

Національний технічний університет України
 “Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського”
 ХІМІКО - ТЕХНОЛОГІЧНИЙ ФАКУЛЬТЕТ
 Кафедра технології неорганічних речовин, водоочищення
 та загальної хімічної технології

"На правах рукопису"
 УДК 543:628.3

«До захисту допущено»
 в/о завідувача кафедри
 Толстопалова Н.М.
 (підпис) (ініціали, прізвище)
 “ ” 201_ р.

МАГІСТЕРСЬКА ДИСЕРТАЦІЯ

зі спеціальності 161 Хімічні технології та інженерія

(код та назва спеціальності)

спеціалізації Хімічні технології неорганічних речовин та водоочищення

на тему: Реагенти із відходів виробництв для очищення стічних вод

Виконав студент групи ХН - 71мн Ободенко Любов Сергіївна

(шифр групи)

(прізвище, ім'я, по батькові)

(підпис)

Науковий керівник к.т.н., доц. Косогіна І. В.

(посада, науковий ступінь, вчене звання, прізвище та ініціали)

(підпис)

Консультанти: _____

(назва розділу МД)

(посада, науковий ступінь, вчене звання, прізвище та ініціали)

(підпис)

Рецензент _____

(посада, науковий ступінь, вчене звання, прізвище та ініціали)

(підпис)

Засвідчую, що у цій магістерській
 дисертації немає запозичень з праць
 інших авторів без відповідних посилань.

Студент _____

(підпис)

Київ – 2019

Національний технічний університет України
 “Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського”

Факультет хіміко-технологічний

(повна назва)

Кафедра технології неорганічних речовин, водоочищення та загальної
 хімічної технології

Освітній ступінь магістр

Спеціальність 161 Хімічні технології та інженерія

(шифр і назва)

Спеціалізація Хімічні технології неорганічних речовин та водоочищення

(назва)

ЗАТВЕРДЖУЮ

В/о завідувача кафедри

Толстопалова Н.М. _____

(прізвище ініціали) (підпис)

“ ____ ” _____ 201__ р.

З А В Д А Н Н Я
 НА МАГІСТЕРСЬКУ ДИСЕРТАЦІЮ

Ободенко Любові Сергіївни

(прізвище, ім'я, по батькові)

1. Тема дисертації Реагенти із відходів виробництв для очищення стічних
 вод

Науковий керівник Косогіна Ірина Володимирівна к.т.н., доц.

(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

затверджені наказом по університету від “13”03.2019 року №879-с

2. Строк подання студентом дисертації 15 травня 2019 р.

3. Об'єкт дослідження процес обробки «червоного шламу» (ЧШ) для
 отримання коагуляційних та сорбційних реагентів, закономірності їх
 застосування для вилучення барвників та фосфатів.

4. Предмет дослідження «червоний шлам» Миколаївського глиноземного
 заводу, активоване вугілля, розчини барвників («метиленовий синій»,
 «конго червоний»), синтезовані сорбційні матеріали на основі відходів
 глиноземних виробництв.

5. Перелік питань, які потрібно розробити: вибір методу та модифікування
 активованого вугілля АВ та обробки ЧШ для отримання зразків, виявлення

їх основних параметрів (тривалість, температурний режим, концентраційний параметр), встановлення їх морфології та складу, дослідження коагуляційних та сорбційних властивостей отриманих зразків, доведення ефективності їх застосування для вилучення барвників, моделювання технологічної послідовності очищення стічних вод від барвників отриманими реагентами на основі відходів глиноземних виробництв

6. Перелік ілюстративного матеріалу: презентація, що містить результати та обговорення експериментальних досліджень.

7. Перелік публікацій: 1 стаття на міжнародній конференції, що входить до базт Scopus.

7. Дата видачі завдання 01 лютого 2019 р.

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№ з/п	Назва етапів виконання магістерської дисертації	Строк виконання етапів роботи	Примітка
1.	Літературний огляд		
2.	Вибір методу модифікування та встановлення основних параметрів процесу		
3.	Отримання зразків реагентів на основі ЧШ		
4.	Встановлення складу, морфології та отриманого зразків та моделювання механізму процесів		
5.	Встановлення структурно-сорбційних характеристик матеріалів		
6.	Перевірка ефективності застосування реагентів на основі ЧШ		
7.	Оформлення результатів		

Студент

(підпис)

Ободенко Л.С.

(прізвище та ініціали)

Науковий керівник роботи

(підпис)

(прізвище та ініціали)

Косогіна І.В.

РЕФЕРАТ

Пояснювальна записка: 94 стор., 36 рис., 17 табл., 1 додаток, 75 посилань.

Різні органічні сполуки такі як барвники, а також фосфати є основними забруднювачами стічних вод текстильних підприємств. Неефективне очищення стічних вод від таких сполук може призвести до забруднення екологічних систем і є недопустимим.

Повторне використання разом з сталим розвитком користування водними ресурсами є важливими цілями текстильної промисловості в галузях захисту та запобігання забрудненню навколишнього середовища.

Актуальним є створення реагентів водоочищення з відходів глиноземних виробництв та моделювання на їх основі технологічної послідовності для очищення стічних вод у текстильній промисловості.

Метою магістерської дисертаційної роботи є створення реагентів водоочищення з відходів глиноземних виробництв; визначення їх коагуляційних та сорбційних властивостей для використання їх в технології очищення стічних вод, забруднених барвниками різного походження та фосфатами.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити наступні задачі:

- Вибір методу та модифікування активованого вугілля АВ та обробки ЧШ ;
- Отримання зразків, виявлення їх основних параметрів (тривалість, температурний режим, концентраційний параметр) та встановлення їх морфології та складу;
- Дослідження коагуляційних та сорбційних властивостей отриманих зразків, доведення ефективності їх застосування для вилучення барвників.

- Моделювання технологічної послідовності очищення стічних вод від барвників отриманими реагентами на основі відходів глиноземних виробництв

Об'єкт дослідження процес обробки «червоного шламу» (ЧШ) для отримання коагуляційних та сорбційних реагентів, а також закономірності їх застосування для вилучення барвників та фосфатів.

Предмет дослідження «червоний шлам» Миколаївського глиноземного заводу, активоване вугілля, розчини барвників («метиленовий синій», «конго червоний»), синтезовані сорбційні матеріали на основі відходів глиноземних виробництв.

«ЧЕРВОНИЙ ШЛАМ», «МЕТИЛЕНОВИЙ СИНІЙ», «КОНГО ЧЕРВОНИЙ», АКТИВОВАНЕ ВУГІЛЛЯ, КОАГУЛЯЦІЯ, АДСОРБЦІЯ, КОМПЛЕКСНИЙ КОАГУЛЯНТ, ДООЧИЩЕННЯ, СТІЧНІ ВОДИ, КИСЛОТНО-ОСНОВНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ

ABSTRACT

Explanatory note: 94 p., 36 figures, 17 tables, 1 application, 75 references.

Various organic compounds such as dyes and phosphates, are the main pollutants of wastewater from textile enterprises. The inefficient treatment of such compounds from wastewater can lead to pollution of ecological systems and this is unacceptable.

Reuse with the sustainability of the water use are important goals of the textile industry in the areas of protection and prevention of environmental pollution.

Creation of the reagents for water treatment from waste from alumina production and modeling on their basis technological sequence for wastewater treatment in the textile industry is current.

The main goal of master's dissertation is the creation of reagents for water treatment from waste alumina production; determination of their coagulation and sorption properties for use in wastewater treatment technology polluted by dyes of different origin and phosphates.

To achieve this goal, the following tasks must be solved:

- choice of the method and modification of activated coal and processing of red mud;
- obtaining samples, identifying their main parameters (duration, temperature regime, concentration parameter) and establishing their morphology and composition;
- investigation of the coagulation and sorption properties of the samples obtained, proof of the effectiveness of their application for the removal of dyes.
- modeling of technological sequence of wastewater treatment from dyes by obtained reagents based on waste from alumina production

The object of research is the process of processing red mud for obtaining coagulation and sorption reagents, as well as the regularity of their application for

the removal of dyes and phosphates.

The subjects of the study are red mud from the alumina plant, activated coal, solutions of dyes (methylene blue, congo red), synthesized sorption materials based on waste of alumina production.

RED MUD, METHYLENE BLUE, CONGO RED, ACTIVATED COAL,
COAGULATION, ADSORPTION, COMPLEX KOAGULYANT,
COAGULANT, TERTIARY TREATMENT, WASTEWATER, ACID-BASIC
CHARACTERISTICS

ЗМІСТ

стор.

Перелік умовних позначень, символів, скорочень і термінів.....	10
1 СУЧАСНИЙ СТАН ПРОБЛЕМИ ПЕРЕРОБКИ ВІДХОДІВ ГЛИНОЗЕМНОГО ВИРОБНИЦТВА.....	12
1.1 Характеристика та походження бокситів як основного джерела «червоного шламу»	15
1.2 Особливості отримання глинозему методом Байєра	16
1.3 Типові методи зберігання відходів глиноземних виробництв.....	17
1.4 Основні методи утилізації «червоного шламу»	19
1.4.1 Метод нейтралізації «червоного шламу».....	19
1.4.2 Відновлення компонентів у «червоному шламі»	20
1.5 Основні шляхи утилізаційної переробки ЧШ у вторинний продукт	20
1.5.1 Виробництво будматеріалів з «червоного шламу».....	21
1.5.2 Отримання скла на основі вторинної сировини.....	23
1.6 Застосування «червоного шламу» в очищенні води	24
1.6.1 Сучасний стан та проблеми очищення промислових стічних вод	24
1.6.1.1 Сучасний стан та проблематика використання промислових коагулянтів на стадії попереднього очищення стічних вод	27
1.6.1.2 Переваги та недоліки застосування активованого вугілля для очищення стічних вод	29
1.6.2 Перспективи очищення стічних вод реагентами на основі «червоного шламу».....	33
1.6.3 Використання компонентів ЧШ для модифікування товарних реагентів.....	34
2 ОБЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ.....	38
2.1 Об'єкти та предмети досліджень	38
2.1.1 Основні характеристики «червоного шламу»	38
2.1.2 Товарний коагулянт, активоване вугілля.....	39
2.1.3 Складові імітатів стічних вод.....	40

2.1.3.1	Основні типи барвників, що присутні у стічних водах	40
2.1.3.2	Імітати стічних вод з вмістом фосфатів	44
2.2	Методики отримання реагентів на основі ЧШ	44
2.2.1	Синтезований коагулянт на основі «червоного шламу»	44
2.2.2	Сорбційний матеріал, отриманий на основі «червоного шламу» ...	46
2.2.3	Методика надання реагенту на основі ЧШ магнітних властивостей..	48
2.2.4	Модифікація активованого вугілля.....	50
2.2.5	Характеристики поверхні адсорбентів та їх регенерація	51
2.3	Використане обладнання	53
3	РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ.....	58
3.1	Перевірка ефективності застосування зразків реагентів на основі ЧШ.	58
3.1.1	Визначення складу та перевірка коагуляційних властивостей рідкої фази активації «червоного шламу».....	58
3.2	Перевірка сорбційних властивостей реагенту на основі ЧШ	66
3.2.1	Застосування обробленого «червоного шламу» як сорбенту для вилучення барвників різного типу	67
3.2.2	Сорбція фосфатів реагентом на основі «червоного шламу»	70
3.2.3	Застосування продуктів модифікації «червоного шламу» у процесі коагуляції з подальшим сорбційним доочищенням	71
	ВИСНОВКИ.....	86
	СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	88
	ДОДАТКИ.....	94

Перелік умовних позначень, символів, скорочень і термінів

ЧШ – «червоний шлам»;

АВ – активоване вугілля;

МХ – мікрохвильова обробка;

МГЗ – Миколаївський глиноземний завод;

ЗАЛК – Запорізький алюмінієвий комбінат;

РК – рідкий коагулянт;

КС – комплексний сульфатний коагулянт;

КХ – комплексний хлоридний коагулянт;

СВ – стічні води.

ВСТУП

Вода є необхідною речовиною для забезпечення перебігу великої кількості технологічних процесів, а також для різноманітних галузей промисловості, де вона використовується як теплоносії, сировина, реагент, промисловий засіб, тощо. З ростом населення зростають витрати води в побуті, сільському господарстві, а також промисловості.

Текстильна промисловість є залежною від води практично на всіх етапах виробництва. При виробництві тканин застосовуються різноманітні барвники та спеціальні миючі матеріали. Загальні витрати текстильних виробництв на чисту воду, а також на очищення стоків складають до 5% виробничих витрат.

Повторне використання разом з сталим розвитком користування водними ресурсами є важливими цілями текстильної промисловості в галузях захисту та запобігання забрудненню навколишнього середовища.

Головним напрямком розвитку для текстильної промисловості є дослідження і застосування рішень з водопідготовки для зниження експлуатаційних витрат, зменшення навантаження на водні ресурси та мінімізація екологічного впливу від скидання виробництвами стічних вод.

Утилізаційна переробка відходів у товарний продукт з кращими характеристиками через комплексну дію та повторне використання стічних вод в технологічному циклі є важливими питаннями підприємств в усьому світі. Актуальним є створення реагентів водоочищення з відходів глиноземних виробництв та моделювання на їх основі технологічної послідовності для очищення стічних вод у текстильній промисловості.

1 СУЧАСНИЙ СТАН ПРОБЛЕМИ ПЕРЕРОБКИ ВІДХОДІВ ГЛИНОЗЕМНОГО ВИРОБНИЦТВА

«Червоний шлам» представляє собою тверді відходи перетравлення бокситових руд з гідроксидом натрію у глиноземному виробництві.

Основні ресурси бокситів оцінюються в 55-75 млрд. тонн та розташовані в Африці (33%), Океанії (24%), Південній Америці та Карибському басейні (22%), Азії (15%) і в інших країнах (6%) [1].

Щорічно в усьому світі утворюється 70 мільйонів тонн «червоного шламу», 0,7 млн. тон в Греції [2], 30 мільйонів тонн в Австралії [3] і майже 30 мільйонів тонн в Китаї. На основі даних, отриманих від Міжнародного інституту алюмінію, виробництво глинозему в світі за 2018 рік збільшилося на 1 %. В Азії без урахування КНР відбулося суттєве збільшення виробництва алюмінію – на 11,6%. [4]. Було відзначено найбільш значне зниження в Північній Америці – на 11% і Південній Америці – на 5%. А також, на 3,5% знизився випуск в Китаї, склавши 2,96 млн тонн. Індія має великі ресурси бокситових родовищ високої якості, що складають близько 3037 млн тонн. Виробництво алюмінію в 2016-2017 році становило 2,8 млн. тонн. Індійські виробництва є найменш затратними, завдяки доступу до власних потужностей, дешевої робочої сили та доступності сировини. Індія посідає четверте місце за обсягом виробництва первинного алюмінію, перше місце займає Китай та складає 54% всього світового виробництва, але одночасно є одним з його основних споживачів [4].

Підраховано, що близько 0,8-1,5 тонн «червоного шламу» утворюється на одну тонну глинозему [5], а також 40% переробленої бокситової сировини перетворюється у відходи.

В Україні запаси бокситів можна оцінити в 70 млн тонн. Найбільшими підприємствами в даній галузі є Миколаївський глиноземний завод (МГЗ) та Запорізький виробничий алюмінієвий комбінат (ЗАЛК). В МГЗ, на даний час, вже накопичено 20 млн тонн відходів, і ця цифра постійно збільшується, адже завод виробляє 1,7 млн тонн глинозему в рік. Завод є одним з найбільших виробництв кольорової металургії в Європі, його масштаби можна оцінити на рисунку 1.1[6].



Рисунок 1.1 – Миколаївський глиноземний завод та прилеглі території [6]

Відходи глиноземних виробництв зазвичай залишаються в необробленому стані та накопичуються в грязьових ставках або неподалік заводів у шламосховищах.

Інтенсифікація виробництв підвищує накопичення відходів, а без належної утилізації зростання їх обсягів є всесвітньою проблемою. Саме тому дані тенденції розвитку промисловості потребують розробку та втілення різних економічних способів повторного використання та утилізації «червоною шламу».

Вартість утилізації «червоного шламу» досить висока і становить близько 2% від ціни глинозему [7]. Наприклад, ціна на глинозем в Китаї становить близько 432 доларів США за тонну, тому вартість утилізації «червоного шламу» складе майже 9 доларів США за тонну виробництва глинозему.

Повторне використання «червоного шламу» є вигіднішим ніж утилізація, адже він містить у собі цінні компоненти, що можуть бути використані у різних галузях промисловості. Особливості складу «червоного шламу» в залежності від походження бокситів наведено в таблиці 1.1.

Таблиця 1.1 – Характеристика складу «червоного шламу» в різних країнах

Країна\Вміст елементів, %	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Si ₂ O	CaO	Ti ₂ O	Na ₂ O
Україна[8]	40-55	14-18	5-10	5-10	4-6	2-4
Індія[9]	35-37	18-21	6-65	1,7-2,2	17-19	5,2-5,5
Австралія[10]	56	15	5	1,25	4,5	3,8
Угорщина[11]	40-45	10-15	10-15	6-10	4-5	5-6
Примітки	Надає червоного забарвлення	Неекстрагований	У вигляді натрій або кальцій алюмосилікату	-	-	Зумовлює високе pH

Вміст Na₂O провокує високу лужність «червоного шламу» (pH 10-12,5), що є великою проблемою при накопиченні. Високий вміст металів провокує забруднення ґрунту та ґрунтових вод. У своєму складі «червоний шлам» містить також рідкоземельні метали, при зберіганні великих об'ємів

відходів, дані забруднювачі несуть серйозний екологічний ефект на навколишнє середовище.

На даний момент існують різні способи утилізації «червоного шламу» з наступним вторинним використанням:

- в якості адсорбентів для видалення барвників, фосфатів, нітратів і фторидів [12];
- приготування каталізаторів;
- відновлення заліза, алюмінію, титану та інших рідкоземельних елементів [13];
- виробництво рентгеноконтрастних матеріалів [14];
- виробництво кераміки [15];
- отримання будівельної цегли [16];
- виготовлення пігментів і фарб [17], цементу [18].

1.1 Характеристика та походження бокситів як основного джерела «червоного шламу»

«Червоний шлам» є продуктом переробки бокситів, тому його склад тісно пов'язаний з характеристикою вихідного матеріалу. Для процесів утилізації відходів є важливою оцінка вихідного матеріалу

Боксит є породою, що характеризується високим збагаченням на мінерали гідроксиду алюмінію, такі як гібсит, беміт і діаспор. Боксит формується вивітрюванням глиноземистих силікатних порід (латеритних бокситів) і рідше карбонатних порід (карстовий боксит) в основному в тропічному і субтропічному кліматі. Бокситна порода зазвичай аморфна або глиноподібна, що не є пластичною і має питому вагу від 2,6 до 3,5 кг/м³.

Колір бокситу залежить від вмісту заліза, зазвичай він рожевий, може бути білуватим або червонувато-коричневого кольору [19].

Оксид алюмінію як основна речовина бокситної породи трапляється в 3 фазах, що визначають рудний тип: гібсит ($\gamma\text{-Al(OH)}_3$), беміт ($\gamma\text{-AlO(OH)}$) і діаспор ($\alpha\text{-AlO(OH)}$). Кристалографічно вони є різними і розповсюджені нерівномірно.

1.2 Особливості отримання глинозему методом Байєра

Основні характеристики відходів глиноземних виробництв також залежать від вибору методу отримання. Екстрагування головної речовини може відбуватись за допомогою різних технологічних режимів.

Оксид алюмінію може бути отриманий з бокситу в лужних умовах з застосуванням вапна, карбонату натрію, у відновлювальному середовищі при високій температурі і з наявністю коксу та азоту (процес Серпека) [20], а також алкілюванням з застосуванням гідроксиду натрію (процес Байєра) [21], що є найбільш економічновигідним процесом, який використовується для переробки бокситу, за умови високого вмісту Fe_2O_3 .

Процес Байєра є екологічно складним процесом. «Червоний шлам» може становити до 60% бокситного матеріалу.

У процесі Байєра боксит перетравлюється шляхом вилуговування його гарячим розчином гідроксиду натрію, при температурі 106-240 °C і тиску 1-6 атм. Це перетворює алюмінієві мінерали в розчинний у лужному середовищі та при високій температурі тетрагідроксоалюмінат Al(OH)_4 . Інші компоненти бокситу, крім кремнезему, залишаються нерозчинними. Нерозчинні сполуки відокремлюють відстоюванням, а розчин Al(OH)_4 фільтрують [22]. Тверді відходи промивають і фільтрують для регенерації

каустичної соди. Далі розчин охолоджують, що провокує кристалізацію гідроксиду алюмінію у вигляді білої твердої речовини. При термічній обробці до 1050 °C (прожарений) гідроксид алюмінію розкладається на оксид алюмінію і водяну пару, що відводиться в процесі. Далі оксид алюмінію виплавляють, для отримання чистого алюмінію.

1.3 Типові методи зберігання відходів глиноземних виробництв

На сьогоднішній день, глиноземні виробництва використовують шлях накопичення відходів, замість їх утилізації.

Зберігання відходів реалізується у два способи – вологе та сухе. За вологого зберігання, «червоний шлам» транспортуються на спеціальний полігон у вигляді суспензії, що відстоюється та поступово висихає. Для вологого зберігання застосовують греблі і оскільки «червоний шлам» є пульпою, вони повинні бути міцними і непроникними. У світі існує близько 35 тисяч таких гребель, але через втому матеріалів та значні збільшення об'ємів відходів, кожного року руйнується приблизно 5-7 із них. Типові греблі зображені на рисунку 1.2[23]. Внаслідок цього завдаються катастрофічні наслідки екосистемам. Вологе зберігання не є ефективним під час морозів, рідина, що утримує основну масу, замерзає і сухий шлам розноситься вітром в прилеглі території, забруднюючи навколишнє середовище.

Сухе зберігання передбачає попереднє згущування та зневоднення, після чого шлам транспортується на шламові поля, що мають дренажну систему. Основною проблемою даного способу є дифляція «червоного шламу», його частинки розповсюджуються у напрямку вітру та

забруднюють території поруч, надаючи їм червоного кольору, як показано на рисунку 1.3[24].



Рисунок 1.2 – Греблі для вологого зберігання «червоного шламу»[23]



Рисунок 1.3 – Забруднення «червоним шламом» навколишнього середовища[24]

1.4 Основні методи утилізації «червоного шламу»

1.4.1 Метод нейтралізації «червоного шламу»

«Червоний шлам» має високий рН, саме тому, його нейтралізація сприяє зменшенню негативного впливу на навколишнє середовище. Зменшення лужності відходів також покращує їх переробку. Нейтралізація є затратним процесом, але за умови зменшення витрат на зберігання, даний метод є одним із можливих способів вигідної утилізації. Компанії виділяють величезні суми на проектування нових гребель, закупівлю обладнання, натомість дані кошти можуть бути інвестовані в процеси утилізації. Забезпечення рН «червоного шламу» близько 8,0 є оптимальним, оскільки вивільняється хімічно адсорбований Na, токсичні метали нерозчинні при даному рН та нейтралізуються лужні буферні мінерали [25].

Можна застосовувати різні кислі розчини для нейтралізації, наприклад кислі промислові стічні води, а також оксид вуглецю (IV). Навіть при використанні відпрацьованих кислих розчинів, для повної нейтрацізації необхідні великі затрати. При використанні кислоти, у продукт нейтралізації вносяться нові домішки (у випадку сульфатної кислоти, сульфат у випадку хлороводневої кислоти – хлорид). Обробка «червоного шламу» кислотними травильними розчинами, які отримуються в результаті процесу сталеплавильного виробництва, забезпечує отримання коагулянту з сумішню солей алюмінію і заліза для очищення стічних вод [26].

1.4.2 Відновлення компонентів у «червоному шламі»

«Червоний шлам» містить цінні компоненти, такі як Fe_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2 , CaO , Na_2O , K_2O , Li_2O , V_2O_5 , TiO_2 і ZrO_2 . В Індії, вміст TiO_2 в «червоному шламі» може становити до 19%, що в межах виробництва є великим вторинним ресурсом даного металу. Через величезну кількість «червоного шламу», елементи типу Ga, Sc, Nb, Li, V, Rb, Ti і Zr накопичуються і можуть бути вилучені у великих кількостях. Тому важливим є відновлення компонентів, а особливо рідкісноземельних елементів з «червоного шламу», адже отримання їх є складним і затратним технологічним процесом і одночасно в шламосховищах знаходяться тонни цінних ресурсів компонентів які просто складуються.

Основною складовою «червоного шламу» є залізо, яке активно застосовується у різних галузях промисловості, тому є актуальним його вилучення та повторне використання. Процес утилізації заліза з «червоного шламу» можна розділити на магнітне вилучення при випалюванні, метод відновної плавки, метод прямого магнітного поділу і метод екстракційного вилуговування. Дослідниками [27] було виготовлено сталь безпосередньо із заліза, вилученого з «червоного шламу».

1.5 Основні шляхи утилізаційної переробки ЧШ у вторинний продукт

Ключем до вирішення проблем накопичення «червоного шламу» є розробка комплексної технології використання, яка споживає «червоний шлам» та перетворює його на вторинний ресурс. Особливості його складу можуть бути використані у різних галузях промисловості. Існують різні шляхи утилізаційної переробки «червоного шламу» у вторинний ресурс, але

вони однаково корисні для глиноземного виробництва, адже зменшується навантаження та витрати на його зберігання.

1.5.1 Виробництво будматеріалів з «червоного шламу»

Масове виробництво будівельних матеріалів з вторинної сировини може вирішити проблему утилізації. Дослідниками лабораторії дорожнього будівництва Університету Арістотеля в Греції, було успішно реалізовано проект по будівництву дороги з грецьким бокситовим залишком, яку показано на рисунку 1.4 [28]. Вивчення ефективності покриття з урахуванням його деформованості проводилося за допомогою теорії пружної поведінки. Цей варіант застосування «червоного шламу» має високий потенціал з великим обсягом повторного використання.



Рисунок 1.4 – Дорожнє покриття, виготовлене з ЧШ після трьох років використання[28]

Завдяки дослідженню в роботі [29], вдалося побудувати трасу довжиною 15 м та автомагістраль довжиною в 4 км з використанням «червоного шламу» в якості наповнювача в провінції Шаньдун, Китай. Було перевірено стабільність підсистем і міцність даної дороги, результати

показали, що дорога на основі «червоного шламу» відповідає вимогам міцності автомагістралі.

Відходи глиноземних виробництв мають різні варіанти повторного використання в підготовці будівельних матеріалів.

Наприклад, перспективним є застосування «червоного шламу» у виробництві геополімерів. Поняття геополімер охоплює клас синтетичних алюмосилікатних матеріалів з потенційним використанням в ряді областей як заміну портландцементу, для сучасних високотехнологічних композитів і керамічних застосувань. Процес геополімеризації передбачає хімічну реакцію між розчином «червоного шламу» та силікатом лужних металів у лужних умовах. В результаті отримується аморфна, напівкристалічна полімерна структура, яка об'єднує окремі частинки «червоного шламу», перетворюючи вихідний гранульований матеріал в компактний і міцний. Досліджено потенційне використання «червоного шламу» для синтезу неорганічних полімерних матеріалів через процес геополімеризації для використання його в будівельному секторі для штучних структурних елементів, таких як масивні цеглини. Такі неорганічні полімерні матеріали, досягали міцності при стисненні до 21 МПа і представили водопоглинання нижче 3%. [30].

Силікат кальцію, що міститься в «червоному шламі», також є однією з основних фаз у цементному клінкері. Було провели серію досліджень з виробництва цементу з використанням «червоного шламу», золи-виносу, вапна і гіпсу як сировини [31]. Використання цементу з «червоного шламу» не тільки знижує енерговитрати на виробництво цементу, але й покращує міцність цементу та стійкість до сульфатної атаки.

Склад «червоного шламу» дозволяє його застосування як альтернативу традиційній сировині, що використовується у виробництві цегли. Утилізація «червоного шламу» у даний спосіб може не тільки знизити

вартість сировини, але й мати суттєве екологічне значення. Наприклад, термооброблена вогнетривка цегла була розроблена з використанням промислових залишків сировини, шляхом додавання золи-виносу і піноутворювача, дана цегла показана на рисунку 1.5[32].



Рисунок 1.5 – Вогнетривка легка цегла з «червоного шламу»[32]

1.5.2 Отримання скла на основі вторинної сировини

«Червоний шлам» містить до 10% SiO_2 , що може бути використано у виробництві скла, на основі цього було проведено дослідження оптимального процесу термообробки шляхом дослідження кристалізації та факторів, що впливають на зародження та зростання кристалів з «червоного шламу» і хромового шлаку в якості основних матеріалів, а також кварцового піску, флюориту, тонера, марганцевого шлаку та інших речовин як допоміжних матеріалів[33]. Завдяки даним дослідженням було успішно отримано декоративні матеріали з чорного скла, які мають хорошу механічну міцність, хімічну стабільність і задовільні оптичні властивості.

1.6 Застосування «червоного шламу» в очищенні води

Доцільним є застосування «червоного шламу» як реагенту для очищення води, адже відходи глиноземних виробництв збагачені залізом, що надає матеріалу можливості повторного використання як коагулянт або сорбент.

У водоочищенні існує достатньо методів та реагентів, що потребують вдосконалення. Для забезпечення ефективного очищення води необхідний певний спектр властивостей реагенту, при чому він не може бути універсальним для кожного випадку. Саме тому, в даний час проводяться дослідження модифікації відомих реагентів водоочищення, а також використання вторинної сировини у їх синтезі.

1.6.1 Сучасний стан та проблеми очищення промислових стічних вод

В очищенні промислових стічних вод застосовуються товарні реагенти, але не завжди їх використання є дієвим. Наприклад, у текстильній промисловості та у виробленні шкір утворюються стічні води, що містять велику кількість органічних речовин, що важко окиснюються (жири, барвники, ПАР), а також токсичні сполуки три і шестивалентного хрому в сукупності з мінеральними, органічними кислотами. Скидання даних стічних вод у водойми є неприпустимим, а очищення товарними реагентами є затратним і неефективним.

В існуючій технології очищення промислових стічних вод було доцільним змішання лужних стоків від підприємств з переробки шкіри з кислими травильними розчинами і хромовмісними стічними водами [34].

Даний спосіб лише сприяє нейтралізації, але не вирішує проблеми. В результаті даного методу не видаляються органічні речовини та не знижується вміст солей, що провокує наступне забруднення навколишнього середовища.

Особливу проблему представляє очищення від органічних речовин стоків танідного дублення. Останні при рослинному дубленні в шкіряному виробництві забруднюються речовинами фенольного походження – танідами, які представляють собою складні, схильні до утворення асоціатів, високо-молекулярні сполуки, що містять ароматичні кільця. Ці речовини надають стічним водам темно-коричневе забарвлення, обумовлюють високе значення ХСК, ускладнюють процеси біоочищення, тому що при концентраціях більше 200 мг/дм³ стають токсичними для мікроорганізмів активного мулу [34].

Застосування типових реагентів для очищення стічних вод підприємств шкіряної промисловості не є ефективним через специфічний склад забруднювачів. Для очищення стічних вод на підприємствах шкіряної промисловості використовуються різні методи, зокрема: біологічні, окиснювальні, мембранні, адсорбційні, коагуляцію. Однак кожен з цих має власні обмеження. Так, наприклад, для ефективної адсорбції органічних речовин, в тому числі барвників, потрібен досить тривалий час. У свою чергу, при мембранному очищенні води з часом знижується ступінь затримання забруднюючих речовин, а також знижується продуктивність через забруднення поверхні і внутрішньої структури мембрани. Крім того, класичні схеми, як правило, не дозволяють створити замкнутий цикл води на підприємствах для мінімізації споживання водних ресурсів, використовувати, або регенерувати цінні компоненти стічних вод, а також забезпечити економічно доцільну їх утилізацію.

Проблемою є ще і селективність сорбентів, адже більшу частину з них необхідно активувати хімічним або термічним способом для збільшення і регулювання їх пористої структури, зміни хімічної природи поверхні. Це необхідно для видалення специфічних забруднювачів, але знижує селективність сорбційного матеріалу до інших типів забруднювачів.

Значне зростання обсягу виробництва тканин і трикотажу з різних волокон сприяє текстильним підприємствам використовувати перспективні технології обробки, до яких відноситься безпромивний спосіб друку пігментними барвниками. Пігментний друк дозволяє не тільки отримати різні колористичні ефекти, але й знизити витрати води і енерговитрати на виробництво за рахунок виключення стадії промивки. Пігменти для друку є вискодисперсні пасти, що містять 25-40% барвника і стабілізуючі добавки. Процес виробництва барвників включає в себе наступні стадії: підготовка сировини, первинна фільтрація, вимішування, зволоження, стандартизація, вторинна фільтрація, розфасовка. Але зниження витрат води на промивку лише частково скорочує об'єми стічних вод, адже вони утворюються в процесі виробництва, формуються в процесі мийки виробничого обладнання та містять в своєму складі різні види пігментних барвників. Концентрація барвника в стічних водах, що утворюються при митті обладнання – 1-3 г/дм³. Обсяг стічних вод, в залежності від виробничої необхідності, може становити 5,0-15,0 м³/добу. Проведені експериментальні дослідження показують, що для очищення стічних вод, що містять синій барвник Blue KBG, використання залізовмісного коагулянту навіть у високих дозах малоефективне – зниження величини ХСК обробленої води не перевищує 40-60% [35].

Таким чином, залишається актуальним пошук нових шляхів вирішення проблеми очищення стічних вод легкої промисловості.

1.6.1.1 Сучасний стан та проблематика використання промислових коагулянтів на стадії попереднього очищення стічних вод

При очищенні стічних вод важливе місце посідає стадія попереднього очищення, вона забезпечує зниження навантаження на фільтрувальні процеси а також наступні стадії. Основним процесом попереднього очищення води є коагуляція, що забезпечує вилучення з води колоїдних частинок, зменшує колірність. Ефективність коагуляційного очищення залежить від багатьох факторів, але найбільше від характеристик коагулянтів.

Коагулянти, що застосовуються у водопідготовці, складаються з солей алюмінію та заліза. Хлорид заліза, сульфат заліза і сульфат алюмінію є комерційно доступними як у рідкій, так і в твердій формах. Типові дози хлориду заліза в діапазоні від 5 до 150 мг/дм³, що залежить від характеру забруднень. Оптимальний діапазон рН для коагулянтів на основі заліза становить від 5 до 8,5, що є більшим на відміну від сульфату алюмінію

Залізовмісні коагулянти мають такі позитивні властивості як широкий інтервал температур води і значень рН для задовільного перебігу процесу, можливість застосування їх для вод різного складу, прискорення процесу осадження через більшу в порівнянні з алюмінієвим коагулянтом щільність пластівців. Застосування залізовмісних коагулянтів забезпечує отримання води з більш високими якісними показниками, ніж при очищенні її сульфатом алюмінію. Коагуляційні процеси забезпечують також очищення стічних вод від фосфору.

У промисловості не часто застосовується $\text{Fe}(\text{OH})_2$ (залізний купорос), адже його окиснення до гідроксиду заліза (III) протікає повільно, що призводить до неповного його осадження та незадовільного ходу коагуляції. Процес можна прискорити при введенні в воду хлору. У зв'язку з

необхідністю додаткового реагенту залізний купорос порівняно рідко застосовується для очищення стічних вод. У зв'язку з тим, що ступінь гідролізу солей заліза (III) більше, ніж солей заліза (II), процес утворення пластівців протікає інтенсивніше. При цьому формуються великі, легко осідаючі пластівці гідроксиду заліза (III) і знебарвлення досягається при значно менших дозах коагулянту.

Солі заліза (III) мають ряд переваг перед сульфатом алюмінію, але маю і власні недоліки. Недоліком солей заліза (III) як коагулянтів є необхідність їх ретельного дозування, оскільки порушення його призводить до вторинного забруднення води залізом. Пластівці $\text{Fe}(\text{OH})_3$ осідають нерівномірно, в зв'язку, з чим у воді залишається велика кількість дрібних пластівців, що надходять на фільтри. Вода набуває неприємного присмаку, підвищуються її кольоровість і каламутність. Ці недоліки можна усунути, додавши $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.

При низькій температурі води і в цілях економії реагенту можна використовувати змішаний коагулянт, який отримують перемішуванням FeCl_3 і $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, можна також вводити в воду окремо. При цьому дія одного коагулянту посилюється за рахунок додавання іншого. В процесі коагуляції відбувається адсорбція колоїдного гідроксиду алюмінію на гідроксиді заліза (III), спільне утворення пластівців, агломерація і осадження, завдяки чому ефект очищення води змішаним коагулянтом визначається в основному властивостями хлориду заліза (III) але мало ймовірно вторинне забруднення.

Застосування змішаного коагулянту має ряд переваг і перед чистим хлоридом заліза. В останньому випадку після закінчення осадження основної маси великих пластівців ще тривалий час у воді залишається відносно велика кількість зважених дрібних пластівців гідроксиду заліза.

При використанні суміші з масовим співвідношенням доз хлориду заліза (III) і чистого алюмінію, що не перевищує 1:1, пластівці осідають

рівномірніше тому в відстійниках досягається більш повне освітлення; зменшується навантаження на фільтри, а тривалість їх періоду між промивками збільшується[36].

Ефективність процесу коагуляції підвищується при використанні комплексного коагулянту. Важливим є також процес доочищення, адже коагуляційні процеси не видаляють всіх забруднювачів. Для текстильних підприємств, стічні води яких забруднені барвниками як процес доочищення застосовують сорбцію. Ефективність доочищення також залежить від природи забруднювача, тому товарні реагенти не завжди є дієвими у певних умовах.

1.6.1.2 Переваги та недоліки застосування активованого вугілля для очищення стічних вод

Адсорбційне очищення стічної води полягає у видаленні органічних речовин, завдяки різним модифікаціям можна досягти таких властивостей, що дозволяють сорбувати також неорганічні йони.

Універсальним сорбуючим матеріалом є активоване вугілля, його властивості широко досліджені впродовж років. Активоване вугілля характеризується як вуглецевий матеріал з високопористою внутрішньою структурою, що зазвичай отримують з піролізу та хімічної обробки сировини (дерево, вугілля, горіхи, бамбук та інші органічні матеріали) [37]. Процес активації, який зазвичай здійснюється при високій температурі шляхом хімічної або парової обробки, що генерує високопористу мережу в межах вуглецевого матеріалу [38].

Загалом, АВ класифікується на основі середнього розміру частинок, тобто як порошкове або гранульоване. Порошкоподібне активоване вугілля

являє собою частинки < 80 мкм, середній розмір яких становить від 10 до 50 мкм, тоді як гранульоване – більші частинки між 0,2 і 5 мкм [39,40]. Інші форми АВ включають в себе пресоване АВ і блокове АВ, що складаються з порошкоподібних або гранульованих частинок, які були спресовані і утримуються разом з термопластичним зв'язуючим агентом. Активоване вугілля має високопористу внутрішню структуру з гетерогенним діапазоном діаметрів пор (макро (> 50 нм), мезо (2–50 нм) і мікро (< 2 нм) пори знаходяться в сильно розгалуженій внутрішній структурі АВ [41]. Основним ефектом цієї структури з високою пористістю є надання активованому вугіллю великої площі поверхні, аж до $2500 \text{ м}^2/\text{г}$ [42]. Точна внутрішня структура пор АВ визначається вихідним матеріалом, процесом активації та будь-якими подальшими хімічними модифікаціями.

Домішки або специфічні хімічні речовини, що присутні в процесі активації, можуть призвести до формування поверхневих функціональних груп, таких як феноли, карбонові кислоти і піридини [43]. Типовим елементом складом АВ є близько 80% вуглецю з іншими елементами, включаючи кисень і азот [44,45].

Хімічна модифікація АВ може збільшувати селективність матеріалу до певних видів забруднювачів, зазвичай за рахунок введення кислотної або основної функціональної поверхні, що має значення для адсорбції катіонних і аніонних сполук, а також для заряджених органічних речовин, таких як барвники [46].

Для кислотної модифікації АВ зазвичай використовують обробку такими кислотами як HNO_3 , H_2SO_4 і HCl при різних температурах і умовах реакції. У цьому випадку ефект полягає в збільшенні кількості кислотних або окисних функціональних груп на поверхні АВ, таких як карбонові кислоти, спирти і лактони [47]. При роботі у водних середовищах де $\text{pH} >$

pKa кислотних функціональних груп, поверхня несе негативний заряд, що покращує адсорбцію позитивно заряджених частинок.

Основна обробка АВ з NaOH, NH₃ і KOH призводить до збільшення основної функціональності на поверхні АВ шляхом утворення амідів і ароматичних амінів [48,49]. Вважається, що в лужному середовищі групи OH⁻ вступають у взаємодію з поверхневими функціональними групами АВ. Внаслідок лужної обробки АВ відбувається зростання концентрації фенольних функціональних груп на його поверхні

Високотемпературна обробка активованого вугілля, також може бути використана для надання більш високого ступеня основності АВ [50]. Така хімія поверхні поліпшить адсорбцію негативно заряджених сполук. Використання мікрохвильового нагріву також використовується для приготування, або для модифікації АВ [51]. Хоча це не пряма хімічна модифікація, мікрохвильове нагрівання може призвести до фізичних і хімічних змін матеріалу, у порівнянні зі звичайним процесом активації. Це може спричинити зміни у внутрішній площі поверхні, зміненому розподілі розмірів пор і змінах первинної хімії поверхні [52,53].

Мікрохвильова обробка як спосіб модифікації АВ може виявитися ефективною альтернативою, адже сприяє зниженню енерговитрат на даний процес.

Основним недоліком кислотної або основної обробки АВ є те, що при набуванні більшої селективності по відношенню до певних видів сполук, матеріал втрачає адсорбційну здатність для інших. Це може бути корисним лише у випадку, коли достеменно відомо склад стічних вод.

Основні характеристики АВ, що модифіковано вищезгаданими методами, підсумовані в таблиці 1.2[54]. Для кожної модифікації відбирали тільки один вид забруднювачів для оцінки поліпшення адсорбційної здатності АВ.

Таблиця 1.2 – Хімічні модифікації АВ та зміна адсорбційних ємностей і властивостей щодо цільових забруднень[54]

Метод модифікації	Умови модифікації	Вихідний матеріал для активованого вугілля	Вплив на первинне активоване вугілля	Цільові види сполук для вилучення	Адсорбційна ємність (мг / г)	
					Первинного АВ	Модифікованого АВ
Оброблення кислотою	HNO ₃ + MX (130 °C, 800 Вт)	Рисове лущиння	Збільшення вмісту оксиду, зменшення загальної площі поверхні, невелике збільшення області мікропор	Pb(II)	66.23	95.24
	HNO ₃ (120 °C, 48 год)	Не вказано	Підвищена площа поверхні Посилення груп карбонової кислоти	Cr(VI)	3.46	18.519
	(HNO ₃ (60 °C, 3 год + 300 °C, 3 год) (H ₂ SO ₄ (60 °C, 3 год + 300 °C, 3 год)	Аеробний гранульований шлам	Збільшення поверхневих груп кислот Зменшення площі поверхні (зменшення мікропор)	Малахіт Зелений	269.54	303.03 284.90
	H ₂ SO ₄ + MX (450 °C, 700 Вт, 20 хв)	Рисова солома	Збільшена шорсткість поверхні підвищена загальна пористість	Метиленовий блакитний	Не застосовується	62.5
Оброблення основою	NH ₃ (35 °C, 12 год) MX (500 Вт, 8 хв)	Вугілля	Підвищена основність, підвищена площа поверхні і об'єм пор	Поліароматичні вуглеводні (пірен)	142.86	250.00
	NaOH (2 год) 700 °C (90 хв)	Шкарлупа горіха макадамії	Висока площа поверхні АС Великий відсоток мікропор	Тетрациклін	58.82 Адсорбція на біовугіллі	455.8
	MX (8 хв) 300 Вт, 500 Вт , 700 Вт	Вугілля	Видалення оксидних груп (підвищена основність), підвищена площа поверхні і об'єм пор	Нафталін	111,79	125,22 131,20 129,05
Просочування	Прожарювання солей металів (350 °C, 3 год) Al ₂ O ₃ , TiO ₂ , Fe ₂ O ₃	Не вказано	Включення наночастинок оксидів металів (Al ₂ O ₃ TiO ₂ Fe ₂ O ₃)	Фенол	1.51	3.546, 3.153, 3.288

1.6.2 Перспективи очищення стічних вод реагентами на основі «червоного шламу»

Так як промислові реагенти не завжди є ефективними у очищенні стічних вод, актуальним є їх заміна або удосконалення. «Червоний шлам», завдяки своїм фізико-хімічним характеристикам може бути застосований у різних областях, а доступність сировинної бази робить матеріал ефективнішим у економічному аспекті.

Проаналізовано, що «червоний шлам» є дієвим реагентом в обробці води для видалення токсичних іонів важких металів, неорганічних аніонів (нітрати, фториди та фосфати), а також органічних речовини, включаючи барвники, фенольні сполуки та бактерії [55]. Матеріал показав себе ефективним для видалення хлорофенолів зі стічних вод [56]. «Червоний шлам» був перетворений в недорогий і ефективний адсорбент для видалення кадмію, цинку, свинцю і хрому з водних розчинів [57,58]. Також було вивчено можливість повторного використання очищеного «червоного шламу» (за технологією, запатентованою компанією Virotec International, що складається з обробки морської води для нейтралізації рН) для обробки забруднених вод і ґрунтів. Також вивчалось видалення миш'яку з водних розчинів [59]. Нейтралізований і активований «червоний шлам» є придатним для відновлення важких металів у ґрунті і воді.

«Червоний шлам» можна застосувати як каталізатор для гідрування, гідрохлорування і окиснення вуглеводнів також може бути використаний «червоний шлам». Він може бути застосований як основа в каталітичному мокрому окисненні органічних речовин, що присутні в промислових стічних водах. Застосування «червоного шламу» в якості каталізатора може бути гарною альтернативою існуючим комерційним каталізаторам. Його характеристики, такі як вміст заліза у вигляді оксиду заліза (Fe_2O_3), висока

площа поверхні, стійкість до отруєння та низька вартість, стійкість до спікання робить його привабливим потенційним каталізатором для багатьох реакцій, при цьому знижується собівартість отримання через доступність сировини.

Саме тому, через свою комплексну дію, «червоний шлам» може бути застосований на різних етапах очищення стічної води.

1.6.3 Використання компонентів ЧШ для модифікування товарних реагентів

В процесі попереднього очищення ефективним є застосування змішаного коагулянту з вмістом заліза та алюмінію, при чому більшим вмістом саме заліза. Даний коагулянт готується з дорогих чистих речовин, але склад «червоного шламу» дозволяє його використання як комплексного коагулянту без удосконалень через його комплексну дію. Тому доцільно як сировину для виготовлення коагулянтів використовувати відходи вітчизняних виробництв, тим самим зменшуючи техногенне навантаження на навколишнє середовище

Перспективним є напрямок використання рідких продуктів активації «червоного шламу», можна очікувати, що завдяки великому вмісту заліза та алюмінію в «червоному шламі» можна варіювати складом композиційного залізо-алюмінієвого коагулянту шляхом зміни типу, складу, температури та часу дії активуючої кислоти.

У своєму складі «червоний шлам» містить великий відсоток силіцію. При кислотній обробці, «червоний шлам» втрачає цінні метали, але силікатна матриця не розчиняється. Кислотне розчинення компонентів «червоного шламу» забезпечує утворення пористої структури в

нерозчинному залишку. Дана силікатна матриця з розвиненою поровою структурою може бути застосована в ролі адсорбента.

У технологіях водопідготовки використовуються різні штучні та природні матеріали як адсорбенти, що мають розвинену або специфічну поверхню (активоване вугілля, зола, торф, силікагель, алюмогель, активована глина, пінополістирол тощо). Економічна доцільність обробки адсорбційної води збільшується у разі використання дешевих матеріалів як адсорбентів, що робить перспективним застосування продуктів кислотної обробки «червоного шламу».

Як правило, в технології очищення води використовується активоване вугілля, причому основні переваги включають доступність, наявність достатньої кількості сировини, нетоксичність. Це певною мірою компенсує не дуже високу ступінь адсорбції деяких забруднювачів.

Відомо, що деякі сполуки перехідних металів (включаючи залізо) володіють гідратаційною здатністю і утворюють колоїдні частинки з високорозвиненою поверхнею, а також при введенні в активоване вугілля можуть збільшувати його сорбційну ємність. Так, як «червоний шлам» містить багато сполук заліза, а також алюмінію, титану, його слід використовувати в якості сировинного реагенту для модифікації активованого вугілля для отримання композитного реагенту для очищення води. У технологіях водопідготовки існує актуальна проблема видалення органічних барвників різного походження (вони широко використовуються в різних галузях промисловості, включаючи текстильну, косметичну, паперову, пластикову, фармацевтичну, харчову тощо) з стічних вод. У той же час ефективних методів очищення стічних вод від органічних барвників з використанням реагентів з перероблених матеріалів практично немає. Тому актуальним є пошук способу модифікації активованого вугілля для поліпшення його ефективного використання.

Саме тому можливим є доочищення стічної води сорбційним матеріалом, що отриманий за допомогою модифікації активованого вугілля та порівняння результатів з сорбцією на звичайному активованому вугіллі. Це покаже конкурентноспроможність модифікації промислових сорбентів.

Не менш важливим і є екологічний аспект, раціональним є залучення до джерел модифікуючих компонентів вторинної сировини, наприклад, «червоного шламу», який в низці країн є багатотоннажним відходом при переробці бокситів у глинозем. Зокрема, в Україні на Миколаївському глиноземному заводі (МГЗ) та Запоріжському алюмінієвому комбінаті (ЗАЛК) накопичено мільйони тонн «червоного шламу» і загальна площа шламосховищ становить близько 380 га на МГЗ та 50 га на ЗАК відповідно[60].

Накопичення і зберігання у шламосховищі «червоного шламу» економічно обтяжливо, екологічно небезпечно і внаслідок постійної і форсмажорної вітрової дефляції призводить навіть до екологічного лиха в національному масштабі (як, наприклад, в Угорщині в 2010 році).

Здатність продуктів активації шламу до сорбції неорганічних і органічних аніонів і катіонів в значній мірі залежить від хімічних і фізичних характеристик поверхні твердого залишку активації. Саме метод активації вихідного «червоного шламу» зумовлює його специфічні властивості. На сьогоднішній день систематичні дослідження по встановленню впливу різних умов активації «червоного шламу» з метою отримання рідких реагентів з коагуляційними властивостями та твердого сорбційного матеріалу з цілеспрямованим регулюванням призначення одержаних матеріалів для потреб очищення природних і стічних вод в літературі практично відсутні, що потребує подальшого розвитку цього напрямку. Застосування реагентів з відходів виробництв дозволить покращити стан навколишнього середовища через використання масштабних відходів

глиноземних виробництв як вторинної сировинної бази України. Доочищення стічних вод даними реагентами дозволить організувати використання води в технологічному циклі.

Отже метою магістерської дисертаційної роботи є створення реагентів водоочищення з відходів глиноземних виробництв; визначення їх коагуляційних та сорбційних властивостей для використання їх в технології очищення стічних вод, забруднених барвниками різного походження та фосфатами.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити наступні задачі:

- Вибір методу та модифікування активованого вугілля АВ та обробки ЧШ ;
- Отримання зразків, виявлення їх основних параметрів (тривалість, температурний режим, концентраційний параметр) та встановлення їх морфології та складу;
- Дослідження коагуляційних та сорбційних властивостей отриманих зразків, доведення ефективності їх застосування для вилучення барвників.
- Моделювання технологічної послідовності очищення стічних вод від барвників отриманими реагентами на основі відходів глиноземних виробництв

2 ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1 Об'єкти та предмети досліджень

Об'єкти дослідження: процес обробки «червоного шламу» (ЧШ) для отримання коагуляційних та сорбційних реагентів, закономірності їх застосування для вилучення барвників та фосфатів.

Предмети дослідження: «червоний шлам» Миколаївського глиноземного заводу, активоване вугілля, розчини барвників («метиленовий синій», «конго червоний»), синтезовані сорбційні матеріали на основі відходів глиноземних виробництв.

2.1.1 Основні характеристики «червоного шламу»

«Червоний шлам», що використовувався в дослідженнях взято в необробленому вигляді з Миколаївського глиноземного заводу.

В залежності від якості вихідного бокситу і особливостей його переробки у глинозем, вміст основних компонентів у «червоному шламі» коливається у межах, мас. %: 40-55 Fe_2O_3 , 14-18 Al_2O_3 , 5-10 CaO , 5-10 SiO_2 , 4-6 TiO_2 , 2-4 Na_2O [8].

Вміст елементів-домішок в «червоному шламі» Миколаївського глиноземного заводу наведено в таблиці 2.1 [61].

Таблиця 2.1 – Вміст елементів-домішок «червоного шламу» з МГЗ

Елементи	Cu	Be	B	S	Co	Ga	Sc	La	Ce	Mo	Y	Ni
Вміст, г/т	5	10	50	4	0,2	30	30	20	30	20	80	20

«Червоний шлам» має щільність близько 2800 кг/м^3 . Розмір гранул, їх склад, а також питома поверхня не є сталими величинами і залежать від

тонкості перемелювання бокситу, хімічного диспергування у процесі автоклавного вилуговування його частинок, їх агрегації впродовж відмивання і згущення. За способу Байєра, зазвичай боксити подрібнюють до крупності близько 60-80% фракції -0,063 мм.

2.1.2 Товарний коагулянт, активоване вугілля

Як товарний коагулянт було застосовано хлорид заліза FeCl_3 , що широко використовується у промисловості. Хлорид заліза легко розчиняється у воді, етанолі, ацетоні і аніліні; не розчиняється у гліцерині. У твердому стані має вигляд жовтих (безводний), жовто-червоних (гексагідрат) кристалів.

Хлорид заліза є гігроскопічною речовиною і швидко вбирає вологу, утворюючи кристалогідрати. Водний розчин є кислим внаслідок гідролізу. Масова частка основної речовини складає 96%, молярна маса 162.2 г/моль, густина – 2,898 г/см³[62].

У сорбційних процесах було застосовано активоване вугілля марки Filtrasorb 300, 400, що мають високу адсорбційну ємність і велику кількість транспортних пор. Вугілля має підвищену селективність при вилученні з води таких мікрозабруднень, як пестициди в присутності високих концентрацій природної органіки. Завдяки своїй пористій структурі, АВ прекрасно підходять для видалення гумінових речовин, які обумовлюють колірність води вміст побічних продуктів дезінфекції – тригалогеналканів та вільного хлору.

Транспортні пори між агломерованими частинками всередині кожної гранули дозволяють проникати газам активації набагато глибше в межах структури активованого вугілля. В комбінації з високою механічною міцністю вугільної основи, такі транспортні пори дозволяють ефективно

регенерувати вугілля[63], технічні характеристики активованого вугілля наведено в таблиці 2.2.

Таблиця 2.2 – Технічні характеристики АВ [63]

Характеристики / Марка АВ	F300	F400
Площа поверхні, м ² /г	950	1050
Діаметр частинок, мм	1,6	1
Міцність на істирання, %	75	75
Масова частка вологи, %	2	2
Адсорбційна активність за йодом, мг/г	950	1050
Активність за «метиленовим синім», мг/г	230	260

2.1.3 Складові імітатів стічних вод

2.1.3.1 Основні типи барвників, що присутні у стічних водах

Основними забруднювачами на текстильних підприємствах є барвники. При виробництві тканин використовуються різні барвники та спеціальні матеріали. Для фарбування, обробки та прання одягу використовується величезна кількість води. Тому ефективність їх видалення є важливим аспектом технологічного процесу.

За хімічною будовою барвники поділяють на наступні групи: нітрозобарвники, нітробарвники, арилметанові, азобарвники, хінонімінові барвники, індигоїдні барвники, сірчисті барвники, антрахінонові барвники, фталоціанінові барвники, поліциклічні барвники, азометинових барвники, поліметинові барвники. За методом та областю застосування барвники поділяють на кислотні, основні, прямі, кубові, протравні, сірчисті, катіонні, аніонні, активні (реактивні), дисперсні, окисні, лаки і пігменти [64].

В даній роботі використано барвник «конго червоний» аніонного типу та «метиленовий синій» катіонного типу, які широко використовуються у текстильній промисловості і мають високу інтенсивність забарвлення, що ускладнює повноту їх очищення зі стічних вод підприємств.

Барвник «метиленовий синій» має темно-зелені кристали з бронзовим блиском, легко розчиняється у спирті та гарячій воді, гірше – у холодній, молярна маса 319,85 г/моль[65].

Барвник «конго червоний» має червоно-коричневі кристали, погано розчиняється у холодній воді, розчинний в гарячій воді і етанолі з утворенням розчину червоного кольору. Барвник змінює колір, в нейтральному середовищі (рН 5,2) має червоний колір, в кислому середовищі (рН 3,0) – синій. Молярна маса 696,665 г/моль [66].

Структурні формули та структури, побудовані в середовищі HyperChem 8.0, наведено на рисунку 2.1 та 2.2.

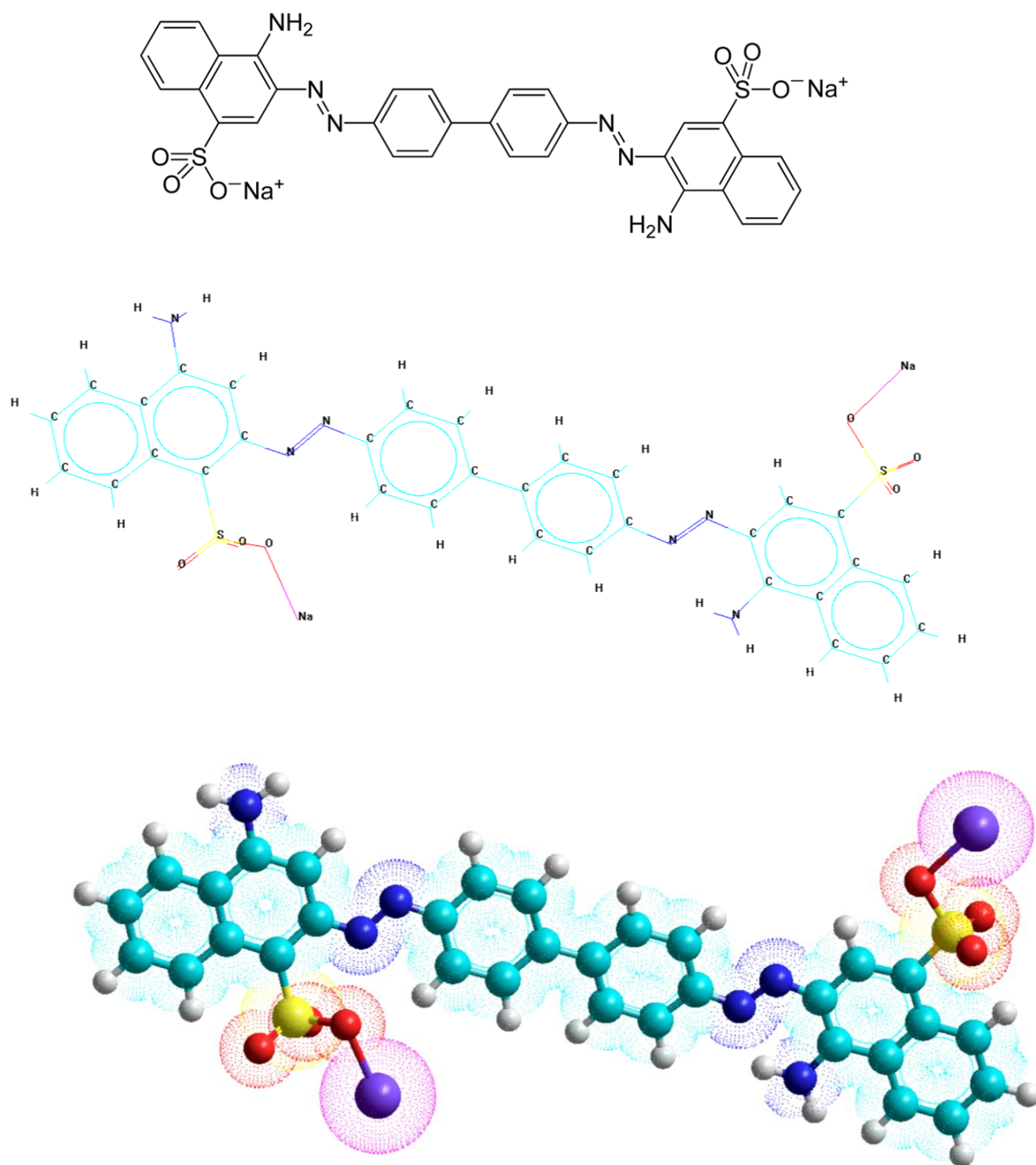


Рисунок 2.1 – Структурна формула барвника «конго червоний»
(розрахунок проведено в середовищі HyperChem 8.0)

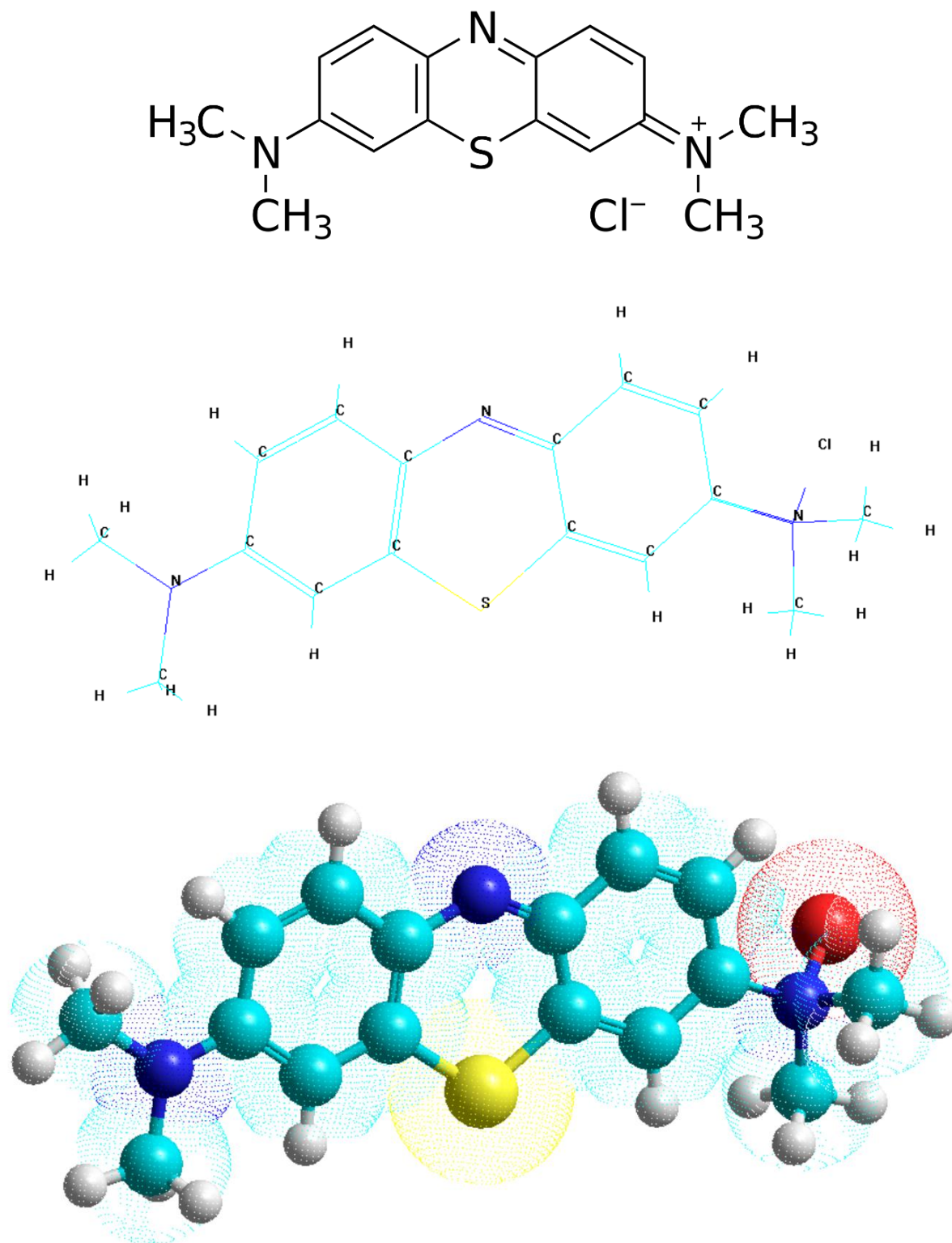


Рисунок 2.2 – Структурна формула барвника «метиленовий синій»
(розрахунок проведено в середовищі HyperChem 8.0)

2.1.3.2 Імітати стічних вод з вмістом фосфатів

Індустріальне зростання, застосування в побуті, недостатнє очищення стічних вод підприємств викликають фосфатне забруднення у водних об'єктах[67].

Стічні води текстильної промисловості характеризуються наявністю в них зважених речовин, сульфатів, хлоридів, сполук фосфору, азоту, нітратів, СПАР, цинку, заліза, хрому, нікелю та інших речовин.

Фосфати потрапляють до стічних вод після стадій відбілювання та миття. Для посилення дії миючих засобів використовують різні фосфати, борати і силікати. Подальше скидання стічних вод без відповідного очищення являє собою велику екологічну проблему.

Використання сорбентів отриманих з вторинної сировини, таких як «червоний шлам» для сорбції фосфату з води, є перспективним напрямком у вигідній модернізації технологічного циклу очищення стічних вод на текстильних підприємствах.

У даному дослідженні використано «червоний шлам» як ефективний адсорбент для видалення фосфатів з водного розчину за методикою [68].

2.2 Методики отримання реагентів на основі ЧШ

2.2.1 Синтезований коагулянт на основі «червоного шламу»

Встановлено, що основним компонентом відходів глиноземних виробництв є оксид тривалентного заліза зі структурою гематиту (Fe_2O_3). За реакцією переходу гематиту в розчин під дією хлоридної та сульфатної кислоти кінцевим продуктом має бути розчин хлориду та сульфату заліза

(III). Тому впродовж кислотної обробки «червоного шламу» було отримано розчини, що являють собою комплексні коагулянти, адже внаслідок цього вивільнюються такі цінні компоненти як залізо, алюміній та титан.

Технологічну послідовність отримання комплексного сульфатного (КС) та комплексного хлоридного (КХ) коагулянтів наведено на рисунку 2.3.

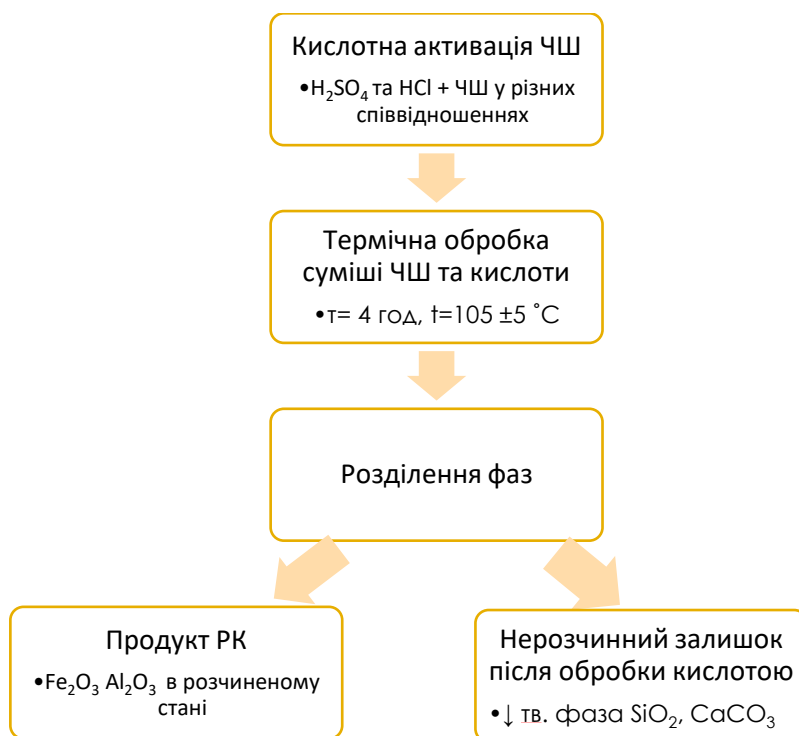


Рисунок 2.3 – Технологічна послідовність отримання комплексних коагулянтів

Під час експериментів ці розчини було зібрано та проаналізовано склад, зовнішній вигляд яких представлено на рисунку 2.4 разом з товарним коагулянтом FeCl₃.

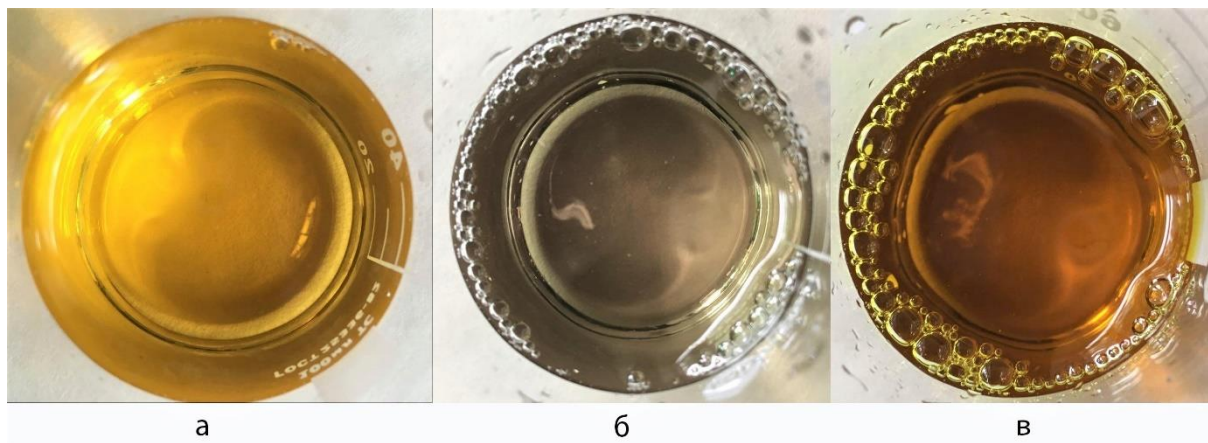


Рисунок 2.4 – Коагулянти, що були використані у дослідженні: а – товарний FeCl_3 , б – синтезований КС, в – синтезований КХ

2.2.2 Сорбційний матеріал, отриманий на основі «червоного шламу»

Кислотна обробка «червоного шламу» провокує перехід в рідку фазу металів, нерозчинними залишаються силікати. Тому нерозчинний залишок (силікатна матриця), який утворюється після обробки кислотою «червоного шламу» набуває сорбційних властивостей і стає ефективним матеріалом для вилучення з води органічних речовин.

Отримання силікатної матриці з «червоного шламу» відбувалося за наведеною нижче методикою.

Зразки готуються за принципом змішування необробленого «червоного шламу» з кислотою (HCl , H_2SO_4) в певному співвідношенні та при постійному нагріванні протягом 2-3 години.

Для зразків, приготованих з H_2SO_4 було використано такі співвідношення між «червоним шламом» та кислотою: 1:5, 1:2, 1:1. «Червоний шлам» брався у кількості 20 г.

Для зразків, приготованих з HCl були використанні співвідношення між «червоним шламом» та кислотою 1:2 та 1:1. Під час перевірки сорбційних властивостей зразків, приготованих з H₂SO₄, було виявлено, що зразки 1:5 не є ефективнішими за інші, тому не доцільно повторювати це співвідношення для зразків з HCl задля економії реагенту. «Червоний шлам», аналогічно до попередніх зразків, береться у кількості 20 г.

Після постійного нагрівання та періодичного перемішування впродовж 2-3 годин (залежно від ступеня вилучення) суміші «червоного шламу» та кислоти відділення осаду відбувалось за допомогою декантування.

- 1) Відмивання осаду після процесу вилучення відбувалось у дві стадії:
- 2) Декантування розчину, що містить вилучене залізо та алюміній;
- 3) Промивання осаду до рН≈4: додається 200 см³ дистильованої води (4-5 разів), суміш відстоюється 15 хвилин та декантується, здійснюється перевірка рН, під час кожного промивання.

Після відмивання осад та розчин фільтруються. Для розчину, що може бути застосований як коагулянт, використовувався паперовий фільтр «синя стрічка» (пористість 3-5 мкм). Для осаду використовувався мембранний фільтр (пористість 0,8 мкм).

Отриману силікатну матрицю після вилучення заліза та алюмінію показано на рисунку 2.5.



а – «червоний шлам» оброблений H_2SO_4 у співвідношенні 1:5, б – «червоний шлам» оброблений HCl у співвідношенні 1:1

Рисунок 2.5 – Силікатна матриця, отримана після кислотної обробки «червоного шламу»

2.2.3 Методика надання реагенту на основі ЧШ магнітних властивостей

Силікатна матриця, що отримана на основі «червоного шламу» є дрібнодисперсною, що може спровокувати забруднення води колоїдними частинками при очищенні. Даний ефект є не бажаним для сорбційного матеріалу, адже відбудеться додаткове забруднення і збільшення навантаження на стадію фільтрування.

Надання матеріалу магнітних властивостей може вирішити проблему відділення сорбційного матеріалу від очищеної води.

Магнетит у формі магнітної рідини отримували методом хімічного осадження розчином лугу твердої фази з розчину солей феруму (II) та (III) (метод Елмора). На основі того, що магнітні властивості наночастинок магнетиту зростають в ряду: $\text{NH}_3 \text{ H}_2\text{O} > \text{NaOH} > \text{KOH} > \text{LiOH}$, у якості осаджувача було використано розчин гідроксиду амонію з концентрацією 25 %.

Синтез 1г магнітної рідини відбувався за наступною методикою.

Наважки феруму (III) та феруму (II) 1,44 г та 0,72 г, відповідно (з перерахунком на кристалогідрати: $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – 6,995 г. $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 3,595 г) розчиняли в мірній колбі на 250 см^3 розчином хлоридної кислоти з концентрацією 2М у молярному співвідношенні $\text{Fe}^{2+}:\text{HCl}=1:6$. Вміст ретельно перемішувався з подальшим доведенням об'єму колби до мітки дистильованою водою.

Отриманий таким чином розчин при постійному перемішуванні нагріванні (313-323 К) та контролі рН нейтралізували концентрованим розчином гідроксиду амонію до значення рН 9-9,1 зі швидкістю подачі останнього 1-2 краплини в секунду протягом 40 хв.

Після остаточної промивки осад відділи від рідкої фази під дією магнітного поля, що проілюстровано на рисунку 2.6 (час осідання приблизно 20 секунд).

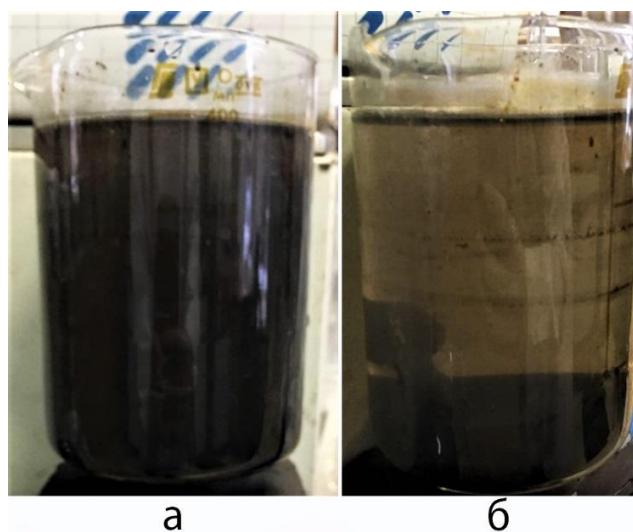
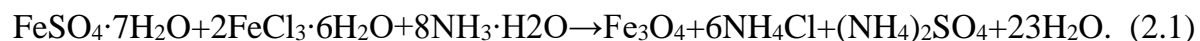


Рисунок 2.6 а – магнітна рідина, б – її поведінка під дією магнітного поля

Утворення магнетиту можна записати наступним рівнянням реакції:



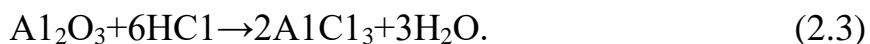
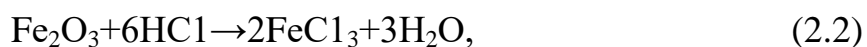
Після синтезу магнітної рідини, до розчину було додано наважку «червоного шламу» у співвідношенні магнітна рідина та «червоний шлам» 1:2. Результуючий зразок був отриманий висушуванням.

2.2.4 Модифікація активованого вугілля

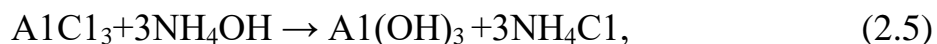
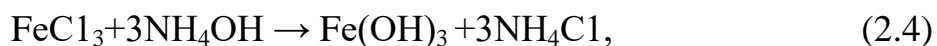
Модифікацію активованого вугілля для сорбційного матеріалу СМ здійснювали наступним чином: наважку просушеного «червоного шламу» обробляли 12%-вим розчином хлоридної кислоти і кип'ятили одержану суміш протягом 2 год. Фільтрат відділяли від нерозчинного залишку та з метою просочення вносили до наважки активованого вугілля марки Filtrasorb F300. Тривалість просочення – 24 год. Після відділення розчину хлоридів металів вугілля промивали дистильованою водою з наступним обробленням 10%-вим розчином аміачної води. На заключній стадії вугілля обробляли водяною парою за температури 320 °C [8].

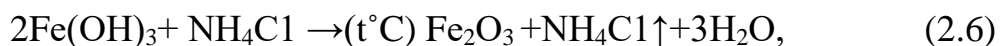
Хімізм модифікування поверхні АВ цільовими компонентами можна надати реакціями за наступними стадіями:

- Розчинення компонентів «червоного шламу»:



- Просочування активованого вугілля розчином одержаних солей, тривалістю просочення 24 год.
- Оброблення 10%-вим розчином аміачної води та термічна активація поверхні АВ:





Технологічну послідовність отримання сорбційного матеріалу шляхом модифікації АВ «червоним шламом» наведено на рисунку 2.7.

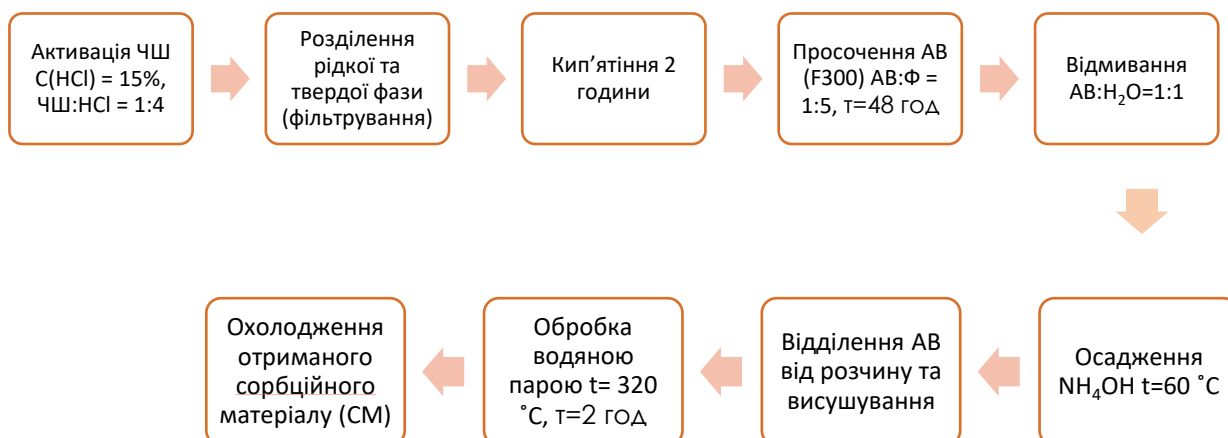


Рисунок 2.7 – Технологічна послідовність модифікування АВ розчином після кислотної обробки «червоного шламу»

Під час експериментів СМ порівнювався з активованим вугіллям марки F400.

2.2.5 Характеристики поверхні адсорбентів та їх регенерація

Для характеристики сорбційних властивостей адсорбентів було проведено аналіз їх поверхні.

Для визначення кислотно-основних характеристик поверхні АВ та сорбційного матеріалу СМ було застосовано метод Бема. Метою даного методу було визначення катіонної статичної обмінної ємності (КСОЄ), аніонної статичної обмінної ємності (АСОЄ) та кількості сильнокислотних, слабкокислотних, фенольних поверхневих груп

Три зразки висушеного активованого вугілля та СМ (масою 1,0 г кожний) поміщали в колби, додаючи в кожну по 25 см³ 0,1 н розчину NaOH, Na₂CO₃ і NaHCO₃ відповідно. Зразки витримувались протягом 24 годин до досягнення рівноваги при струшуванні. Після зразки фільтрувались і 3 см³ кожного фільтрату титрували 0,1 н розчином HCl з індикатором метиловим червоним. Відомо, що гідроксид натрію нейтралізує фенольні, карбоксильні й лактонні групи; гідрокарбонат натрію – лише карбоксильні групи, карбонат натрію – фенольні й карбоксильні групи;. Загальну основність визначали аналогічною взаємодією зразка з 0,1 н розчином HCl, відтитровуючи фільтрат 0,1 н розчином NaOH з індикатором фенолфталеїном.

Аніонну та катіонну статичну обмінну ємність (COЄ) розраховували за формулою 2.8:

$$COЄ = \frac{(C_{\text{вих}} - C) \cdot V}{1000 \cdot m} \quad (2.8)$$

де $C_{\text{вих}}$ і C вихідна та рівноважна концентрації розчинів, які використовували для нейтралізації (мг-екв/дм³); V – об'єм розчину(см³); m – маса АВ (г).

Для повноти експерименту, необхідно провести насичення та регенерацію зразків активованого вугілля та сорбційного матеріалу з подальшим аналізом поверхні. Це забезпечить розуміння змін кислотно-основних характеристик впродовж всього технологічного циклу.

Регенерація сорбентів є важливим аспектом для сучасних виробництв, активоване вугілля є затратним матеріалом. Саме тому важливою є регенерація сорбційного матеріалу. Якість повторного використання залежить від вибору методу регенерації.

Деструктивне очищення передбачає використання методів окислення або високотемпературного нагріву. Втрати активованого вугілля при такому методі десорбції складають 5-10%, що в межах виробництва є значними.

Для регенерації активованого вугілля не є ефективним застосування деструктивних методів, за високотемпературної обробки втрачається ціна пориста структура, тому є доцільним вибір методу зі збереженням основних характеристик матеріалу.

Зазвичай поглинуті речовини видаляють десорбцією насиченою або перегрітою парою. Ще одним варіантом є десорбція нагрітим інертним газом.

Температура перегрітої пари при надлишковому тиску 0,3-0,6 МПа складає 200-300 °С. Температура інертних газів – 120-140 °С.

Поглинуті речовини після десорбції конденсують і виділяють. Для регенерації активованого вугілля також може бути застосований метод екстракції або рідкофазної десорбції низькокиплячими розчинниками.

В лабораторних умовах було проведено регенерацію активованого вугілля АВ F400 та сорбційного матеріалу СМ. Для цього було застосовано регенерацію перегрітою парою.

На колбу з дистильованою водою було закріплено лійку Бюхнера та доведено до кипіння, після чого всередину лійки було поміщено фільтрувальний папір з рівномірно розміщеним шаром насиченого адсорбенту та герметично закрито зверху. Процес десорбції проводився протягом 30 хв .

2.3 Використане обладнання

У проведенні сорбційних та коагуляційних процесів було використано наступне обладнання:

- **Oxford instrumental XSupreme** є рентгенівським аналізатором XRF для матеріалів таких як полімери, мінерали хімічні речовини у виробничих середовищах та лабораторіях. Щоб виконати вимірювання, оператор просто готує зразок, завантажує його в автосемплер і натискає клавішу запуску. Результати відображаються на екрані. Для додаткової доступності X-Supreme8000 дозволяє легко розробляти власні калібрування, індивідуальні додатки включають: мінерали, паливо та мастила[69].

- **Апарат АВУ-6** для струшування рідин в колбах Застосовується для механічного перемішування рідини в колбах. Апарат АВУ-6 використовується в лабораторіях, науково-дослідних інститутах, а також різних медичних установах[70].

Технічні характеристики: потужність 220 Вт; максимально допустиме навантаження на платформи – 6 кгс; частота коливань платформ в діапазоні 100-150 коливань/хв. Кількість посудин, що використовуються одночасно: 6. Встановлювані колби ємністю по 100, 250, 500, 1000 см³. Маса допускається не більше 22 кг. Апарат АВУ-6 для струшування рідин в колбах зображений на рисунку 2.8.



Рисунок 2.8 – Апарат АВУ-6 для струшування рідин в колбах[70]

- **Вакуумна сушильна шафа ШСВ-45** призначена для сушіння хімічних та біологічних речовин, які не дозволяється нагрівати до високої температури без розрідження[71]. Температура, що задана підтримується в робочій камері за допомогою двохпозиційного терморегулятора. Також передбачений прискорений нагрів для більш високого досягнення заданої температури.
- **Спектрофотометр UV-5800** з подвійним променем – автономна модель з фіксованою смугою пропускання, яка складає 1,8 нм. Два детектори вимірюють необхідні характеристики зразку, що дає змогу збільшити точність вимірювання. Дана модель має високу точність в діапазоні довжин хвиль від 190 до 1100 нм [72]. Спектрофотометр можна використовувати для проведення аналізу сполук в фармацевтиці, біохімії; проводити сканування спектра, виявлення сполук в сумішах і тд. Прикладне програмне забезпечення Windows® робить прилад універсальним. Спектрофотометр UV-5800 зображений на рисунку 2.9.

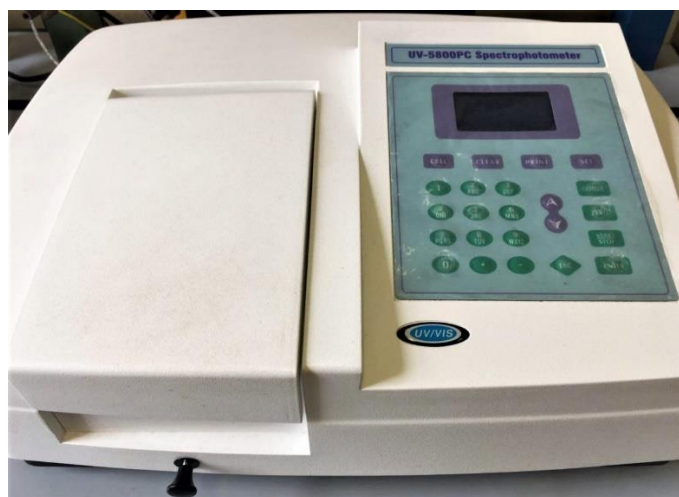


Рисунок 2.9 – Спектрофотометр UV-5800

- **Переносний аналізатор TDS-3-метр** – призначений для вимірювання загальної кількості частинок (мінералізація води), розчинених у воді солей (TDS - total dissolved solids) на один мільйон частинок води – ppm (parts per million), а також і температури води. Шкіряний чохол з кліпсою на ремінь входить в комплект TDS вимірювача. TDS-метр моделі

TDS-3 призначений для побутових і професійних цілей вимірювання вмісту солі і температури води в системах водопідготовки і очищення води для акваріумів, басейнів, а також аналізу води в свердловинах і колодязях, зображений на рисунку 2.10[73].



Рисунок 2.10 –Аналізатор для вимірювання солевмісту TDS-3-метр

Для встановлення та вивчення морфології та рельєфу сорбційних матеріалів здійснювали мікроскопічні дослідження на наступному обладнанні:

- **Стереомікроскоп Leica DFC320** – мікроскоп з галогеновим освітлювачем 100Вт, кодованим револьвером на 6 об'єтивів і ручним управлінням наведення. Кольорова цифрова камера в Leica DFC320, спеціалізована для мікроскопії, з високою роздільною здатністю та з режимом «живого зображення». Предметний столик мікроскопа рухається по осях координат X/Y/Z, зі спеціальним керамічним покриттям і об'єктотримачем. Швидка передача даних з камери на комп'ютер (стандарт FireWire1394a для PC). Поля огляду у всіх об'єтивів 25мм; окуляри зі збільшенням 10х.[74].

- **Електронний скануючий мікроскоп EVO 50XVP (Carl Zeiss)** з системою INCA Energy 350 –аналітичний мікроскоп з режимом наднизького вакууму для отримання високоякісного зображення навіть вологих зразків. Можливість запуску пари в робочу камеру мікроскопа в режимі наднизького вакууму запобігає втраті вологи зразків при фармацевтичних і біологічних дослідженнях. Можливе збільшення от 5х до 1 000 000х [75].

3 РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

3.1 Перевірка ефективності застосування зразків реагентів на основі ЧШ

3.1.1 Визначення складу та перевірка коагуляційних властивостей рідкої фази активації «червоного шламу»

Кислотна обробка «червоного шламу» є потенційним способом отримання комплексного коагулянту, склад якого проаналізовано на приладі Oxford instrumental XSupreme.

Отримано комплексний сульфатний коагулянт (КС) з вмістом заліза $c(\text{Fe}^{3+}) = 20 \text{ мг/см}^3$. Елементарний склад коагулянту: Al- 1,95%; S - 6,83%, Ti - 1,44%, Fe - 83,24%, Cl - 0,73%

Також отримано комплексний хлоридний коагулянт (КХ) з вмістом заліза $c(\text{Fe}^{3+}) = 27,36 \text{ мг/см}^3$. Елементарний склад коагулянту: Al - 5,12%, Ti - 0,98%, Fe- 82,87%, Cl- 0,625%, Ca - 1,78%

Аналізуючи склад, можна дійти висновку, що при кислотній обробці «червоного шламу» утворюються гідроксосульфати і гідроксохлориди металів, що є перевагою, адже вони швидко полімеризуються, працюють в більшому інтервалі температур, мають менші дози та не суттєво змінюють рН.

Для моделювання механізму процесу коагуляції було проведено розрахунки в середовищі HyperChem 8.0.

Результат процесу утворення комплексу основного компоненту комплексного коагулянту (Fe^{3+}) та барвника «конго червоний» показано на

рисунку 3.1. Розраховані молекулярні властивості даного комплексу за температури 298 К у водному середовищі, результати занесені до таблиці 3.1

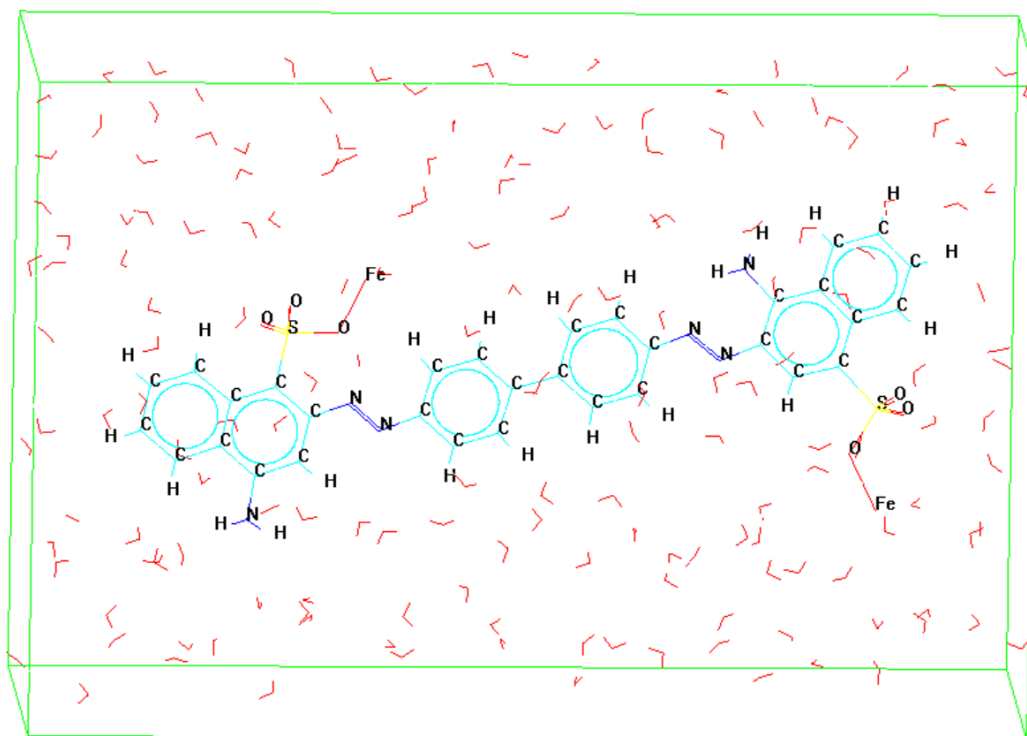


Рисунок 3.1 – Ймовірний комплекс коагулянту з барвником «конго червоний»

Таблиця 3.1 Молекулярні властивості комплексу коагулянту та барвника «конго червоний»

Загальна енергія, ккал/моль	Вільна енергія, ккал/моль	Дипольний момент, debyes	Довжина молекули, Å	Ширина молекули, Å
284,49	230,39	2,35	25,78	8,65

Результат процесу утворення комплексу основного компоненту копліксового коагулянту (Fe^{3+}) та барвника «метиленовий синій» показано на рисунку 3.2. Розраховані молекулярні властивості даного комплексу за температури 298 К у водному середовищі, результати занесені до таблиці 3.2

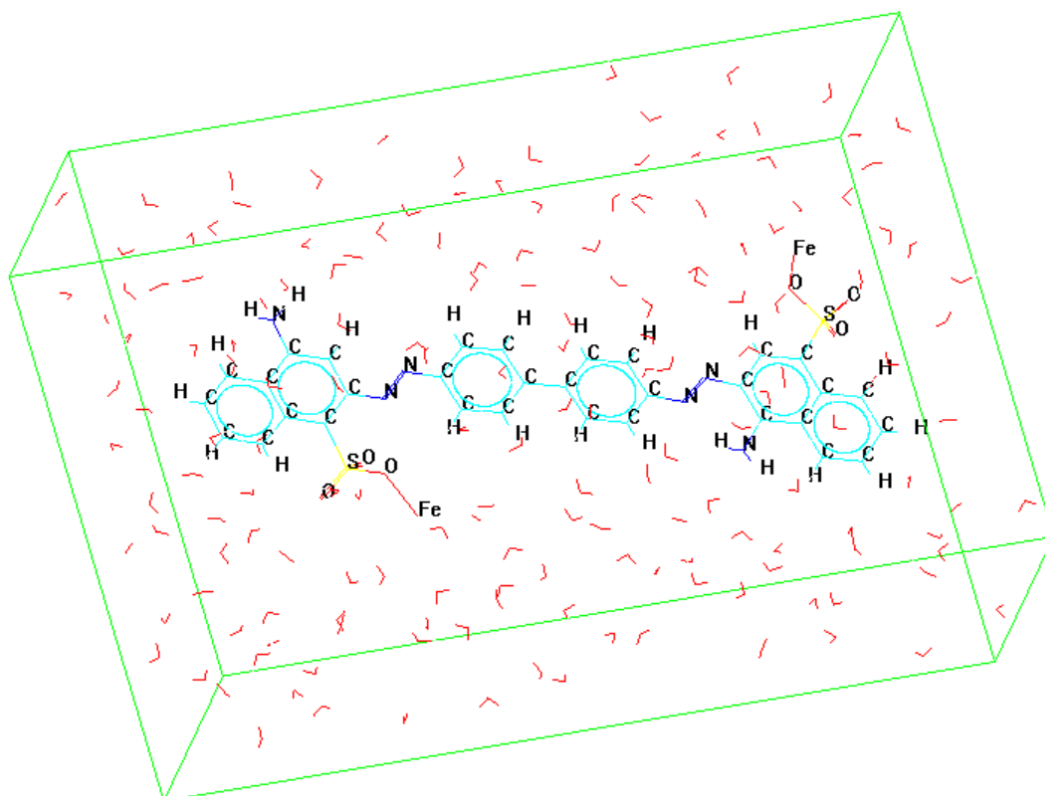


Рисунок 3.2 – Ймовірний комплекс коагулянту з барвником «метиленовий синій»

Таблиця 3.1 Молекулярні властивості комплексу коагулянту та барвника «метиленовий синій»

Загальна енергія, ккал/моль	Вільна енергія, ккал/моль	Дипольний момент, debyes	Довжина молекули, Å	Ширина молекули, Å
1501,09	1403,47	1,409	14,2	6,07

Результати розрахунків у середовищі HyperChem 8.0 показують, що комплекс коагулянту та барвника «конго червоним є стійкішим, тому очікується ефективніша коагуляція.

Для перевірки ефективності застосування даних коагулянтів було проведено серію експериментів для визначення оптимальної дози та порівняння з товарним коагулянтом – FeCl_3 .

Для визначення раціональної дози з урахуванням технологічних параметрів, було використано імітат стічної води з вмістом барвника «метиленового синього» $m = 2,5$ мг. Для експерименту взято коагулянт товарний FeCl_3 , процес коагуляції проводився протягом однієї години при доведенні рН до 8. Результати експерименту наведені на рисунку 3.3.

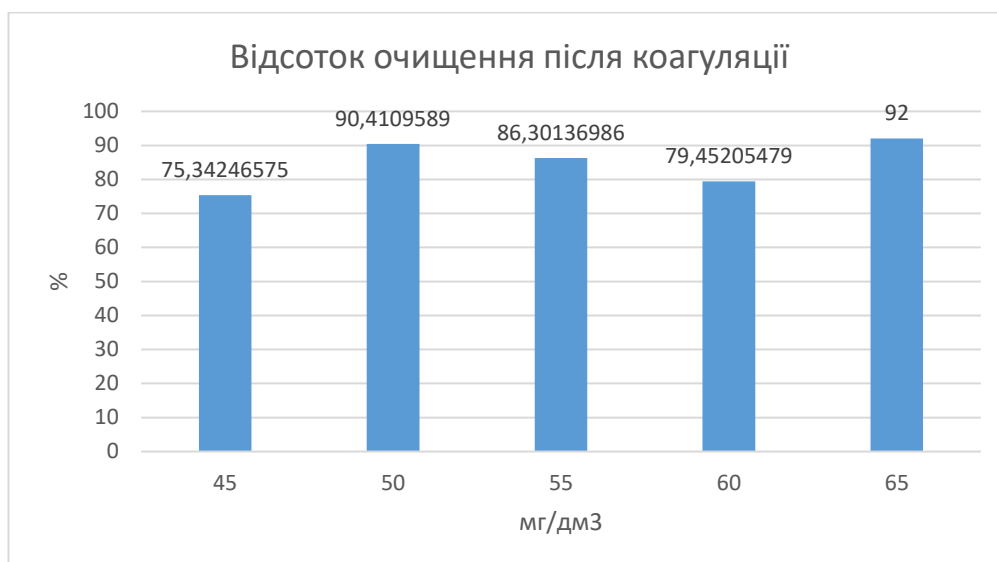


Рисунок 3.3 – Ефективність проведення коагуляції барвника «метиленовий синій» товарним коагулянтом FeCl_3

За результатами експерименту, раціональна доза коагулянту 60 мг/дм³. Вибір такої дози пояснюється тим, що лише в даному зразку був високий ступінь вилучення з утворенням пластівців, що осідають, адже для інших зразків даного ефекту не спостерігалось, це провокує утруднене відділення розчину від осаду.

При перевірці товарного коагулянту на імітаті стічної води, що містить барвник аніонного типу було проведено експеримент з вмістом барвника «конго червоного» $m = 2,5$ мг. Для експерименту взято коагулянт товарний FeCl_3 , процес коагуляції проводився протягом однієї години при доведенні рН до 8. Результати експерименту наведені на рисунку 3.4.



Рисунок 3.4 – Ефективність проведення коагуляції барвника «конго червоний» товарним коагулянтом FeCl_3

Було обрано раціональну дозу коагулянту 55 мг/дм^3 , адже в даному випадку поєднуються помутніння імітату стічної води та високий ступінь вилучення, хоча в жодному зразку не спостерігалось осідання пластівців.

Товарний коагулянт показує високий відсоток очищення імітату стічної води, але не провокує утворення пластівців, що призводить до ускладнення стадії фільтрування очищеної води. Це є негативним аспектом застосування даного коагулянту у текстильній промисловості.

При перевірці синтезованого коагулянту, що містить сульфати заліза та алюмінію було використано імітат стічної води з вмістом барвника «метиленового синього» $m = 2,5 \text{ мг}$. Для експерименту взято коагулянт синтезований КС, процес коагуляції проводився протягом однієї години при доведенні рН до 8. Результати експерименту наведені на рисунку 3.5.

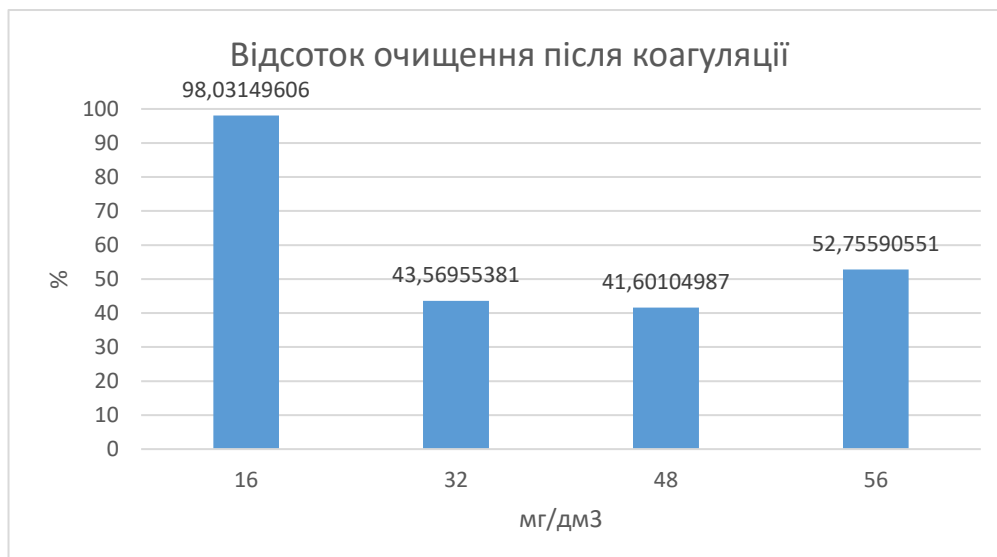


Рисунок 3.5 – Ефективність проведення коагуляції барвника «метиленовий синій» синтезованим коагулянтом КС

Даний коагулянт не показав задовільних результатів, адже при високому ступені вилучення не спостерігається пластівцеутворення. Тому було обрано раціональну дозу коагулянту 32 мг/дм³, що є невисокою, але провокує утворення розгалуженої структури пластівців.

Аналогічно було проведено дослід з барвником аніонного типу з вмістом барвника «конго червоного» $m = 2,5$ мг. Для експерименту взято коагулянт синтезований КС, процес коагуляції проводився протягом однієї години при доведенні рН до 8. Результати експерименту наведені на рис 3.6

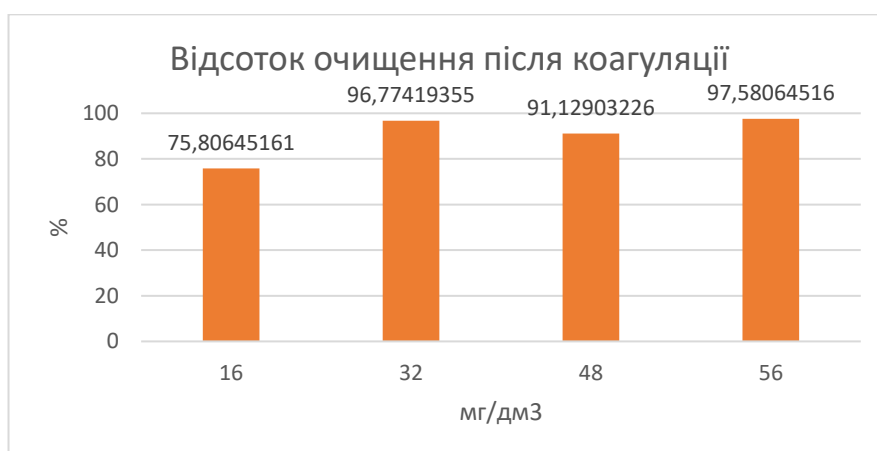


Рисунок 3.6 – Ефективність проведення коагуляції барвника «конго червоний» синтезованим коагулянтом КС

Раціональна доза коагулянту 32 мг/дм^3 . Синтезований коагулянт показує високі значення ступеня вилучення при різних концентраціях, що робить можливим його застосування при очищенні стічних вод, що містять дані забруднювачі з високою ефективністю.

Комплексний коагулянт на основі сульфатів заліза та алюмінію показав себе ефективним у очищенні імітатів стічної води, що містить барвник аніонного типу. Але застосування даного коагулянту у очищенні стічних вод, що містять барвники катіонного типу не є ефективним.

Коагулянт, що містить хлориди заліза та алюмінію був перевірений на імітаті стічної води з вмістом барвника «метиленового синього» $m = 2,5 \text{ мг}$. Для експерименту взято коагулянт синтезований КХ, процес коагуляції проводився протягом однієї години при доведенні рН до 8. Результати експерименту наведені на рисунку 3.7.



Рисунок 3.7 – Ефективність проведення коагуляції барвника «метиленовий синій» синтезованим коагулянтом КХ

Обрана раціональна доза коагулянту $32,8 \text{ мг/дм}^3$. Пластівці даного зразка утворюються одразу після доведення рН, та мають розгалужену структуру.

Аналогічно було проведено перевірку коагулянту на імітаті стічної води з вмістом барвника «конго червоного» $m = 2,5$ мг. Для експерименту взято коагулянт синтезований КХ, процес коагуляції проводився протягом однієї години при доведенні рН до 8. Результати експерименту наведені на рисунку 3.8 та проілюстровані на рисунку 3.9.

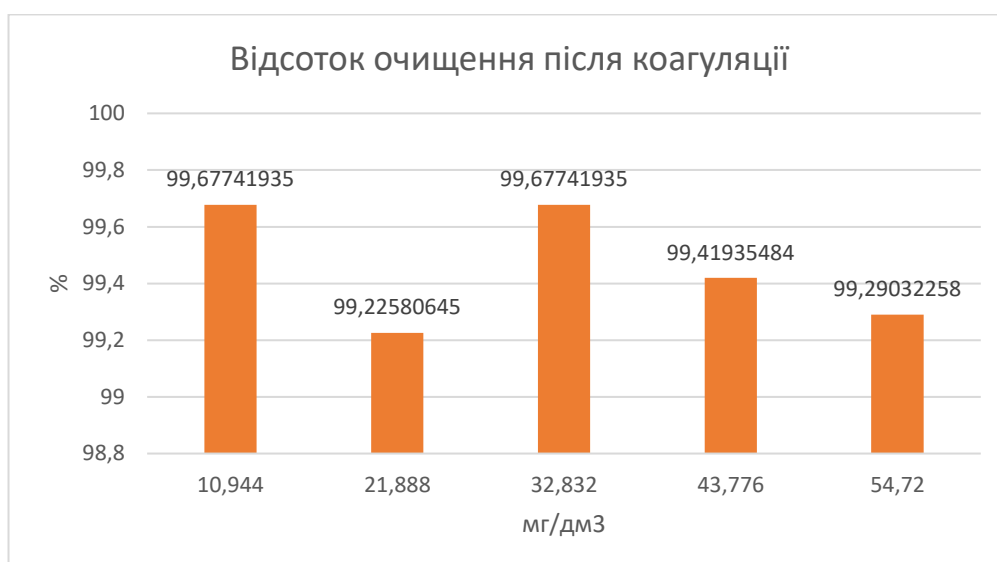


Рисунок 3.8 – Ефективність проведення коагуляції барвника «конго червоний» синтезованим коагулянтом КХ

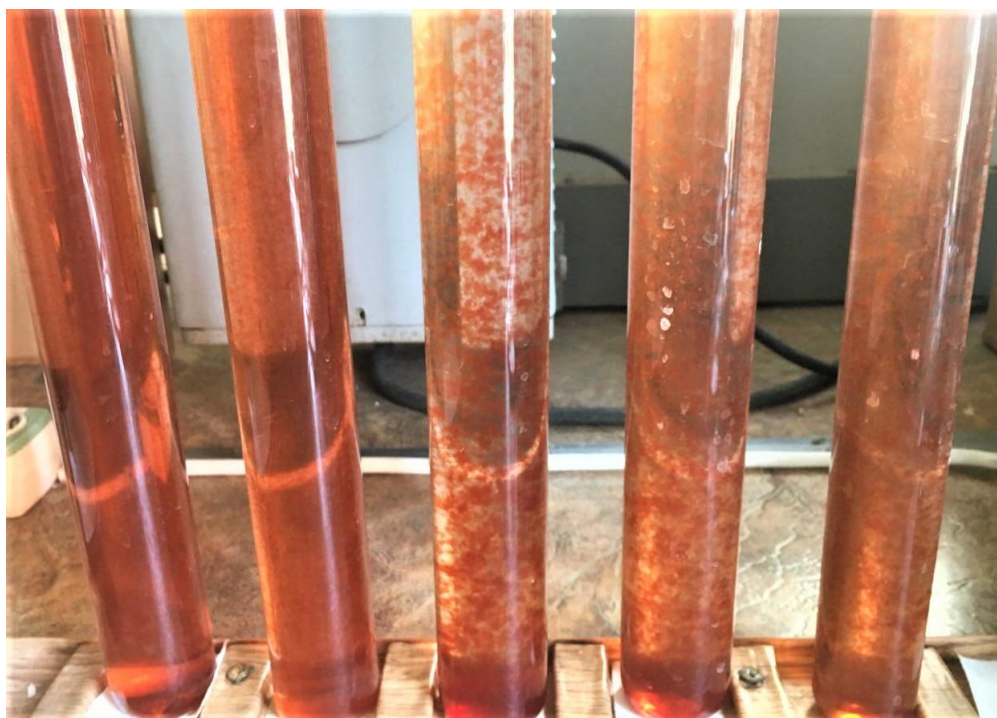


Рисунок 3.9 – Ілюстрація ефективності проведення коагуляції

Раціональна доза коагулянту 32,8 мг/дм³, пластівці даного зразку утворюються та осідають найшвидше, що поєднується з високим ступенем вилучення.

Комплексний коагулянт, що містить хлориди заліза та алюмінію показує найкращі результати по вилученню барвника аніонного типу, але є дієвим і при вилученні катіонного. Застосування даного коагулянту є ефективним в текстильній промисловості.

3.2 Перевірка сорбційних властивостей реагенту на основі ЧШ

Перевірка сорбційних властивостей отриманого матеріалу відбувалась з використанням зразків, що наведені в таблиці 3.3.

Таблиця 3.3 – Опис зразків, використаних у дослідженні

№ зразка	Назва зразка	Опис
1	ЧШ	«Червоний шлам» необроблений
2	ЧШМ1	«Червоний шлам» модифікований магнітною рідиною
3	ЧШ600М	«Червоний шлам» термічно оброблений (600 °С) та модифікований магнітною рідиною
4	ЧШ600	«Червоний шлам» термічно оброблений (600 °С)
5	ЧШ+HCl 1:2	«Червоний шлам» оброблений HCl у співвідношенні 1:2
6	ЧШ+HCl 1:2 +М	«Червоний шлам» оброблений HCl у співвідношенні 1:2 та модифікований магнітною рідиною

Продовження таблиці 3.3

7	ЧШ+HCl 1:1	«Червоний шлам» оброблений HCl у співвідношенні 1:1
8	ЧШ+HCl 1:1 +M	«Червоний шлам» оброблений HCl у співвідношенні 1:1 та модифікований магнітною рідиною
9	ЧШ+H ₂ SO ₄ 1:2	«Червоний шлам» оброблений ЧШ+H ₂ SO ₄ у співвідношенні 1:2
10	ЧШ+H ₂ SO ₄ 1:2 +M	«Червоний шлам» оброблений ЧШ+H ₂ SO ₄ у співвідношенні 1:2 та модифікований магнітною рідиною

3.2.1 Застосування обробленого «червоного шламу» як сорбенту для вилучення барвників різного типу

Нерозчинний залишок (силікатна матриця) після кислотної обробки «червоного шламу» може бути використана в якості сорбенту, ефективність якого необхідно перевірити на основних забруднювачах текстильних підприємств – барвниках різного типу.

Експерименти проводились на імітаті стічної води з вмістом барвника «метиленового синього» $m = 1$ мг, доза сорбенту 0,2 г. Процес сорбції проводився протягом п'яти годин при постійному струшуванні до встановлення рівноваги. Результати експерименту наведені в таблиці 3.4 та на рисунку 3.10.

Таблиця 3.4 – Зразки, що використані в експерименті

№ зразка	Назва зразка
1	ЧШМ1
2	ЧШ600М
3	ЧШ600
4	ЧШ+HCl 1:2
5	ЧШ+HCl 1:2 +М
6	ЧШ+HCl 1:1
7	ЧШ+HCl 1:1 +М
8	ЧШ+ H ₂ SO ₄ 1:2
9	ЧШ+ H ₂ SO ₄ 1:2 +М

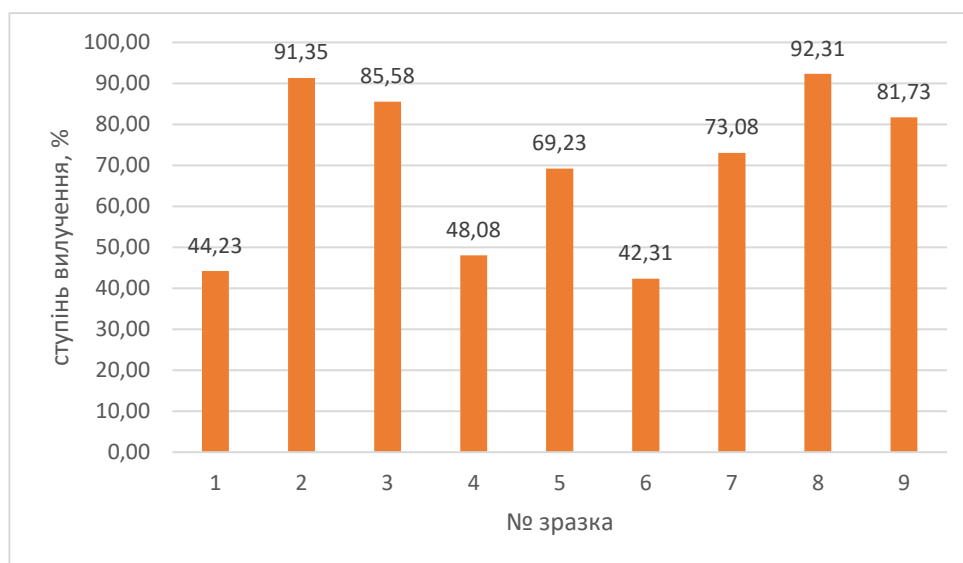


Рисунок 3.10 – Ефективність вилучення барвника «конго червоного» сорбційним матеріалом на основі «червоного шламу»

Можна зробити висновок, що температурна обробка «червоного шламу» та модифікація сульфатною кислотою є ефективними при видаленні з води барвників аніонного типу. Сульфатна кислота вилучає метали з «червоного шламу» і утворює пористу структуру в силікатній матриці.

Аналогічно було проведено перевірку коагулянту на імітаті стічної води з вмістом барвника «метиленовий синій» $m = 1$ мг, доза сорбенту 0,2г. Процес сорбції проводився протягом п'яти годин при постійному струшуванні до встановлення рівноваги. Результати експерименту наведені в таблиці 3.5 та на рисунку 3.11.

Таблиця 3.5 – Зразки, що використані в експерименті

№ зразка	Назва зразка
1	ЧШ
2	ЧШ600М
3	ЧШ600
4	ЧШ+HCl 1:2
5	ЧШ+HCl 1:2 +М
6	ЧШ+HCl 1:1
7	ЧШ+HCl 1:1 +М
8	ЧШ+ H ₂ SO ₄ 1:2
9	ЧШ+ H ₂ SO ₄ 1:2 +М

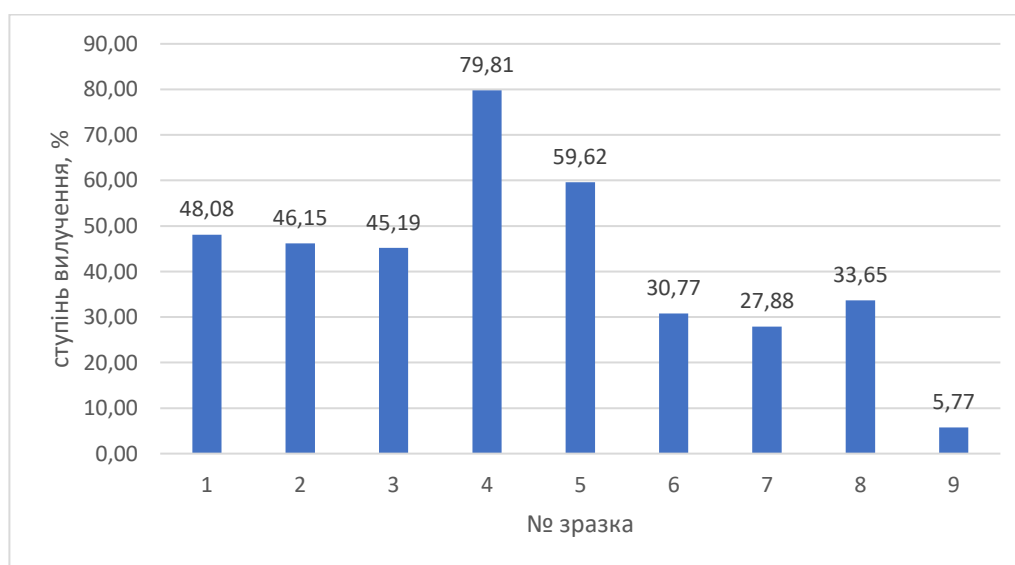


Рисунок 3.11 – Ефективність вилучення барвника «метиленовий синій» сорбентом на основі «червоного шламу»

Результати показують, що при видаленні барвників катіонного типу, кислотна і температурна обробка не є ефективними, лише кислотна обробка хлоридною кислотою показує високі сорбційні властивості, а магнітна рідина знижує ефективність вилучення на 20%.

3.2.2 Сорбція фосфатів реагентом на основі «червоного шламу»

Для адсорбційного вилучення фосфатів було використано імітат стічної води з вмістом фосфатів $m = 0,025$ мг, доза сорбенту 0,2г. Процес сорбції проводився впродовж п'яти годин при постійному струшуванні до встановлення рівноваги. Результати експерименту наведені в таблиці 3.6 та на рисунку 3.12.

Таблиця 3.6 – Зразки, що використані в експерименті

№ зразка	Назва зразка
1	ЧШ
2	ЧШМ1
3	ЧШ600М
4	ЧШ600
5	ЧШ+HCl 1:2
6	ЧШ+HCl 1:2 +М
7	ЧШ+HCl 1:1
8	ЧШ+HCl 1:1 +М
9	ЧШ+ H ₂ SO ₄ 1:2 +М



Рисунок 3.12 – Ефективність вилучення фосфатів сорбентом на основі «червоного шламу»

Можна зробити висновок, що кислотна і термічна обробка «червоного шламу» показує зростання ступеня вилучення, в порівнянні з необробленим матеріалом. Кислотна активація підвищує ефективність видалення неорганічних речовин, така поведінка є аналогічною з активованим вугіллям, а магнітна рідина робить процес відділення значно простішим.

3.2.3 Застосування продуктів модифікації «червоного шламу» у процесі коагуляції з подальшим сорбційним доочищенням

Для моделювання процесу очищення стічної води недостатньо застосувати лише один метод, необхідно дослідити поєднання коагуляції та сорбції з використанням синтезованих реагентів, та порівняння їх дієвості з існуючими реагентами водоочищення.

Для процесу адсорбції застосовано активоване вугілля, модифіковане «червоним шламом» СМ а також активоване вугілля, що застосовується в промисловості F400.

Процес синтезу сорбційного матеріалу СМ наведено в розділі 2.2.4. Для вивчення морфології та рельєфу «червоного шламу» та СМ здійснювали мікроскопічні дослідження на стереомікроскопі Leica DFC320 (United Kindom) зі збільшенням у 8 разів. Для підтвердження результатів, що при модифікуванні «червоним шламом» активні компоненти (Fe_2O_3 та Al_2O_3) потрапляють всередину пор активованого вугілля були зроблені зображення на сканувальному електронному мікроскопі EVO 50XVP (Carl Zeiss) з системою INCA Energy 350 (Oxford Instruments) зі збільшенням у 1000 разів.

Стереοфотографії (а, б) та СЕМ зображення (в, г) «червоного шламу» та сорбційного матеріалу а, в – для ЧШ; б, г – для СМ показані на Рисунку 2.1.

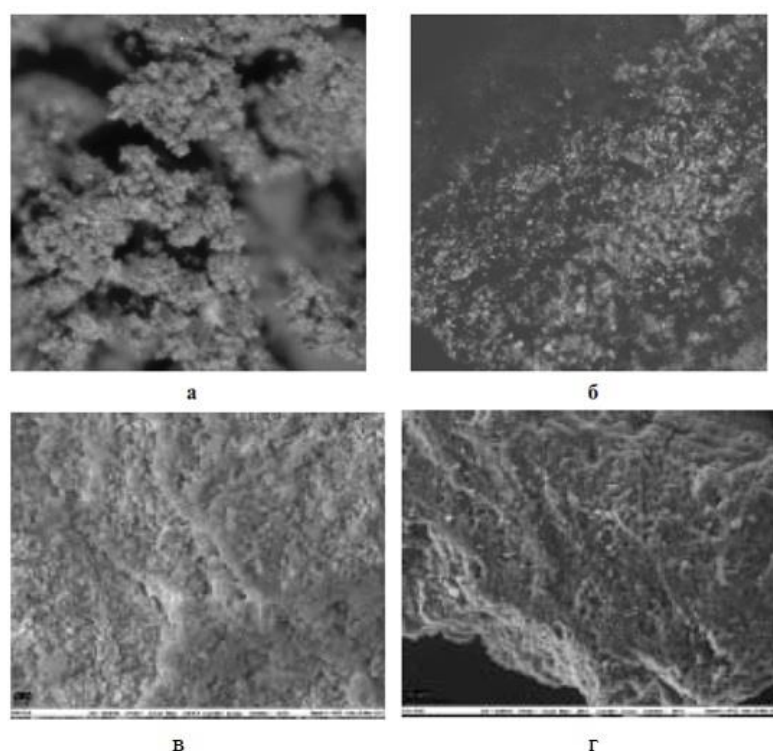
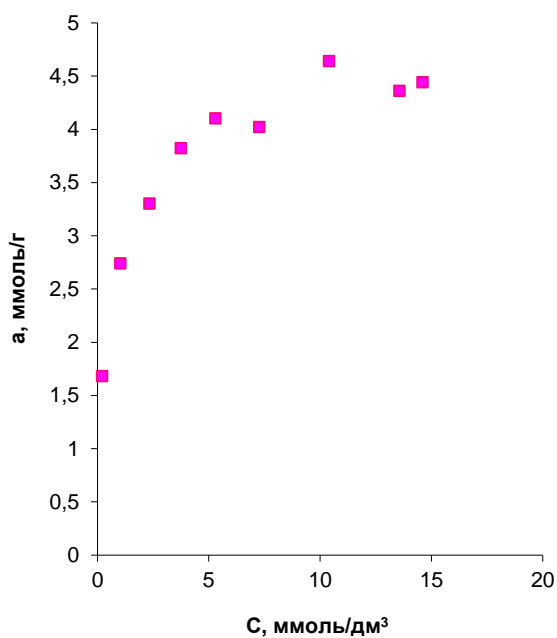


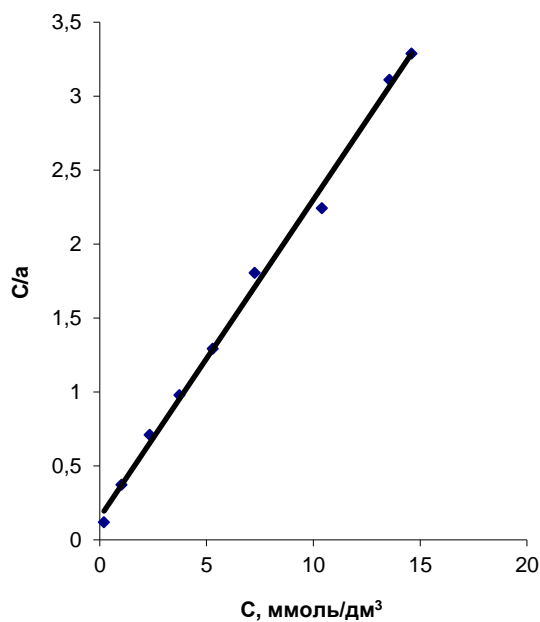
Рисунок 3.13 – Стереοфотографії та СЕМ зображення ЧШ та СМ

Досліджено структурно-сорбційні характеристики СМ в порівнянні з вихідним АВ F300. П-хлоранілін є стандартною речовиною для встановлення структурно-сорбційних характеристик адсорбентів з водного

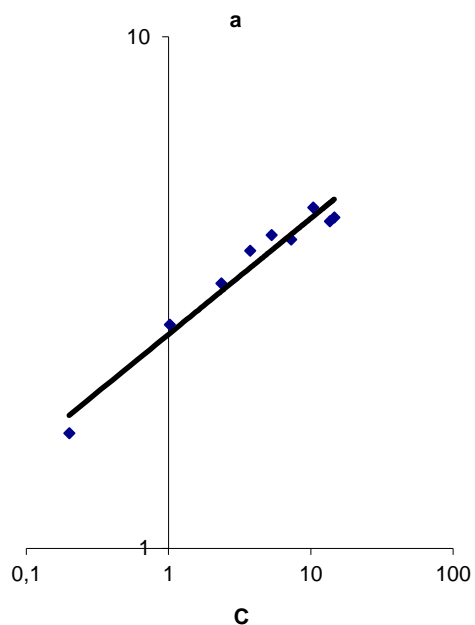
розчину. На рисунку 3.14 наведено ізотеру адсорбції п-хлораніліну на СМ, та математично оброблені і представлені у графічному вигляді рівняння Ленгмюра та Фрейндліха.



А



Б



В

Рисунок 3.14 – Ізотерми сорбції п-хлораніліну для СМ, а, б – модель Ленгмюра; в – модель Фрейндліха

У таблиці 3.7 представлено розраховані величини питомої адсорбції a_{∞} , питомого адсорбційного об'єму V_a , питомої площі поверхні сорбційного матеріалу СМ, константи рівнянь Ленгмюра – K_L та Фрейндліха – K_F і $1/n$ у порівнянні з активованим вугіллям марки F300.

Таблиця 3.7 – Структурно-сорбційні характеристики зразків за моделями Ленгмюра та Фрейндліха

Модель	Ленгмюра			Фрейндліха	
	K_L	a_{∞} , ммоль/г	S , м ² /г	K_F	$1/n$
F300	1,40	4,31	1272	2,34	0,25
СМ	1,42	4,65	1372	2,62	0,23

Для сорбційного матеріалу спостерігається збільшення значення граничної адсорбції, питомої площі поверхні, що є позитивним ефектом модифікації, в результаті якої макропори активованого вугілля перетворюються на мікропори зі зміною поверхневих груп. Характер форми ізотерми показує, що адсорбція відбувається в моношарі.

Визначення області застосування сорбційного матеріалу суттєво залежить від хімії поверхні, тому для отримання чіткої картини необхідно провести аналіз отриманого сорбційного матеріалу на функціональні групи та порівняти результати з промисловим активованим вугіллям. Методику, за якою проведено дослідження описано в розділі 2.2.5.

Кількість слабкокислотних груп на поверхні АВ дорівнює різниці між сорбцією з розчинів карбонату та гідрокарбонату натрію. Кількість слабкокислотних груп визначали сорбцією з розчину гідрокарбонату натрію. Кількість фенольних груп – це різниця між катіонною СОЕ та сорбцією з розчину з карбонату натрію.

Для експерименту було проведено тренування сорбентів у вакуумній сушарці при температурі $t = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Результати експерименту наведено на рисунку 3.15.

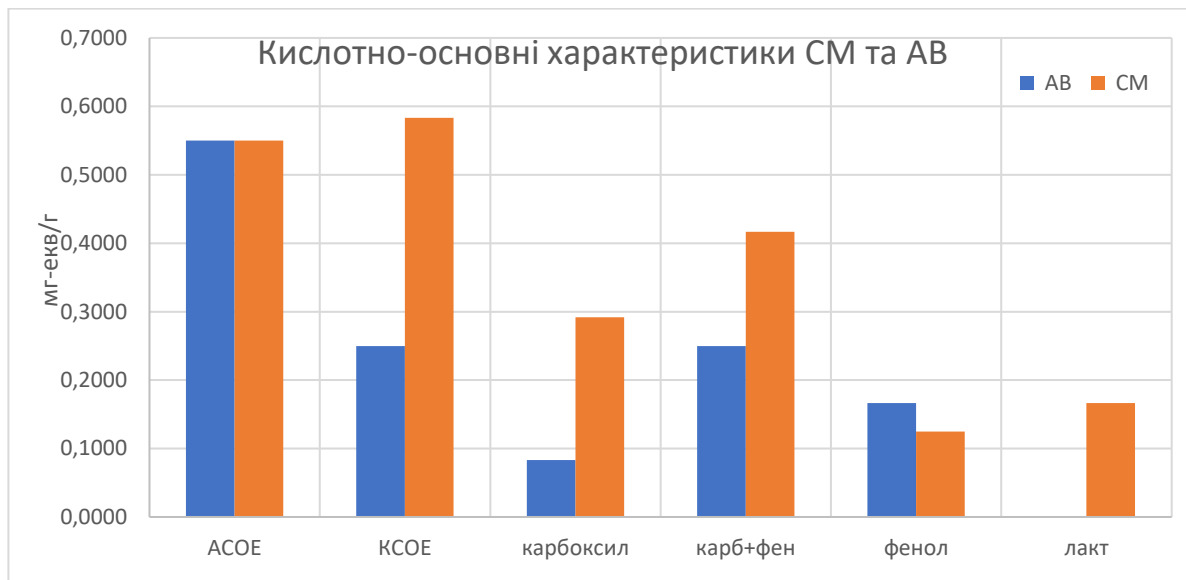


Рисунок 3.15 – Порівняння кислотно-основних характеристик СМ та АВ F300

Результати показують, що модифікація АВ «червоним шламом» збільшує кількість кислотних функціональних груп. Ці функціональні групи необхідні для адсорбції важких металів завдяки своїй хелатній частині, що вступає у взаємодію з йонами металів з утворенням комплексів.

Для розуміння процесів насичення, зміни кількості функціональних груп активованого вугілля та сорбційного матеріалу СМ обидва сорбенти було насичено барвником «метиленовим синім» та перевірено на кислотно-основні характеристики за аналогією до тренуваних сорбентів. Результати досліджень показані на рисунку 3.16

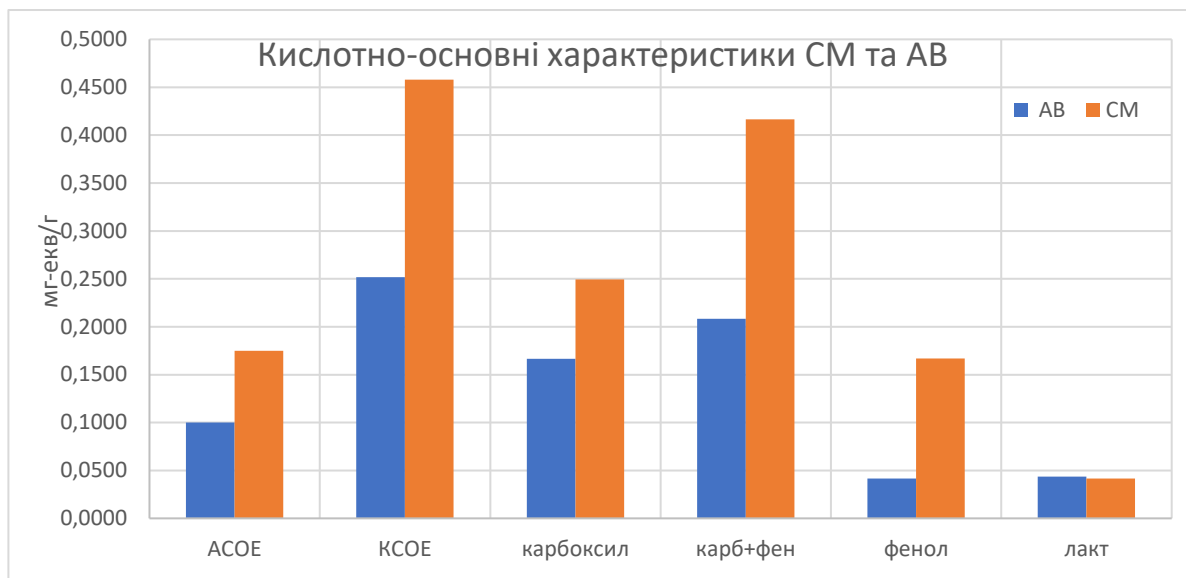


Рисунок 3.16 – Порівняння кислотно-основних характеристик СМ та АВ F300

Насичення адсорбентів провокує збільшення катіонної обмінної ємності, що очікувано, адже барвник «метиленовий синій» катіонного типу. Для матеріалу СМ, катіонна обмінна ємність зростає в основному за рахунок збільшення кількості фенольних груп. В активованого вугілля визначено високий приріст лактонних груп.

Рациональним є повторне використання сорбентів після насичення за допомогою регенерації. Важливим аспектом дослідження є розуміння впливу процесу регенерації на зміну сорбційної ємності матеріалу.

Регенерацію насичених сорбентів було проведено за методикою 2.2.5, після чого проведено аналіз поверхні, результати якого показано на рисунку 3.17

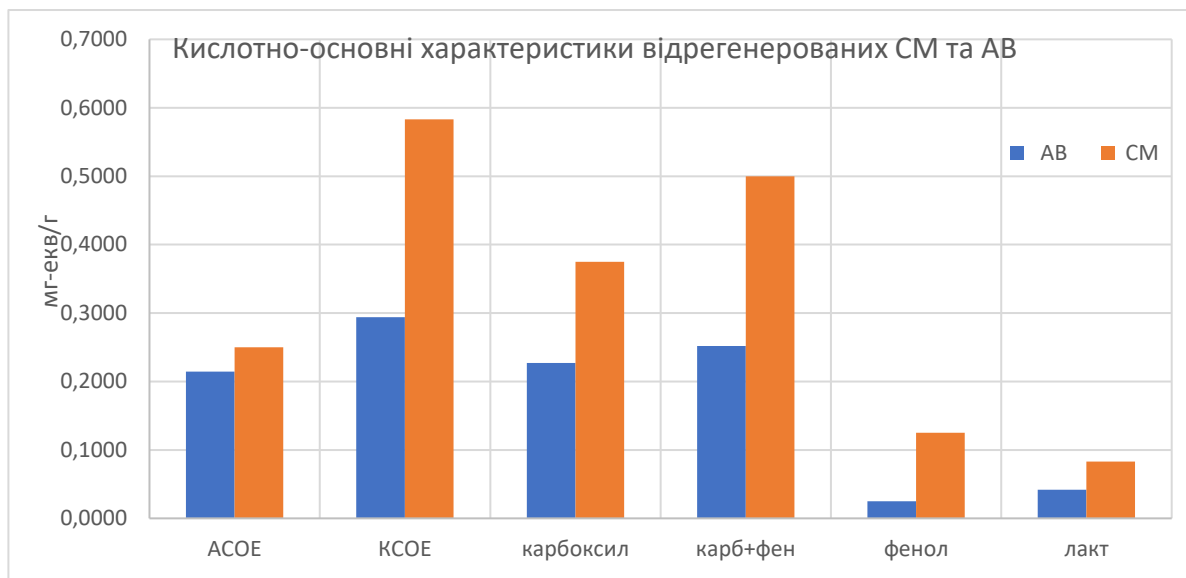


Рисунок 3.17 – Порівняння кислотно-основних характеристик регенованих СМ та АВ F300.

Регенерація сорбційних матеріалів перегрітою парою є ефективною. Встановлено, що відновлюється катіонна обмінна ємність з усіма її складовими, але процес регенерації не провокує відновлення аніонної обмінної ємності.

Для порівняння сорбційних властивосте сорбційного матеріалу та активованого вугілля було використано імітат стічної води з вмістом барвника «метилового синього» $m = 1$ мг, приготованого на водопровідній воді. Для експерименту взято різні коагулянти з визначеними оптимальними дозами, процес коагуляції проводився протягом двох годин при доведенні рН до 8. Після коагуляції зразок фільтрується на фільтрувальному папері «синя стрічка» та розділяється на дві порції модельної води для сорбції з СМ та активованим вугіллям F400. Доза сорбенту 0,2г. Процес сорбції проводився протягом трьох годин при постійному струшуванні до встановлення рівноваги. Результати експерименту наведені в таблиці 3.8, 3.9 та на рисунку 3.18, 3.19.

Таблиця 3.8 – Результати коагуляції барвника «метилового синього» різними коагулянтами

Коагулянт	Доза коагулянту, мг/дм ³	Висота шару осаду, см	Відсоток очищення після коагуляції, %
FeCl ₃	60	1	66,45161
КС	32	1,5	16,12903
КХ	32,8	1,5	61,29032

Таблиця 3.9 – Результати сорбційного доочищення барвника «метилового синього» сорбційним матеріалом СМ та активованим вугіллям

№ зразка	Коагулянт	Вид сорбенту
1	FeCl ₃	СМ
2	КС	СМ
3	КХ	СМ
4	FeCl ₃	F400
5	КС	F400
6	КХ	F400



Рисунок 3.18 – Ефективність проведення очищення від барвника «метилового синього» реагентами на основі «червоного шламу»

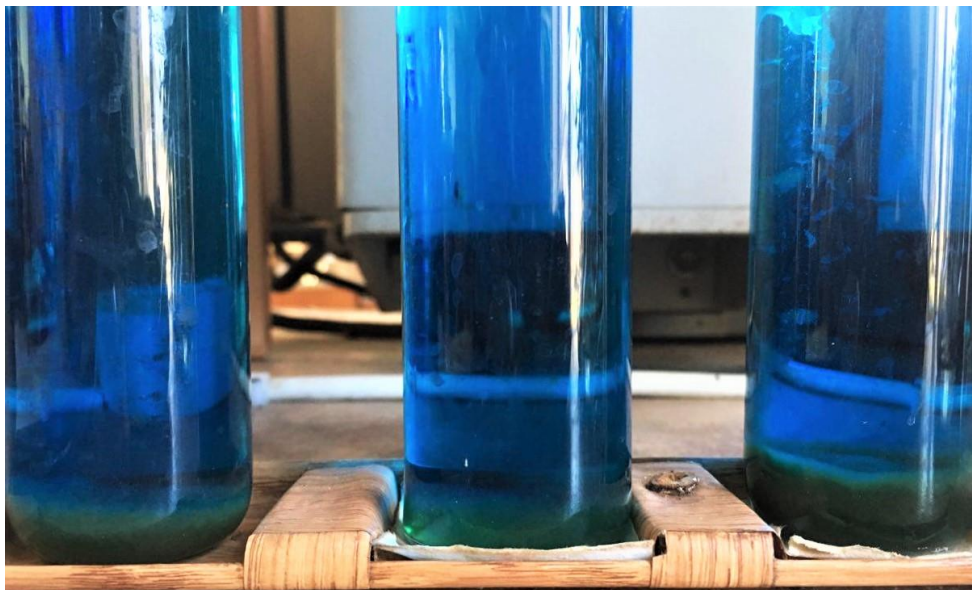


Рисунок 3.19 – Ефективність проведення коагуляції барвника «метиленовий синій» різними коагулянтам

За результатами дослідження, КС не є ефективним коагулянтном для видалення барвника катіонного типу. В процесі сорбції краще себе проявляє СМ ніж активоване вугілля, модифікація сприяє збільшенню селективності АВ до барвників даного типу.

Аналогічно до попереднього експерименту було поведено дослідження на імітаті стічної води з вмістом барвника «конго червоного» $m = 1$ мг приготованого на водопровідній воді. Для експерименту взято різні коагулянти з визначеними оптимальними дозами, процес коагуляції проводився протягом двох годин при доведенні рН до 8, після коагуляції зразок фільтрується на фільтрувальному папері «синя стрічка» та розділяється на дві порції модельної води для сорбції з СМ та активованим вугіллям F400. Доза сорбенту 0,2г. Процес сорбції проводився протягом трьох годин при постійному струшуванні до встановлення рівноваги. Результати експерименту наведені в таблиці 3.10, 3.11 та на рисунку 3.16.

Таблиця 3.10 – Результати коагуляції барвника «конго червоного» різними коагулянтами

Коагулянт	Доза коагулянту, мг/дм ³	Висота шару осаду, см	Відсоток очищення після коагуляції, %
FeCl ₃	55	0,5	73,80952
КС	32	2	90,47619
КХ	32,8	1,5	92,85714

Таблиця 3.11 – Результати сорбційного доочищення барвника «конго червоного» сорбційним матеріалом СМ та активованим вугіллям

№ зразка	Коагулянт	Вид сорбенту	СВ, мг/дм ³
1	FeCl ₃	СМ	251
2	КС	СМ	868
3	КХ	СМ	437
4	FeCl ₃	F400	362
5	КС	F400	908
6	КХ	F400	834



Рисунок 3.20 – Ефективність проведення очищення від барвника «конго червний» реагентами на основі «червоного шламу»

Можна зробити висновок, що товарний коагулянт не є ефективним у використанні, адже синтезовані коагулянти показують набагато вищий ступінь вилучення, хоча КС спричиняє суттєве зростання солевмісту, що є небажаним. Оптимальним у використанні є КХ. При сорбції, активоване вугілля та СМ не показують значної різниці у результатах.

4. ТЕХНІКО-ЕКОНОМІЧНЕ ОБГРУНТУВАННЯ УТИЛІЗАЦІЙНОЇ ПЕРЕРОБКИ ВІДХОДІВ ГЛИНОЗЕМНИХ ВИРОБНИЦТВ У РЕАГЕНТИ ВОДООЧИЩЕННЯ

В шламонакопичувачах Миколаївського глиноземного заводу (МГЗ) закладовано 20 млн. т «червоного шламу», що є цінною сировиною для отримання коагулянту та сорбенту[22].

За забруднення навколишнього середовища Миколаївський глиноземний завод в 2011 році оштрафували на 50 тисяч гривень через розповсюдження шламу у населені території[22].

Переробка шламових відходів є економічно і екологічно вигідно як для очисних споруд, так і для МГЗ.

Ціна за коагулянт на ринку становить 90 грн/кг, активоване вугілля марки F300– 240 грн/кг.

Ціна за комплексний коагулянт і сорбент отриманий з «червоного шламу» еквівалентний вартості кислоти і електроенергії на нагрів.

Сульфатна та хлоридна кислота має вартість в межах 100-120 грн/дм³.

З 20 см³ можна отримати 10 г комплексного коагулянту та сорбенту вартістю 2,4 грн або 240 грн/кг, вартість електроенергії на нагрівання складає 1120 грн/кг.

Враховуючи затрати на штрафи, собівартість зміниться:

$$C = (240 + 1120) \cdot 365 - 50000 = 446\,400 \text{ грн/рік}, \quad (4.1)$$

$$C = 1\,223 \text{ грн/кг.}$$

Товарний коагулянт разом з сорбентом АВ F300 мають ціну 330 грн, що є нижчою ніж для синтезованих реагентів на основі ЧШ, але за умови переробки на місці утворення знижується витрати на податок (екологічний податок на зберігання «червоного шламу» складає 13 грн/тонну, а як відомо на території вже зберігається 20 млн тонн відходів), тому навіть

додаючи до собівартості оборотні засоби та фонди можна зробити висновок, що переробка «червоного шламу» в коагулянт є економічно вигідною, особливо для заводів виробників.

Щоб мати цілісне уявлення про зміст ідеї та можливі потенційні ринки, в межах яких потрібно шукати групи потенційних клієнтів, в таблиці 3.1 наведено опис ідеї.

Таблиця 3.1 Опис ідеї

Зміст ідеї	Напрямки застосування	Вигоди для користувача
Виробництво реагентів для очищення стічних вод з відходів виробництв	У текстильних підприємствах як коагулянт	Високий відсоток очищення стічної води, комплексна дія, доступність
	У текстильних підприємствах як адсорбент	Високий ступінь вилучення барвників різного типу, доступність

Виділивши найвагоміші сильні та слабкі сторони стартап-проекту у порівнянні з основними конкурентами і з аналізу внутрішніх факторів та використовуючи результати аналізу маркетингових загроз та можливостей, складемо матрицю SWOT-аналізу, що наведена у таблиці 3.2.

Таблиця 3.2. SWOT-аналіз

Сильні сторони	Слабкі сторони
<ol style="list-style-type: none"> 1. Доступність сировини; 2. Простота отримання продукції; 3. Позитивний екологічний вплив; 4. Висока якість у порівнянні з товарними реагентами; 5. Наявність вертикальної інтеграції; 6. Порівняно низька ціна 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Залежність маркетингової політики від світового ринку; 2. Слабке фінансове забезпечення; 3. Відсутність сформованої маркетингової стратегії, проблематика її реалізації.

Продовження таблиці 3.2

Можливості	Загрози
1. Можливість збільшення обсягів виробництва; 2. Можливість удосконалення реагентів; 3. Можливість збільшення обсягів продаж за рахунок експорту	1. Загроза росту цін внаслідок підвищення цін на модифікуючі матеріали; 2. Загроза працювати без прибутку, скорочення платоспроможного попиту; 3. Загроза втрати споживачів внаслідок підвищення тиску зі сторони товарів-субститутів

На основі SWOT-аналізу були сформовані альтернативи ринкової поведінки для реалізації ідеї та можливості виведення на ринок та потенційні загрози, що можуть виникнути при втіленні даної ідеї.

Виготовлення реагентів на основі «червоного шламу» є перспективним проектом для реалізації, що може бути конкурентоспроможним як на ринку України так і в світі.

На основі результатів експериментальних досліджень та перевірки економічної доцільності ідеї було змодельовано технологічну послідовність процесу очищення стічної води на текстильному підприємстві з використанням реагентів, отриманих на основі «червоного шламу, яку зображено на рисунку 4.1.

Стічна вода з технологічних стадій проходить стадію механічного очищення на решітках від механічних домішок представлених волокнами. З метою підвищення ефективності попереднього очищення здійснюється усереднення стічних вод. Попереднє очищення здійснюється методом коагуляції, розчином коагулянту отриманим кислотно-термічною активацією відходів глиноземних виробництв «червоний шлам» з вмістом за загальним залізом 20 г/м^3 . Відділення пластівців від попередньо очищеної води на ультрафільтраційній установці. Для глибокого доочищення води в

технологічній послідовності передбачено стадію сорбційного очищення, отриманим з відходів сорбційним матеріалом СМ.

Синтез СМ полягає у модифікуванні АВ F300 методом просочення з наступною лужною обробкою. Закріплення оксидів металів з розчину РК з температурою 320 °С в середовищі водяної пари. В готовому продукті СМ вміст оксидів металів не менше 10%.

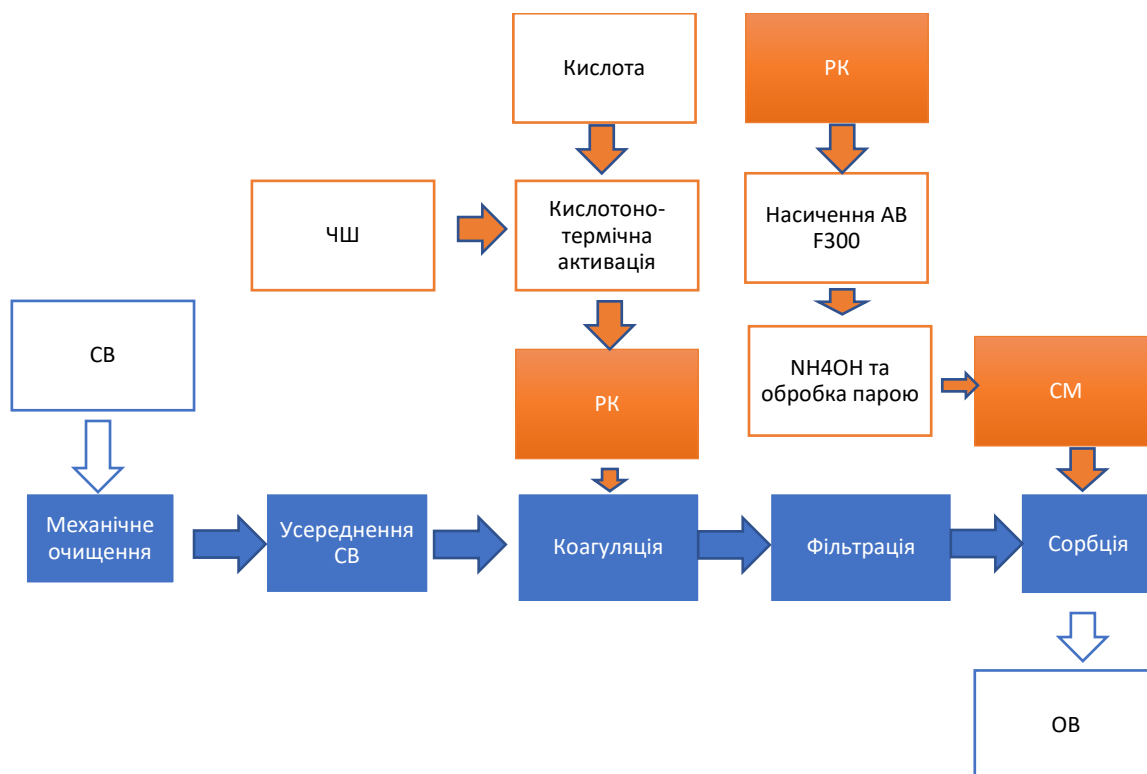


Рисунок 4.1 – Технологічна послідовність процесу очищення стічної води на текстильному підприємстві з використанням реагентів на основі ЧШ

Отже, ефективність очищення стічних вод, забруднених барвниками різного типу, запропонованою технологічною послідовністю склала 94 %, що є достатнім н для повторного використання очищених вод в технологічному циклі.

ВИСНОВКИ

Здійснено утилізаційну переробку відходів глиноземних виробництв «червоний шлам» у реагенти водоочищення. Шляхом кислотної активації «червоного шламу» отримано коагуляційні реагенти комплексної дії в хлоридній та сульфатній формі.

Встановлено склад отриманих рідких коагуляційних реагентів:

- вміст основних компонентів в отриманому комплексному сульфатному коагулянті (КС) Fe - 83,24%, Al- 1,95%; S - 6,83%; при вмісті загального заліза 20 г/дм³;
- вміст основних компонентів в отриманому комплексному хлоридному коагулянті (КХ) Fe- 82,87%, Al - 5,12%, Cl- 0,625%, при вмісті загального заліза 27,36 г/дм³.

Змодельовано ймовірну структуру взаємодії отриманих з відходів коагулянтів з забрудниками в середовищі HyperChem 8.0.

Перевірено коагуляційні властивості отриманих коагулянтів та здійснено перевірку ефективності їх застосування на імітатах стічних вод на прикладі барвників різного типу. Визначено раціональні дози коагулянтів з урахуванням технологічних параметрів: FeCl₃ - 60 мг/дм³ – 80 %, КС – 32 мг/дм³ – 97%, КХ – 32,8 мг/дм³ – 99,7 %, при яких досягається ефективність.

При отриманні РК залишається тверда фаза (силікатна матриця), яку було було використано як сорбційний матеріал. Встановлено високу ефективність по відношенню до барвників аніонного типу. Так, при вмісті барвника «конго червоний» 10 мг/дм³ у імітатах стічних вод – ефективність очищення склала 92,3%

При видаленні барвника «конго червоного», найефективнішими зразками є «червоний шлам» термічно оброблений (600 °С) та

модифікований магнітною рідиною та «червоний шлам» оброблений H_2SO_4 у співвідношенні 1:2, що показали ступінь вилучення 91,35 та 92,31% відповідно.

Сорбція барвника «метиленовий синій» показала, що найефективнішим зразком є «червоний шлам» оброблений HCl у співвідношенні 1:2, що показав ступінь вилучення барвника 79,81%.

Дослідження ефективності сорбції фосфатів показало, що найефективнішими зразками є «червоний шлам» оброблений HCl у співвідношенні 1:1 та модифікований магнітною рідиною та «червоний шлам» оброблений HCl у співвідношенні 1:1, що показали ступінь вилучення 73,75 та 71,88 % відповідно.

Досліджено морфологію та склад сорбційного матеріалу, його структурно-сорбційні та кислотно-основні характеристики. СМ не поступається у сорбційних властивостях активованому вугіллю марки F300.

Запропоновано технологічну послідовність очищення стічних вод, забруднених барвниками, яка включає стадії коагуляції з сорбційним доочищенням реагентами на основі ЧШ.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries (2010) [Електронний ресурс] /Режим доступу: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/2010.pdf>.
2. Vangelatos I, Angelopoulos GN, Boufounos D. Utilization of ferroalumina as raw material in the production of Ordinary Portland Cement / Journal of Hazardous Materials / 2009;(168):473–478.
3. Wang S, Ang HM, Tade MO. Novel application of red mud as coagulant, adsorbent and catalyst for environmentally benign processes / Chemosphere / 2008;(72):1621–1635.
4. World aluminium, the website of the International Aluminium Institute [Електронний ресурс]/ Режим доступу: <http://www.world-aluminium.org/statistics/>
5. Liu X, Zhang N. Waste Management & Research / 2011;(29):1053-1063.
6. Національний промисловий портал [Електронний ресурс] / Режим доступу: <http://uprom.info/news/ekonomika/biznes/mikolayivskiy-glinozemniy-zavod-u-2017-rotsi-zbilshiv-vipusk-glinozemu-na-11/>
7. Tsakiridis PE, Agatzini-Leonardou S, Oustadakis P. Red mud addition in the raw meal for the production of Portland cement clinker/ Journal of Hazardous Materials/ 2004;B116:103–110.
8. С.О. Кирій, І.В. Косогіна, І.М. Астрелін, Л.С. Ободенко Дослідження властивостей активованого вугілля, модифікованого відходами глиноземних виробництв/УДК 628.542.61/ 2018, № 2, 70-78 с.
9. Red mud processing and utilization [Електронний ресурс]/ Режим доступу: <https://www.slideshare.net/KishanMahilange/red-mud-processing-and-utilization>
10. Markus Gräfe, Matthew Landers, Ryan Tappero, Craig Klauber, Grace Hutomo, Bee Gan, Alton Grabsch, Peter Austin, and Ian Davies Chemistry of trace and heavy metals in bauxite residues (red mud) from Western Australia/ 2010 19th World Congress of Soil Science, Soil Solutions for a Changing World/ 1-6 August 2010, Brisbane, Australia. Published on DVD.
11. Ajka alumina plant accident [Електронний ресурс]/ Режим доступу: https://en.wikipedia.org/wiki/Ajka_alumina_plant_accident

12. Pradhan J, Das SN, Thakur RS. Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solution by using active red mud/ *Journal of Colloid and Interface Science*/ 1999;(217):137–141.
13. Kumar S, Kumar R, Bandopadhyay A. Innovative methodologies for the utilization of wastes from metallurgical and allied industries/ *Resources, Conservation and Recycling*/ 2006;(48):301–314.
14. Amritphale SS, Anshul A, Chandra N, Ramakrishnan N. A novel process for making radiopaque materials using bauxite-Red mud/ *Journal of the European Ceramic Society*/ 2007;(27):1945–1951.
15. Pontikes Y, Nikolopoulos P, Angelopoulos GN. Thermal behavior of clay mixtures with bauxite residue for the production of heavy-clay ceramics. /*Journal of the European Ceramic Society*./ 2007;(27):1645–1649.
16. Liu W, Yang J, Xiao B. Application of Bayer red mud for iron recovery and building material production from aluminosilicate residues./ *Journal of Hazardous Materials*./ 2009;(161):474–478.
17. Pera J, Boumaza R, Ambroise J. Development of a pozzolanic pigment from red mud./ *Cement and Concrete Research*./ 1997;(27):1513–1522.
18. Singh M, Upadhyay SN, Prasad PM. Preparation of special cements from red mud. /*Waste Management*./ 1996;(8):665–670.
19. Geologydata.info. Info portal of geology with special reference to Rajasthan, India. [Електронний ресурс]/ Режим доступу www.geologydata.info/bauxite_deposits.htm.
20. Reddy KL. Principles of Engineering Metallurgy. Extraction of non-ferrous metals.~ KK Gupta (Ed) ISBN: 81-224-0952-0, 2001, New Age International (P) Ltd., Daryaganj, New Delhi, India: Sarasgraphics, New Delhi, p. 3-35.
21. Bayer Process. [Електронний ресурс]/ Режим доступу http://en.wikipedia.org/wiki/Bayer_process.
22. Process Engineer at Lukoil, Komi Republic Russia [Електронний ресурс]/ Режим доступу: <http://www.indeed.com/r/HarishBalasundaram/c1ee8e1dcdb8ff42?sp=0>
23. BBC Україна/ У сховищах МГЗ - 20 мільйонів тонн шламів https://www.bbc.com/ukrainian/mobile/news/2010/10/101013_mgz_ukrain_ob.shtml
24. «Новости N»/ Чем опасен красный шлам?! [Електронний ресурс]/ Режим доступу <https://novosti-n.org/analitic/read/1089.html#image-1>
25. Glenister DJ, Thornber MR. Alkalinity of red mud and its applications for management of acid wastes./ *Chemica*./ 1995;(85):100-113.

26. Piga L, Pochetti F, Stoppa L. Recovering metals from red mud generated during Alumina Production./ 1993;JOM:54-59.
27. Li, WD. New Separation Technology Research of Iron from Bayer Progress Red Mud;/ Central South University Library: Changsha/ China; 2006.
28. Fotini K. An innovative geotechnical application of bauxite residue. Electronic/ Journal of Geotechnical Engineering,/ 2008;13/G:1-9.
29. Yang JK, Chen F, Xiao B. Engineering application of basic level materials of red mud high level pavement (In Chinese)./ China Munic. Eng./ 2006;(5):7–9.
30. Dimas DD, Ioanna P, Panias D. Utilization of alumina red mud for synthesis of inorganic polymeric materials./ Mineral processing and Extractive Metallurgy Review/ 2009;30(3):211-239.
31. Qiu XR, Qi YY. Reasonable utilization of red mud in the cement industry (In Chinese)./ Cem. Technol. / 2011;(6):103–105.
32. P.A Mohamed Najar, Manoj T. Nimje, S.U.Bagde, V.S.Pathak, S.S.Prajapati, B.K.Satpathy and IJ. Mukhopadhyay/ Development of Light Weight Foamed Bricks from Red Mud/ Published: December 2012, [Электронный ресурс]/ Режим доступа :https://www.researchgate.net/publication/235732993_Development_of_Light_Weight_Foamed_Bricks_from_Red_Mud
33. Liang ZY. The research on black glass decorative materials made from red mud. /Environ. Protect. Chem. Ind./ 1998;(18):50–51.
34. Ласков Ю.М. Очистка сточных вод предприятий кожевенных и меховых промышленности [Текст]/ Ю.М. Ласков, Т.Г. Федоровская, Г.Н. Жмаков. – М.: Легкая и пищевая промышленность, 1984. – 164 с.
35. Абдуллин И. Ш., Ибрагимов Р. Г., Зайцева О. В., Парошин В. В. /УДК 552.086;533.9:543.544-414/ Модификация композиционных сорбционно-мембранных материалов для очистки сточных вод кожевенных предприятий – №3 (8) 2013 р.
36. Н. Х. Темиргалиева, Е. Ю. Киршина, С. А. Мирзалимова, А. А. Стрижевская Технология очистки сточных вод для производства красителей на текстильных предприятиях. – 164 с.
37. Добкин М.А., Дутов М.О. /УДК 628.316.13/Современные коагулянты для очистки отработанных вод – 2016, 40-43 с.
38. Кофман, В. Я. Новые окислительные технологии очистки воды и сточных вод. Ч. 1. / В. Я. Кофман // Водоснабжение и санитарная техника. – 2013. – № 10. – с. 68–78.

39. Ando, N.; Matsui, Y.; Kurotobi, R.; Nakano, Y.; Matsushita, T.; Ohno, K. Comparison of natural organic matter adsorption capacities of super-powdered activated carbon and powdered activated carbon./ *Water Res.* /2010, 44, 4127–4136.
40. Yahya, M.A.; Al-Qodah, Z.; Ngah, C.W.Z. Agricultural bio-waste materials as potential sustainable precursors used for activated carbon production: A review. /*Renew. Sustain. Energy Rev.*/ 2015, 46, 218–235.
41. Graese, S.L.; Snoeyink, V.L.; Lee, R.G. Granular activated carbon filter-adsorber systems./ *J. Am. Water Works Assoc.*/ 1987, 79, 64–74.
42. Han, S.; Kim, S.; Lim, H.; Choi, W.; Park, H.; Yoon, J.; Hyeon, T. New nanoporous carbon materials with high adsorption capacity and rapid adsorption kinetics for removing humic acids./ *Microporous Mesoporous Mater.*/ 2003, 58, 131–135.
43. Pezoti, O.; Cazetta, A.L.; Bedin, K.C.; Souza, L.S.; Martins, A.C.; Silva, T.L.; Santos Júnior, O.O.; Visentainer, J.V.; Almeida, V.C. NaOH-activated carbon of high surface area produced from guava seeds as a high-efficiency adsorbent for amoxicillin removal: Kinetic, isotherm and thermodynamic studies. /*Chem. Eng. J.*/ 2016, 288, 778–788.
44. Figueiredo, J.L. Functionalization of porous carbons for catalytic applications./ *J. Mater. Chem. A*/ 2013, 1, 9351–9364.
45. Dabrowski, A.; Podkościelny, P.; Hubicki, Z.; Barczak, M. Adsorption of phenolic compounds by activated carbon—A critical review./ *Chemosphere* /2005, 58, 1049–1070.
46. Cheng, W.; Dastgheib, S.A.; Karanfil, T. Adsorption of dissolved natural organic matter by modified activated carbons./ *Water Res.*/ 2005, 39, 2281–2290.
47. Mezohegyi, G.; van der Zee, F.P.; Font, J.; Fortuny, A.; Fabregat, A. Towards advanced aqueous dye removal processes: A short review on the versatile role of activated carbon. /*J. Environ. Manag.* 2012,/ 102, 148–164.
48. Collins, J.; Ngo, T.; Qu, D.; Foster, M. Spectroscopic investigations of sequential nitric acid treatments on granulated activated carbon: Effects of surface oxygen groups on π density./ *Carbon*/ 2013, 57, 174–183.
49. Bhatnagar, A.; Hogland, W.; Marques, M.; Sillanpää, M. An overview of the modification methods of activated carbon for its water treatment applications./ *Chem. Eng. J.*/ 2013, 219, 499–511.
50. Yin, C.Y.; Aroua, M.K.; Daud, W.M.A.W. Review of modifications of activated carbon for enhancing contaminant uptakes from aqueous solutions./ *Sep. Purif. Technol.*/ 2007, 52, 403–415.

- 51.Zhi, Y.; Liu, J. Surface modification of activated carbon for enhanced adsorption of perfluoroalkyl acids from aqueous solutions./ *Chemosphere* /2016, 144, 1224–1232.
- 52.Alslaibi, T.M.; Abustan, I.; Ahmad, M.A.; Foul, A.A. A review: Production of activated carbon from agricultural byproducts via conventional and microwave heating./ *J. Chem. Technol. Biotechnol.*/ 2013, 88, 1183–1190.
- 53.Saucier, C.; Adebayo, M.A.; Lima, E.C.; Cataluña, R.; Thue, P.S.; Prola, L.D.T.; Puchana-Rosero, M.J.; Machado, F.M.; Pavan, F.A.; Dotto, G.L. Microwave-assisted activated carbon from cocoa shell as adsorbent for removal of sodium diclofenac and nimesulide from aqueous effluents./ *J. Hazard. Mater.*/ 2015, 289, 18–27.
- 54.Ge, X.; Tian, F.; Wu, Z.; Yan, Y.; Cravotto, G.; Wu, Z. Adsorption of naphthalene from aqueous solution on coal-based activated carbon modified by microwave induction: Microwave power effects./ *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*/ 2015, 91, 67–77.
- 55.Martin J. Sweetman , Steve May, Nick Mebberson, Phillip Pendleton, Krasimir Vasilev, Sally E. Plush and John D. Hayball. Activated Carbon, Carbon Nanotubes and Graphene: Materials and Composites for Advanced Water Purification/ Academic Editor: Giuseppe Cirillo /: 2 June 2017
- 56.Huang W, Shaobin W, Zhonghua Z, Li L, Xiangdong Y, Victor R et al.; Phosphate removal from wastewater using red mud; *Journal of hazardous materials*./ 2008;158(1):35-42.
- 57.Gupta VK, Ali I, Saini VK. Removal of chlorophenols from wastewater using red mud: an aluminum industry waste./ *Environmental Science & Technology*./ 2004;38(14):4012-4018.
- 58.Gupta VK, Gupta M, Sharma S. Process development for the removal of lead and chromium from aqueous solutions using red mud--an aluminium industry waste. /*Water Research*./ 2001;35(5):1125 1134.
- 59.Gupta VK, Sharma S. Removal of cadmium and zinc from aqueous solutions using red mud./ *Environmental Science & Technology*./ 2002;36(16):3612-3617.
- 60.I.B. Косогіна, І.М. Астрелін, Н.В. Стасюк./ УДК 543:628.3/Коагуляційний реагент з відходів глиноземних виробництв./ ISSN 2223-3814, 2013
- 61.Губіна В.Г., Кадошніков В.М. Червоний шлам Миколаївського глиноземного заводу – цінна техногенна сировина/ УДК 553.492.1 : 658 567 (477.73)

62. Хлорид заліза(III) [Електронний ресурс]/ Режим доступу [https://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%A5%D0%BB%D0%BE%D1%80%D0%B8%D0%B4_%D0%B7%D0%B0%D0%BB%D1%96%D0%B7%D0%B0\(III\)](https://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%A5%D0%BB%D0%BE%D1%80%D0%B8%D0%B4_%D0%B7%D0%B0%D0%BB%D1%96%D0%B7%D0%B0(III))
63. Filtrasorb 300 и 400 Гранулированный активированный уголь [Електронний ресурс]/ Режим доступу <http://www.antris.com.ua/Base/Filtermedia/F300-400.pdf>
64. Алпатова А. Л., Брик М. Т. Видалення розчинених органічних речовин із природних вод методом посиленої реагентної ультрафільтрації / УДК 541.18.045:546.426/Хімічні науки і технології.
65. Метиленовый синий [Електронний ресурс]/ Режим доступу <http://www.xumuk.ru/spravochnik/2073.html>
66. Конго красный [Електронний ресурс]/ Режим доступу <http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2090.html>
67. Shivakumar S. Prajapati, P. A. Mohamed Najar and Vijay M. Tangde/ Removal of Phosphate Using Red Mud: An Environmentally Hazardous Waste By-Product of Alumina Industry/ Volume 2016, Article ID 9075206, 9 pages [Електронний ресурс]/ Режим доступу: <http://dx.doi.org/10.1155/2016/9075206> , Publication Year 2016
68. Лур'є Ю.Ю. Довідник по аналітичній хімії. М.: Хімія, 1989. 448 с.
69. X-Supreme8000 Benchtop XRF analyzer for elemental analysis [Електронний ресурс]/ Режим доступу <https://messmedicion.com.ar/wp-content/uploads/2017/03/x-supreme8000-brochureL.pdf>
70. Аппарат АВУ-6 для встряхивания жидкостей в колбах [Електронний ресурс]. – 2015. – Режим доступу: <http://mmtzp.prom.ua/p29420136-apparat-avu-dlya.html>.
71. Вакуумный сушильный шкаф ШСВ-45 [Електронний ресурс]. – 2015. – Режим доступу: http://www.eurolab.ru/shkaf_sushilnyy_vakuumnyy_shsv45.
72. UV/Visible Spectrophotometers [Електронний ресурс]. – 2015. – Режим доступу: <http://www.unicosci.com/pdfs/2800.pdf>
73. TDS-метр, солемер TDS-3 [Електронний ресурс]/ Режим доступу <https://moemgorod.com/product/tds3-meter/>
74. Стереомікроскоп Leica DFC320 [Електронний ресурс]. – 2013. – Режим доступу: <http://intero.ua/micro/leica-microsystems/stereoskop/>
75. Скануючий електронний мікроскоп EVO 50XVP (Carl Zeiss) з системою INCA Energy 350 [Електронний ресурс]. – Режим доступу: http://www.kfti.knc.ru/equipment/detail.php?ELEMENT_ID=3480

ДОДАТКИ