

Исследование адсорбционных закономерностей анионов на поверхности красного шлама

Терехова М.В., к.х.н. Русакова С.М.
Университет машиностроения
8(495)223-05-23, mashavasiljeva@yandex.ru

Аннотация. В работе исследована возможность красного шлама (отход алюминиевого производства) адсорбировать фосфат-, молибдат и дихромат-ионы из водных растворов. Изучена зависимость адсорбции исследуемых ионов от pH и начальной концентрации ионов в анализируемом растворе. Разработан способ активации поверхности красного шлама.

Ключевые слова: красный шлам, адсорбция, молибдат-ионы, фосфат-ионы, дихромат-ионы

Любое промышленное производство, особенно металлургия, сопряжено с экологическими рисками, среди которых преобладают выбросы загрязняющих веществ в атмосферу, а также образование и складирование вредных отходов. Не является исключением и алюминиевое производство.

При производстве алюминия по методу Байера (процесс получения чистого оксида алюминия) образуется красный бокситовый шлам. На каждую тонну полученного оксида алюминия приходится в среднем от 360 до 800 кг шлама. Из-за отсутствия эффективных технологий переработки основная масса красных шламов не используется и складывается в специальных шламохранилищах, которые оказывают отрицательное воздействие на окружающую среду. Площадь одного такого шламохранилища составляет обычно 100-200 га, что практически равно территории алюминиевого завода. Несмотря на то, что шламохранилища обустроивают таким образом, чтобы содержащиеся в отходах щелочи не могли проникнуть в грунтовые воды, они в любом случае представляют угрозу как для окружающей среды, так и непосредственно для организма человека.

Вопреки устоявшемуся стереотипу, многие специалисты сегодня не считают красный шлам отходом, так как он содержит значительное количество железа и алюминия, и может служить сырьем для получения различных продуктов. В России красных шламов накопилось более 100 млн. т. Поэтому вопросы его использования в качестве сырья, а также полной его утилизации с каждым днем становятся все более актуальными. Благодаря наличию в составе красного шлама оксидов алюминия, железа, титана, кремния и др. одним из перспективных путей утилизации данного отхода является создание на его основе сорбентов для очистки различных объектов от загрязняющих веществ.

Исследуемые в данной работе молибдат-, фосфат-, дихромат-ионы являются одними из распространенных и представляющих экологическую опасность веществ.

Молибден является одним из загрязняющих объектов водных сред. В поверхностных водах он находится в основном в форме молибдат-иона. Загрязнение окружающей среды обусловлено как потерей молибдена на разных этапах переработки сырья, так и выносом тяжелых металлов из отвалов рудника. При этом возможно отравление не только работающего персонала, но и жителей близлежащих территорий.

Проблема выбросов хрома в окружающую среду становится все более актуальной. Однако главный источник поступления антропогенного хрома – обработка металлов. Неконтролируемые выбросы представляют большую опасность загрязнения поверхностных вод относительно токсичной формой Cr^{6+} .

Фосфаты широко используются в сельском хозяйстве для удобрения почв. Вынос растворимых форм фосфора в грунтовые воды происходит регулярно, поэтому проблема очистки вод от растворимого фосфора всегда остается актуальной.

В зарубежной и отечественной литературе накоплен экспериментальный материал по данной проблеме, который требует проведения систематических исследований в этом

направлении, что позволит детально изучить адсорбционные свойства красного шлама и выявить оптимальные условия для адсорбции на нем анионов [1-8].

Качественный и количественный состав красных шламов значительно отличается и зависит от состава исходного сырья и технологии его переработки, поэтому созданию эффективных адсорбентов на основе отходов алюмосиликатного производства должны предшествовать экспериментальные исследования адсорбционных закономерностей конкретных образцов красного шлама.

Цели работы

- Получение активированной формы красного шлама путем промывки его соляной кислотой.
- Исследование возможности использования красного шлама для адсорбции фосфат-, молибдат- и дихромат-ионов из водных растворов;
- Определение влияния pH и концентрации в растворе ионов на эффективность их адсорбции.

Объект исследования

В данном исследовании использовался красный шлак, являющийся отходом переработки алюминийсодержащего сырья на Уральском алюминиевом заводе (УАЗ). Компонентный и минеральный состав красного шлама (после предварительной обработки известью, промывки и фильтрации) приведен в таблице 1. Анализ был выполнен в лаборатории ОП ООО «РУСАЛ-ИТЦ» в г. С. Петербург.

Таблица 1.

Состав красного шлама

Компонентный состав		Минеральный состав	
Компонент	Содержание, %	Минерал	Содержание, %
Al ₂ O ₃	11.9	Диаспор	0.43
Fe ₂ O ₃	40.9	Алюмогетит	1.85
SiO ₂	9.5	Гематит	31.19
CaO	21	Анатаз	0.59
TiO ₂	4.1	Кальцит	5.27
Na ₂ O	0.71	Гидрогранат	36.39
MgO	0.4	Шамозит	12.93
K ₂ O	0.15	Перовскит	5.97
MnO	0.25	ГАСН	2.03
P ₂ O ₃	0.68		
ППП	11.3		

Методика проведения эксперимента

Активацию красного шлама проводили в следующей последовательности: шлак дважды промывали бидистиллированной водой и обрабатывали декантацией раствором соляной кислоты с концентрацией 0,1 моль/л, при этом уровень pH промывных вод снизился с 12 до 8. Далее образцы отфильтровывали и сушили в муфельной печи при температуре 110° С. Полученные образцы измельчали в ступке до порошкообразного состояния и без дальнейших изменений использовали в последующих экспериментах.

Адсорбционные исследования проводили при разной начальной концентрации исследуемых анионов в растворе (таблица 2.) при постоянной концентрации фонового электролита NaCl с концентрацией 0,1 моль/л. Масса адсорбента во всех случаях была равной 1 грамм, время контакта его с раствором составляло 1 час при непрерывном перемешивании с исполь-

зованием магнитной мешалки (частота вращения 350 об/мин).

Таблица 2.

Начальные концентрации исследуемых анионов

Исследуемый ион	Начальная концентрация аниона, моль/л		
	MoO_4^{2-}	0,0015	0,002
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	0,0015	0,002	0,0025
PO_4^{3-}	0,0015	0,025	0,005

Эксперименты проводили при различных значениях pH (в диапазоне от 3 до 10). Необходимого уровня pH раствора достигали добавлением концентрированной соляной кислоты, значения pH измеряли с помощью прибора pH-метр Эксперт-001.

Для получения кривых адсорбции использовали метод отдельных навесок. Концентрацию анионов в растворах определяли по методикам, изложенным в [9]. Измерения оптической плотности испытуемых растворов по отношению к нулевому раствору проводили на спектрофотометре СФ-56.

Величину адсорбции определяли по разности начальной и конечной концентраций ионов, отнесенной к единице массы адсорбента и вычисляли по формуле:

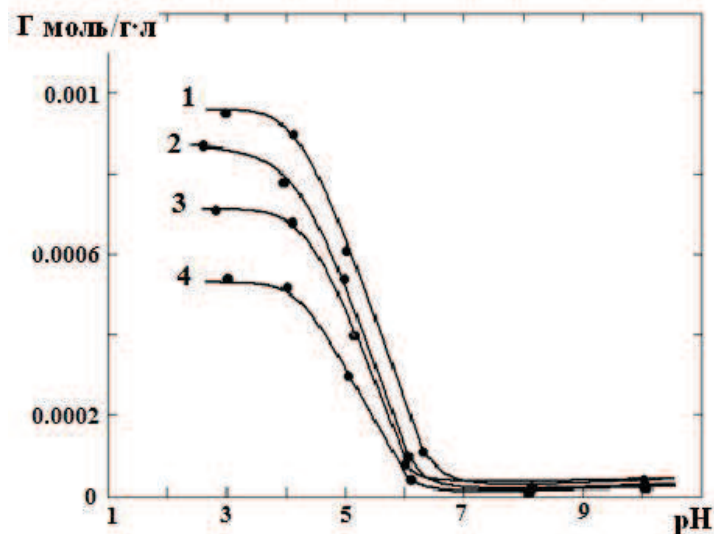
$$\Gamma = \frac{C_{\text{исх.}} - C_{\text{кон.}}}{m},$$

где: Γ – адсорбция, моль/г-л, $C_{\text{исх.}}$ – концентрация хромат-ионов в исходном растворе, моль/л, $C_{\text{кон.}}$ – концентрация хромат-ионов в растворе после адсорбции, моль/л, m – масса адсорбента, г.

Результаты и их обсуждение

Экспериментально изучена адсорбция фосфат-, молибдат- и дихромат-ионов на активированном красном шламе при различных значениях начальных концентраций раствора. Установлено, что адсорбционная способность красного шлама значительно зависит от значений pH раствора (рисунки 1-3). Очевидно, что адсорбция этих анионов наиболее эффективна в кислой среде, а с увеличением pH она уменьшается. Так, при значении pH больше 5 удаление анионов из раствора незначительно.

Из рисунков 1 и 2 видно, что максимальная адсорбция достигается при pH=4. Предельная адсорбция не зависит от pH и при значении меньше 4 практически не изменяется. На рисунке 3 видно, что при значении pH больше 10 удаление фосфатов из раствора происходит незначительно и наибольшее значение адсорбции наблюдается при pH в диапазоне 3–4.



**Рисунок 1. Адсорбция дихромат-ионов на красном шламе от pH при разных начальных концентрациях раствора:
1 – 0,003; 2 – 0,0025; 3 – 0,002; 4 – 0,0015 моль/л**

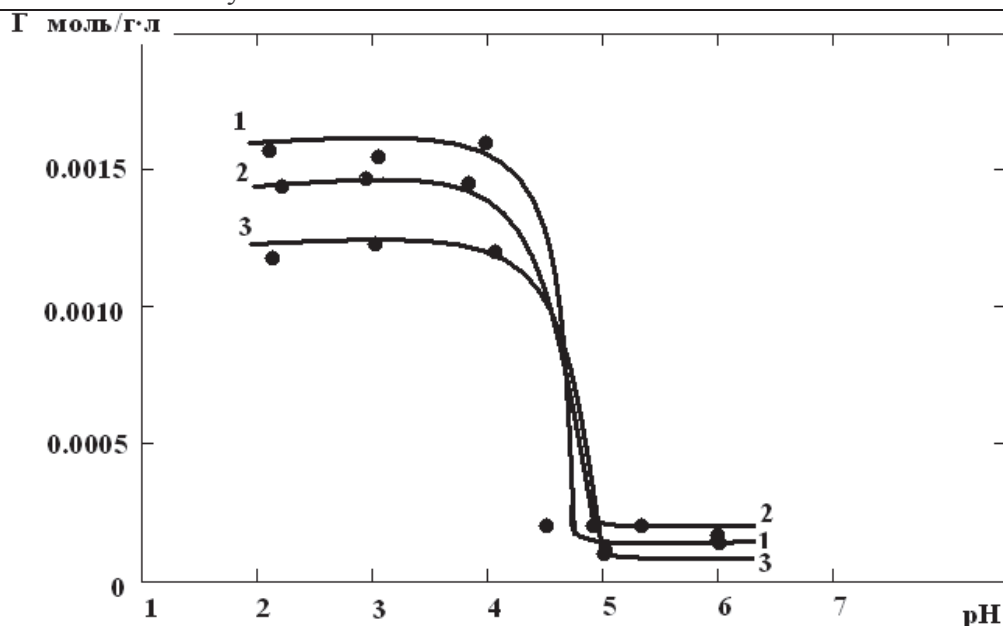


Рисунок 2. Зависимость адсорбции молибдат-ионов на активированном красном шламе от рН при разных начальных концентрациях раствора:
1 – 0,004; 2 – 0,002; 3 – 0,0015 моль/л

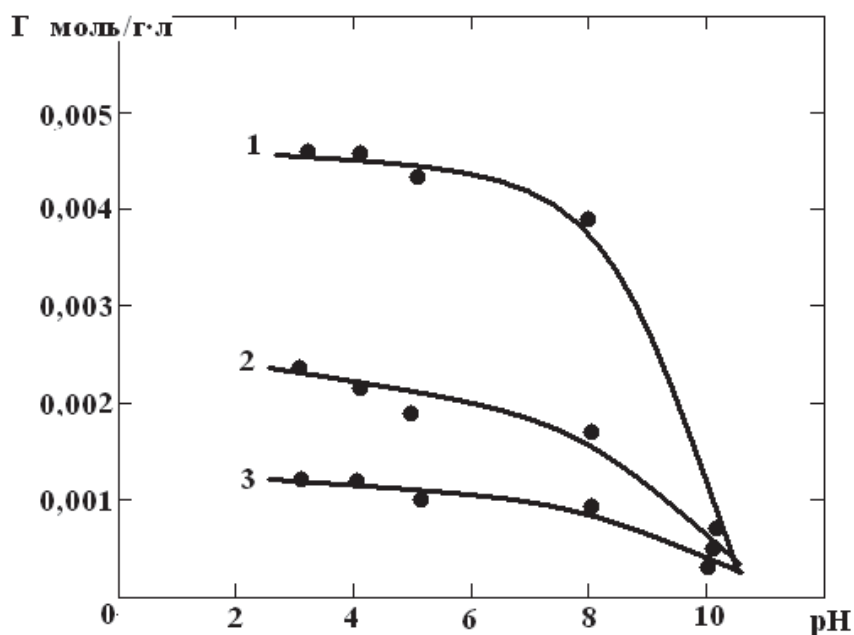


Рисунок 3. Зависимость адсорбции фосфат-ионов на активированном красном шламе от рН при разных начальных концентрациях раствора:
1 – 0,005; 2 – 0,0025; 3 – 0,0015 моль/л

Выводы

- С увеличением рН адсорбция анионов из растворов уменьшается.
- Оптимальное значение рН для максимальной адсорбции анионов на красном шламе находится в диапазоне от 3 до 5.
- С увеличением равновесной концентрации анионов в исходном растворе их адсорбция возрастает.
- Для описания адсорбционных закономерностей применима кислотно-основная модель.
- Результаты экспериментального исследования адсорбционной способности активированного красного шлама по отношению к фосфат-, молибдат- и дихромат-ионам показывают

возможность утилизировать отходы глиноземного производства УАЗ, создавая на их основе сорбенты для очистки водных объектов.

Литература

1. Ahmed M. Yousif, Michael Rodgers, Eoghan Clifford. Studying the Adsorption Properties of Modified Red Mud towards Phosphate Removal from its Solutions. - International Journal of Environmental Science and Development. - 2012. Vol. 3, No. 4.
2. Jing Chen¹, Zhaokun Luan. Enhancing phosphate removal by coagulation using polyelectrolytes and red mud. - Fresenius Environmental Bulletin . - 2010. Vol. 19, No. 10.
3. Goldberg S., Johnston C.T. Mechanisms of arsenic adsorption on amorphous oxides evaluated using macroscopic measurements, vibrational spectroscopy, and surface complexation modeling // Journal of Colloid and Interface Science. 2001. V. 234. P. 204–216.
4. Sara J. Palmer, Mitchell Nothling, Kathleen H. Bakon, Ray L. Frost. 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. V. 342. P. 147–154.
5. Артамонова И.В., Горичев И.Г., Лайнер Ю.А., Гололобова Е.А., Курмышева А.Ю., Терехова М.В. / Взаимодействие оксидов, оксигидроксидов и гидроксидов алюминия с растворами электролитов // Университет машиностроения. Москва, 2012.
6. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. - М.: Мир, 1979. С. 506-590.
7. Русакова С.М., Горичев И.Г., Артамонова И.В., Забенькина Е.О. / Очистка вод с помощью оксида титана (IV) // Экология промышленного производства. 2010. № 1. С. 28-31.
8. ГОСТ 17.4.1.02-83. Охрана природы. Почвы. Классификация химических веществ для контроля загрязнения. – М.: Госстандарт, 1983.
9. Марченко З. Фотометрическое определение элементов: Пер. с польск./ Под ред. Ю.А. Золотова. - М.: Мир, 1971. - 502 с.