

ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИИ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ДВУХКАЛЬЦИЕВЫМ СИЛИКАТОМ

И.Ю. Пашкеев, Г.Г. Михайлов, И.А. Семенова, Л.И. Гагарина

Исследовалась сорбция тяжелых металлов из водных растворов двухкальциевым силикатом. Определены основные сорбционные характеристики двухкальциевого силиката: обменная емкость, коэффициент распределения, степень извлечения, оптимальная высота загрузки в сорбционную колонку. Сделаны выводы о возможности применения двухкальциевого силиката в качестве сорбента некоторых тяжелых металлов из водных растворах для решения экологических проблем.

Увеличение количества антропогенных загрязнений, поступающих в водоемы, ужесточение санитарных требований, предъявляемых к качеству воды, приводят к необходимости осуществления комплекса мероприятий по предотвращению сброса неочищенных или недостаточно очищенных стоков в водные источники. В связи с этим, эффективная очистка сточных вод от радионуклидов и ионов тяжелых металлов приобретает особую актуальность для предприятий уральского региона. В решении этих проблем используются разнообразные методы очистки, сорбционный – один из них.

Как и любой другой, сорбционный метод имеет свои недостатки и преимущества. Поиск надежных, доступных и дешевых сорбционных материалов является актуальной задачей, поэтому, в настоящее время проводятся научно-исследовательские работы на теоретическом и практическом уровнях по использованию в качестве сорбентов как природных материалов (торф, глина), так и техногенных отходов (шлаки, зола).

Авторами представлены результаты исследований, связанных с определением возможности применения самораспадающегося феррохромового шлака, основной минеральной составляющей которого является двухкальциевый силикат, в качестве сорбента радиоактивных и тяжелых металлов из водных растворов.

Шлак феррохромовый самораспадающийся образуется при производстве низкоуглеродистого и среднеуглеродистого феррохрома. Согласно экспертизе, проведенной в Институте испытаний и сертификации минерального сырья при УГГГА г. Екатеринбург, шлак феррохромовый самораспадающийся металлургического производства ОАО «ЧЭМК» соответствует требованиям безопасности и может использоваться в строительстве без ограничений [1]. Химический состав феррохромового шлака представлен в таблице.

Химический состав феррохромового шлака, мас. %

SiO ₂	Cr ₂ O ₃	FeO _{общ}	Al ₂ O ₃	CaO	MgO
25,68	8,25	1,51	4,89	45,89	13,93

Минералогический состав закристаллизовавшихся шлаков производства низкоуглеродистого феррохрома определяется его химическим составом и скоростью охлаждения. По данным рентгенофазового анализа основными минералами являются двухкальциевые силикаты γ -2CaO·SiO₂ (шеннонит), α '- и β -Ca₂SiO₄ и составляют до 95% от общего количества минералов в шлаке [2, 3]. Кроме того, имеется вновь образованная хромистая шпинель – пикохромит (Mg, Fe)(Cr, Al)₂O₄ и периклаз MgO.

Для изучения сорбционных свойств феррохромового шлака использовали растворы, содержащие катионы церия, железа и меди. Растворы готовились из кристаллогидратов нитрата меди (II), хлорида железа (III), нитрата церия (III) (реактивов марки «Ч»). Концентрация приготовленных растворов была 5 г/л. Для трансурановых и группы редкоземельных элементов, в качестве элемента – имитатора использовался церий (Ce) [4].

Навеску шлака, исходя из принятого в методике соотношения твердой (в граммах) и жидкой (в мл) фаз, помещали в колбу и заливали водными растворами нитрата меди, нитрата церия или хлорида железа, устанавливали режим (динамический или статический) и время контакта.

При проведении эксперимента в динамическом режиме, то есть при постоянном перемешивании водного раствора с помощью магнитной мешалки, по истечении времени эксперимента, исследуемый раствор фильтровали через плотный бумажный фильтр (синяя лента) и определяли концентрацию соответствующих металлов в растворе.

При проведении эксперимента в статическом режиме через заданные промежутки времени исследуемый водный раствор отделяли от сорбента и фильтровали через плотный бумажный фильтр. Затем определяли концентрацию церия, меди или железа в растворе. Высокие концентрации меди, более 1 г/л, определяли титриметрически йодометрическим методом [5]. Малые концентрации меди в растворе определяли фотометрическим методом с диэтилдитиокарбаматом [5]. Содержание железа в водном растворе определяли фотометрическим методом с сульфасалициловой кислотой в аммиачном растворе [5]. Высокие концентрации церия в растворе, более 50 мг/л, определяли титриметрическим методом окисления церия персульфатом аммония в кислой среде и последующим титрованием солью Мора в присутствии индикатора – ферроина [5]. Малые концентрации церия в растворе, менее 50 мг/л, определяли фотоколориметрическим методом с Арсеназо-III на фотометре фотоэлектрическом КФК-3 [6].

Для определения полной обменной емкости (ПЕ) феррохромового шлака навеску шлака 2 г заливали раствором нитрата меди (II) определенного объема, содержащего большой избыток сорбируемого иона. Исходная концентрация – 30 г/л, (соотношение твердой и жидкой фаз 1/25; 1/50; 1/100; 1/150). В течение часа сорбент контактировал с водным раствором соли при постоянном перемешивании магнитной мешалкой. После этого раствор фильтровали и определяли концентрацию меди в растворе. Зная исходную массу меди, взятую для эксперимента, и массу меди, оставшейся в растворе, по разности определяли массу меди сорбированной шлаком. Аналогично исследования проводились для ионов железа: навески сорбента по 5 г заливали раствором хлорида железа (III) с концентрацией 20 г/л, (соотношение твердой и жидкой фаз 1/5; 1/10; 1/15; 1/40).

По результатам исследований можно сделать следующие обобщения и выводы.

1. Растворы, полученные после контакта феррохромового шлака с дистиллированной водой и нитратом меди (II), имеют щелочную реакцию. После контакта с дистиллированной водой в статических условиях значения pH растворов находятся в пределах 11,05–11,58, а в динамических изменяется от 11,65 до 8,3. С нитратом меди (II) в динамических условиях значения pH растворов изменяется от 4,81 до 10,87.

2. Динамика изменения концентраций церия, меди и железа в водных растворах представлена на рис. 1–3.

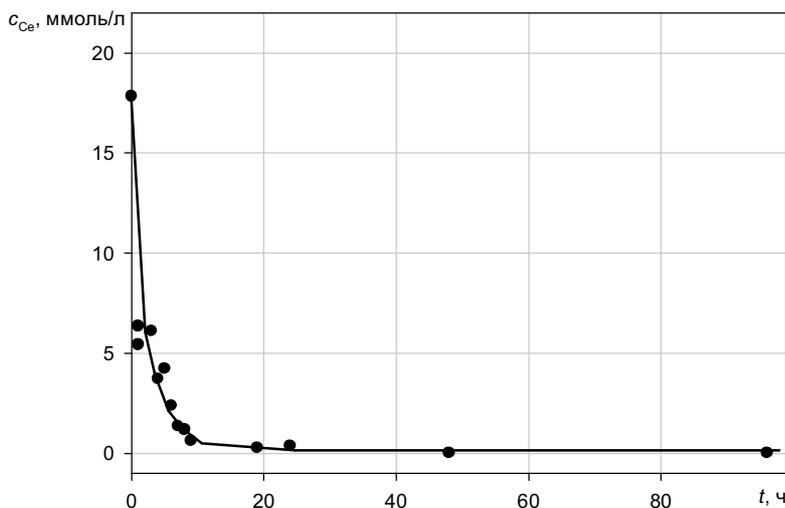


Рис. 1. Изменение концентрации церия в водном растворе нитрата церия (III) при контакте феррохромового шлака в статическом режиме

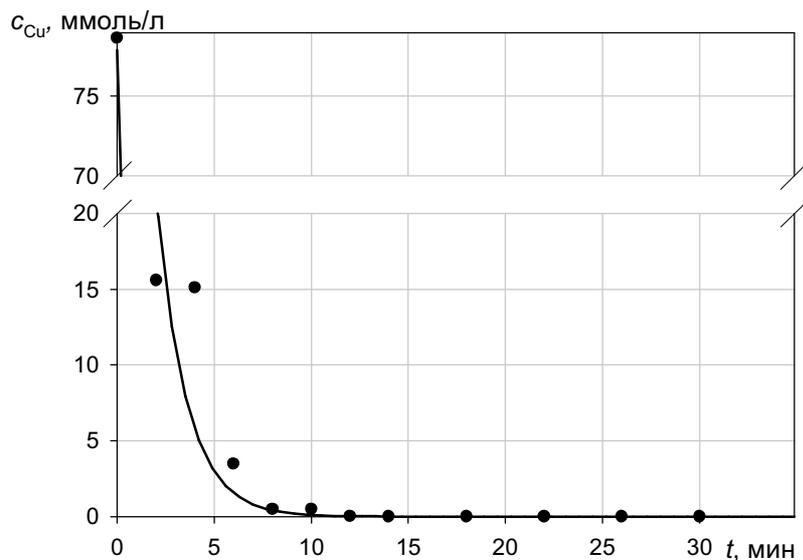


Рис. 2. Изменение концентрации меди в водном растворе нитрата меди (II) при контакте феррохромового шлака в динамическом режиме

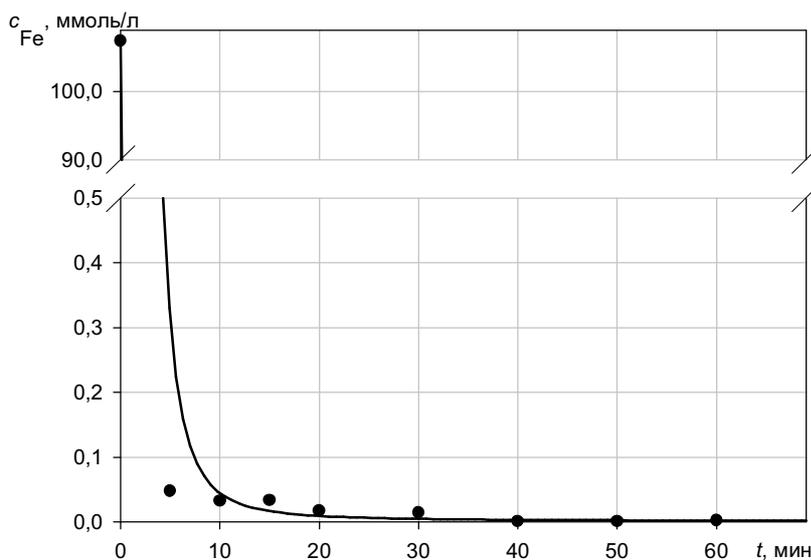


Рис. 3. Изменение концентрации железа в водном растворе хлорида железа (III) при контакте феррохромового шлака в динамическом режиме

3. Определены следующие характеристики сорбционной способности феррохромового шлака:

1) коэффициент распределения церия между сорбентом и раствором нитрата церия (III) находится в пределах 416÷520;

2) коэффициент распределения меди (II) между сорбентом и раствором нитрата меди (II) находится в пределах 560÷570;

3) коэффициент распределения железа (III) между сорбентом и раствором хлорида железа (III) находится в пределах 655÷670;

4) полная емкость шлака равна:

а) Ce^{3+} : ПЕ = 3,6 мг-экв/г шлака;

б) Cu^{2+} : ПЕ = 11,05 мг-экв/г шлака;

в) Fe^{3+} : ПЕ = 3,56 мг-экв/г шлака.

4. Эффективность удаления сорбентом церия (III), меди (II) и железа (III) из водных растворов нитрата церия (III), нитрата меди (II), хлорида железа (III) составляет соответственно 99,88%, 99,98% и 99,99%.

5. Установлена минимальная высота загрузки шлака в сорбционную колонку. Для Ce^{3+} высота загрузки составляет 1,3 см; для Cu^{2+} – 1,70 см и Fe^{3+} – 0,25 см, при которой степень очистки 100 мл растворов нитрата церия (III), нитрата меди (II), хлорида железа (III) составляет соответственно: 99,80%; 99,93 %; 99,97 %. Результаты представлены на рис. 4–6.

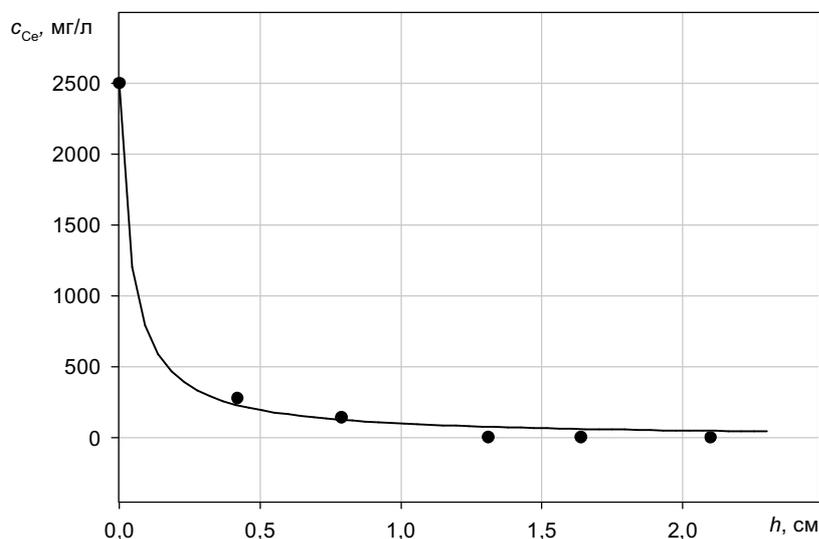


Рис. 4. Зависимость концентрации церия в фильтрате от высоты шлакового слоя

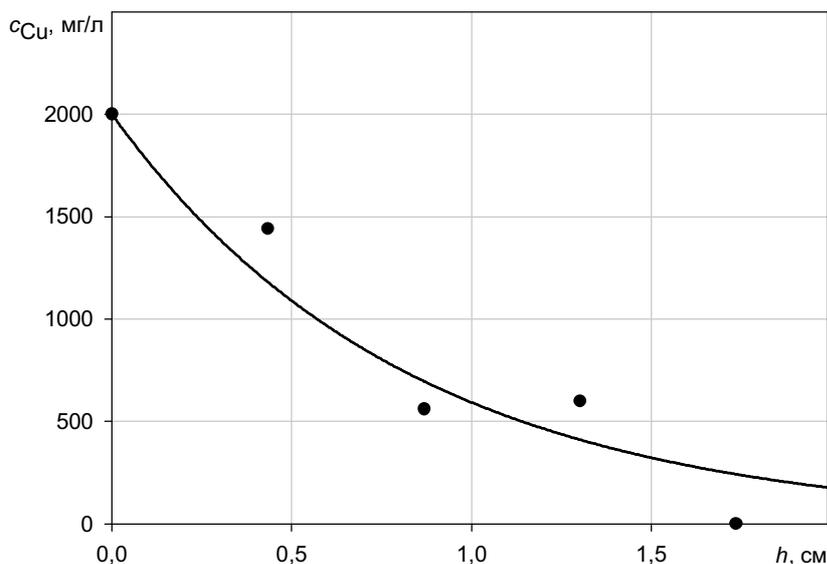


Рис. 5. Зависимость концентрации меди в фильтрате от высоты шлакового слоя

6. Степень выщелачивания церия (III) и меди (II) из отработанного феррохромового шлака в среднем, по результатам опытов, составила 0,007 мас.% и менее 0,001 мас.%, соответственно, т.е. десорбция в условиях эксперимента практически отсутствует. В этом случае правильнее ввести термин «сорбент с необратимыми свойствами» или «иммобилизатор».

7. Изучено влияние изменения соотношения твердой и жидкой фазы (по массе) на степень извлечения сорбентом церия, меди и железа из водных растворов нитрата церия (III), нитрата меди (II) и хлорида железа (III).

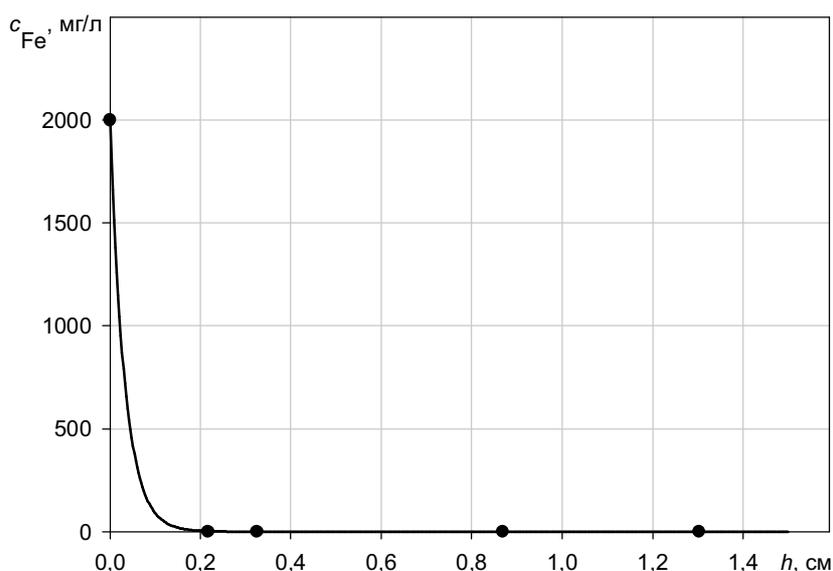


Рис. 6. Зависимость концентрации железа в фильтрате от высоты шлакового слоя

Феррохромовый шлак, основной минеральной составляющей которого является двухкальциевый силикат, можно использовать в качестве материала для фиксации донных отложений, загрязненных радионуклидами. Такой способ иммобилизации радиоактивных отходов позволит предотвратить миграцию радионуклидов с подземными водами. Феррохромовый шлак может быть применен для необратимой сорбции железа и меди из промышленных сточных вод с последующим использованием в металлургических агрегатах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и Правительства Челябинской области, грант №006.03.06-04.БМ.

Литература

1. Заключение экспертизы № 12/1–2000 Института испытаний и сертификации минерального сырья при УГГГА. – Екатеринбург. – 2000.
2. Гасик М.И., Лякишев Ч.П., Емлин Б.И. Теория и технология производства ферросплавов. – М.: Металлургия, 1988. – 784 с.
3. Ферросплавы, шлаки, огнеупоры: Атлас микроструктур, дифракционных характеристик/ И.Г. Вертий, Т.Л. Рождественская, Г.Г. Михайлов, В.И. Васильев. – Челябинск: Металл, 1994. – 112 с.
4. Иммобилизация радиоактивных отходов и проблемы развития ядерной энергетики/ И.Ю. Пашкеев, А.В. Сенин, Н.В. Герасимова, Е.Г. Ильин// Общество и радиация на рубеже веков: Сб. докл. пятых Южно-Уральских общественных слушаний. – Челябинск. – 2000. – С. 102–108.
5. Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. – М.: Химия, 1969. – Ч. 2. – 1206 с.
6. Степин В.В., Курбатова В.И. Определение малых концентраций компонентов в материалах черной металлургии. – М.: Металлургия, 1987. – 256 с.

Поступила в редакцию 9 ноября 2005 г.