтрализовался АКШ 1, затем АКШ 3, АКШ 4 и АКШ 5.

Таблица 2

ТНЗ образцов

Образец	ТНЗ	
	Метод 1	Метод 2
АКШ 1	4,7	4
АКШ 2	5,9	5,5
АКШ 3	5,5	4,9
АКШ 4	5,7	5,1
«Красный шлам»	8,2	8,5

Таблица 3

Степень извлечения хроматов от продолжительности процесса адсорбции

Образцы	рН	Степень извлечения, %				
		0,5 ч	1 ч	2 ч	3 ч	4 ч
АКШ 1	2	8	10	17	20	18
	4	3	10	13	15	15
АКШ 2	2	6	15	19	20	25
	4	9	15	18	16	23
АКШ 3	2	5	9	19	18	18
	4	6	9	16	17	22
АКШ 4	2	7	14	19	26	24
	4	5	12	25	27	26
«Красный шлам»	2	1,83	3	3	2	3

*Исходная концентрация хроматов 5 мг/дм³ (в пересчете на хром Cr⁶⁺)

Известно, что удаление анионов из водных растворов более эффективно происходит с уменьшением рН раствора. В связи с этим, кинетику извлечения хромат-ионов исследовали при рН 2 и 4. Зависимость степени удаления хроматов от продолжительности процесса адсорбции представлена в таблице 3. Как видно из таблицы, степень удаления хромат-ионов из водных растворов АКШ в 6-9

раз превышает степень удаления «красным шламом». Также, для всех образцов АКШ с увеличением времени и уменьшением pH степень удаления увеличивается.

Влияние ионной силы (KCl концентрации 0,1 моль/дм³) на кинетику удаления хроматов АКШ 1 и АКШ 2 представлено на рисунке 1. Согласно представленным данным, максимальная адсорбция (до 50%) во всех случаях наблюдается при продолжительности сорбции 1 час.

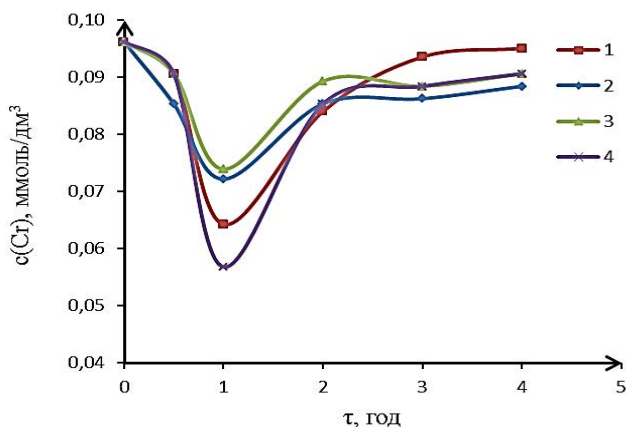


Рис. 1. Влияние ионной силы на эффективность сорбции соединений хрома (Cr⁶⁺):

1 – образец 1 (pH 2); 2 – образец 1 (pH 4);
3 – образец 2 (pH 2); 4 – образец 2 (pH 4).

Таблица 4
Степень удаления ионов меди из водных растворов от продолжительности процесса адсорбции

Образец	c_0 (Cu), ммоль/дм ³	pH	τ , ч	X, %
АКШ 1	0,8	5,5	3	84
АКШ 2				81
АКШ 3				90
АКШ 4				93
«Красный шлам»				94

Также была исследована сорбция катионов на исследуемых образцах из водных объектов на примере ионов меди. Сорбция ионов меди с концентрацией 1 ммоль/дм³ в кислой среде (pH меньше 5) не превышала и 5%. Степень удаления меди из водных

растворов при pH близком к pH начала осаждения меди достигает 81-94% (таблица 4) и наилучшим образом удаляется исходным «красным шламом», что можно объяснить большим значением ТНЗ.

В связи с этим, была определена сорбционная емкость исследуемых образцов к ионам меди при pH 5,5, которая приведена в таблице 5.

Таблица 5
Адсорбционная емкость образцов к ионам меди (II)

Образец	a, ммоль/г
АКШ 1	0,62
АКШ 2	0,48
АКШ 3	0,54
АКШ 4	0,56
«Красный шлам»	0,59

Как следует из данных приведенных в таблице, максимальной сорбционной емкостью, несмотря на низкое значение ТНЗ, обладает АКШ 1, далее нативный «красный шлам», АКШ 4, АКШ 3 и АКШ 2. Такой ряд можно объяснить совместным влиянием удельной площади поверхности (в большей степени) и значением ТНЗ.

Выводы. Установлено влияние условий активации и нейтрализации отходов производств «красный шлам» на сорбционные свойства полученных образцов реагентов водоочистки. Определены основные сорбционные характеристик исходных образцов «красного шлама» и полученных на его основе образцов АКШ. Кислотная активация отходов глиноземных производств приводит к увеличению удельной площади поверхности «красного шлама» (до 2,5 раз) и значительной его нейтрализации, что способствует использованию полученного реагента в качестве сорбента для удаления катионов металлов из сточных вод. Степень удаления хромат-ионов при содержании в модельных образцах сточных вод 5 мг/дм³ (в пересчете на ион Cr⁶⁺) из водных растворов образцами АКШ в 6-9 раз выше степени удаления исходным «красным шламом», что связано с увеличением удельной поверхности активированных образцов от 29 м²/г для АКШ1. Обнаружена высокая эффективность извлечения ионов меди нативным красным шламом и активированными образцами из водных растворов с концентрацией 1 ммоль/дм³ при pH 5,5, что соответствует pH осаждения меди и достигает 81...94%.

Список литературы:

- Chandra M., Harekrushna S., Santosh K. et. al. Progress of Red Mud Utilization: An Overview // Himanshu American Chemical Science Journal. – 2014. – 476. – P. 255-279.
- Губіна В. Г., Кадошніков В. М. Червоні шлами Миколаївського глиноземного заводу – цінна техногенна сировина // Геолого-мінералогічний вісник. – 2005. – № 2. – 102 с.
- Wang P., Dong-Yan L. Physical and Chemical Properties of Sintering Red Mud and Bayer Red Mud and the Implications for Beneficial Utilization // Materials. – 2012. – 5(10). – P. 1800-1810.
- Shuwu Z., Changjun L., Zhaokun L., Xianjia P., Haijing R., Jun W. Arsenate removal from aqueous solutions using modified red mud // Journal of hazardous materials. – 2008. – 152(2). – P. 486-492.
- Vinod K., Monika G., Saurabh S. Process development for the removal of lead and chromium from aqueous solutions using red mud an aluminium industry waste // Wat. Res. – 2000. – 35(5). – P. 1125-1134.
- Wang S. B., Boyjoo Y., Choueib A., Zhu Z. H. Removal of dyes from aqueous solution using fly ash and red mud // Water Res. – 2005. – 39. – P. 129-138.
- Chen Y., Li J., Huang F. J. The Performance Research on Absorbing SO₂ Waste Gas with Bayer Red Mud (In Chinese) // Guizhou Univ. Technol. Nat. Sci. Ed. – 2007. – 36. – P. 30-37.
- Shing J. S. Method of activation of red mud. US Patent 4017425. – 1977.
- Sukr D., Dunyamin G., Mehmet B. Phosphate removal by using activated red mud from Seydisehir Aluminium Factory in Turkey // Journal of International Environmental Application and Science. – 2006. – 1. – P. 98-106.
- Cengeloglu Y., Mehmet E., Mustafa E. Tor A. Removal of phenol from aqueous phase by using neutralized red mud // Journal of Colloid and Interface Science. – 2006. – 300(2). – P. 498-503.

11. Cengeloglu Y., Tor A., Gulsin A., Mustafa E., Sait G. Removal of boron from aqueous solution by using neutralized red mud // *Journal of hazardous materials*. – 2007. – 142(1-2). – P. 412-417.
12. Burke I. T., Mayes W. M., Peacock C. L., Brown A. P., Jarvis A.P., Gruiz K. Speciation of arsenic, chromium and vanadium in red mud samples from the Ajka spill site // *Environmental Science & Technology*. – 2012. – 46 (6). – P. 3085-3092.
13. Luo L., Ma C., Ma Y., Zhang S., Lv J., Cui M. New insights into the sorption mechanism of cadmium on red mud // *Environ Pollut*. – 2011. – 159(5). – P. 1108-1121.
14. Palmer Sara J., Nothling M., Bakon K., Frost R. Thermally activated seawater neutralised red mud used for the removal of arsenate, vanadate and molybdate from aqueous solutions // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2010. – 342(1). – P. 147-154.
15. Cengeloglu Y., Kir E., Ersoz M. Removal of fluoride from aqueous solution by using red mud // *Purif. Technol*. – 2002. – 28. – P. 81-86.
16. Li Y. Z. Phosphate removal from aqueous solutions using raw and activated red mud and fly ash // *J. Hazard. Mater*. – 2006. – 137. – P. 374-383.
17. Shuwu Z., Changjun L., Zhaokun L., Xianjia P., Haijing R., Jun W. Arsenate removal from aqueous solutions using modified red mud // *Journal of hazardous materials*. – 2008. – 152(2). – P. 486-492.
18. Sushil S., Batra V. S. Catalytic applications of red mud, an aluminium industry waste: A review // *Applied Catalysis B. Environmental*. – 2008. – 81. – P. 64-77.
19. Erdem M., Altundogan H. S., Tumen F. Removal of hexavalent chromium by using heat-activated bauxite // *Miner. Eng*. – 2004. – 17. – P. 1045-1052.

Зборовська Б.О., Косогіна І.В., Донцова Т.А., Іваненко І.М.

Національний технічний університет України

«Київський політехнічний інститут»

ВПЛИВ УМОВ АКТИВАЦІЇ ЧЕРВОНОГО ШЛАМУ НА СОРБЦІЙНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОТРИМАНИХ РЕАГЕНТІВ

Анотація

Визначено основні структурно-сорбційні характеристики відходів глиноземних виробництв «червоний шлам» і отриманих на їх основі реагентів (зразки АКШ). Показано, що кислотна активація призводить до збільшення питомої поверхні нативного «червоного шламу» в 1,8-2,5 рази. Визначено точки нульового заряду (ТНЗ) для всіх реагентів і встановлено, що найбільший рН, при якому поверхня має сумарний нульовий заряд, спостерігається для вихідного «червоного шламу», а найменший – для зразка АКШ, отриманого при кип'ятінні в сульфатній кислоті. Показано ефективність використання отриманих з відходів сорбційних реагентів в технології очищення водних об'єктів. Ступінь видалення хромат-іонів з водних розчинів отриманими зразками АКШ в 6-9 разів вище ступеня видалення вихідним «червоним шламом», що пов'язано зі збільшенням питомої поверхні активованих зразків. Ступінь видалення іонів міді досягає 81... 94% при використанні в якості сорбенту вихідного «червоного шламу», що можна пояснити більшим значенням ТНЗ.

Ключові слова: червоний шлам, кислотна активація, сорбція, питома поверхня, точка нульового заряду, нейтралізація.

Zborovska B.A., Kosohina I.V., Dontsova T.A., Ivanenko I.M.

National Technical University of Ukraine

«Kyiv Polytechnic Institute»

EFFECT OF ACTIVATION OF RED MUD ON SORPTION CHARACTERISTICS OF OBTAINED REACTANTS

Summary

The paper identifies the basic structural and sorption characteristics of the waste alumina production «red mud» and reagents derived from them (samples of ARM). It has been shown that acid activation leads to 1.8-2.5 times increase in the specific surface of the «red mud». Points of zero charge (PZC) for all reactants are determined. It is found that the highest pH at which the surface has a total zero charge is observed for the original «red mud», and the smallest – for ARM sample obtained by boiling in sulfuric acid. The efficiency of waste derived from sorption of reagents in the treatment technology of water bodies is demonstrated. The degree of removal of chromate ions from aqueous solutions of obtained samples ARM is 6-9 times higher than the degree of removal of the original «red mud», which is associated with an increase in the specific surface area of activated samples. The degree of removal of copper ions reaches 81... 94% when used as a sorbent of original «red mud», which can be attributed to the larger value of RZC.

Keywords: red mud, acid activation, sorption, surface area, point of zero charge, neutralization.