

УДК 541.183

**Э.Б. Хоботова**, д-р хим. наук, проф., **И.В. Грайворонская** (Харьковский национальный автомобильно-дорожный университет)

### ПОВЕРХНОСТНЫЕ АДСОРБЦИОННЫЕ ЦЕНТРЫ ШЛАКОВЫХ СОРБЕНТОВ

*Показано наличие гидроксильных и силанольных групп на поверхности шлаковых частиц. Рекомендована кислотная активация шлаков, что увеличивает количество адсорбционных центров OH и Si-OH.*

**Ключевые слова:** шлак, аморфная фаза, адсорбция, органический краситель

**Актуальность проблемы и постановка задачи.** Утилизация и переработка техногенных материалов с получением ценных технических материалов должна быть направлена на реализацию других мероприятий по охране окружающей среды. Такой подход экономичен и экологичен [1, 2]. Одними из перспективных путей комплексной переработки твердых промышленных отходов является их утилизация в качестве различных технических материалов, в том числе и сорбентов. Сорбция и сорбционные технологии считаются одними из перспективных способов очистки производственных сточных вод. Экономическая целесообразность сорбционной очистки повышается при использовании в качестве сорбентов дешевых материалов, отходов, среди которых выделяются шлаки различных производств [3]. Однако недостатком шлаков является то, что они сильно спечены при высоких температурах плавления, имеют неразвитую поверхность, иногда малое содержание активной аморфной фазы. Химическая активация сорбентов используется с целью повышения их сорбционной активности и емкости. Это возможно в результате изменения определенных свойств: развития поверхности, образования гелеобразных поверхностных слоев, увеличения доли сорбционно-активного аморфного вещества и т.д.

Ранее [4] нами изучена активация сорбентов на основе металлургических шлаков различными химическими агентами: водой, кислотами, щелочами, солями. Показано, что в зависимости от реагента происходит растворение различных химических компонентов шлака, происходит изменение оксидного состава шлака. Следствием является изменение морфологии поверхности шлаковых частиц: множественные габитусы кристаллов полифракционного состава, призматические и слоистые формы кристаллических агрегатов размером от долей мкм до нескольких мкм, покрывающие кристаллы более значительных размеров. Реагирование шлака с кислотой как оптимальный вид химической активации металлургического шлака на основе минерала диопсида [5] приводит к образованию аморфного геля в результате поликонденсации активной кремниевой кислоты. Зарегистрированы аморфные образования с размытыми границами в структуре основной массы. Разрыхление поверхности напрямую связано с увеличением сорбционной емкости: чем более развита поверхность, тем большую сорбционную активность приобретает шлаковый сорбент. Сорбция метиленового синего (МС) фракцией >10 мм гранулированного доменного шлака на основе алюмосиликатов кальция и магния, активированной растворами кислоты, щелочи и водой, протекает с быстрым достижением максимальной СОЕ после обработки шлака кислотой (5 сут.), затем – водой (10 сут.). Однако отличия в скорости сорбции незначительны. На практике рекомендуется предварительная обработка водой [6].

Следствием химической активации шлаков может быть не только разрыхление поверхности частиц, но и изменение природы и количества поверхностных групп. **Цель работы** – определение оптимального вида активации шлаковых сорбентов на основе выявления корреляции между видом химической активации и изменением количества поверхностных сорбционно-активных групп.

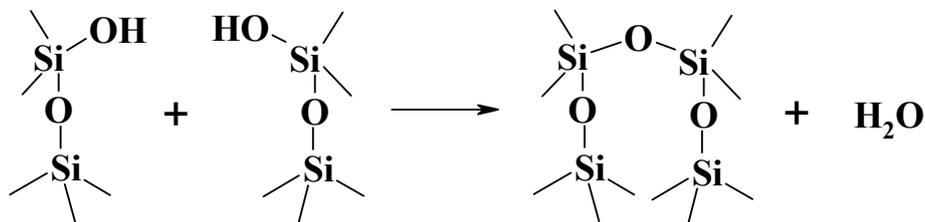
Объектом исследования являлись металлургические шлаки Побужского ферроникелевого комбината (ПФНК), Никопольского завода ферросплавов (НЗФ) и ОАО "АрселорМиттал Кривой Рог". В работах [7, 8] определен минералогический состав промышленных отходов. Шлаки состоят из алюмосиликатов Ca и Mg: шлаки ПФНК (производства сплава FeNi) и НЗФ (сплав FeSi) имеют основным минералом диопсид  $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$ ; гранулированный доменный шлак "АрселорМиттал Кривой Рог" – геленит  $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{Al},\text{Si})_2\text{O}_7$  (55,9 %), ранкинит  $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$  (28,9 %) и окерманит  $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$  (9,5%).

**Экспериментальные методы исследования.** ИК-спектры шлаков получены в таблетках KBr на Фурье ИК-спектрофотометре SPECTRUM ONE (Perkin Elmer).

Измерение электрокинетического  $\xi$ -потенциала поверхности шлаковых частиц проводили методом макроэлектрофореза. Отмытые дистиллированной водой образцы шлаков массой 1 г заливали 20 мл боковой жидкости, представляющей собой воду с добавлением 10 % раствора  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .  $\xi$ -Потенциал измеряли в ячейке с круглыми платиновыми электродами диаметром 3,5 см. Заряд частиц определяли по направлению передвижения взвеси к электродам и намыванию более тяжелых частиц на стенки сосуда с электродами.

### Обсуждение результатов

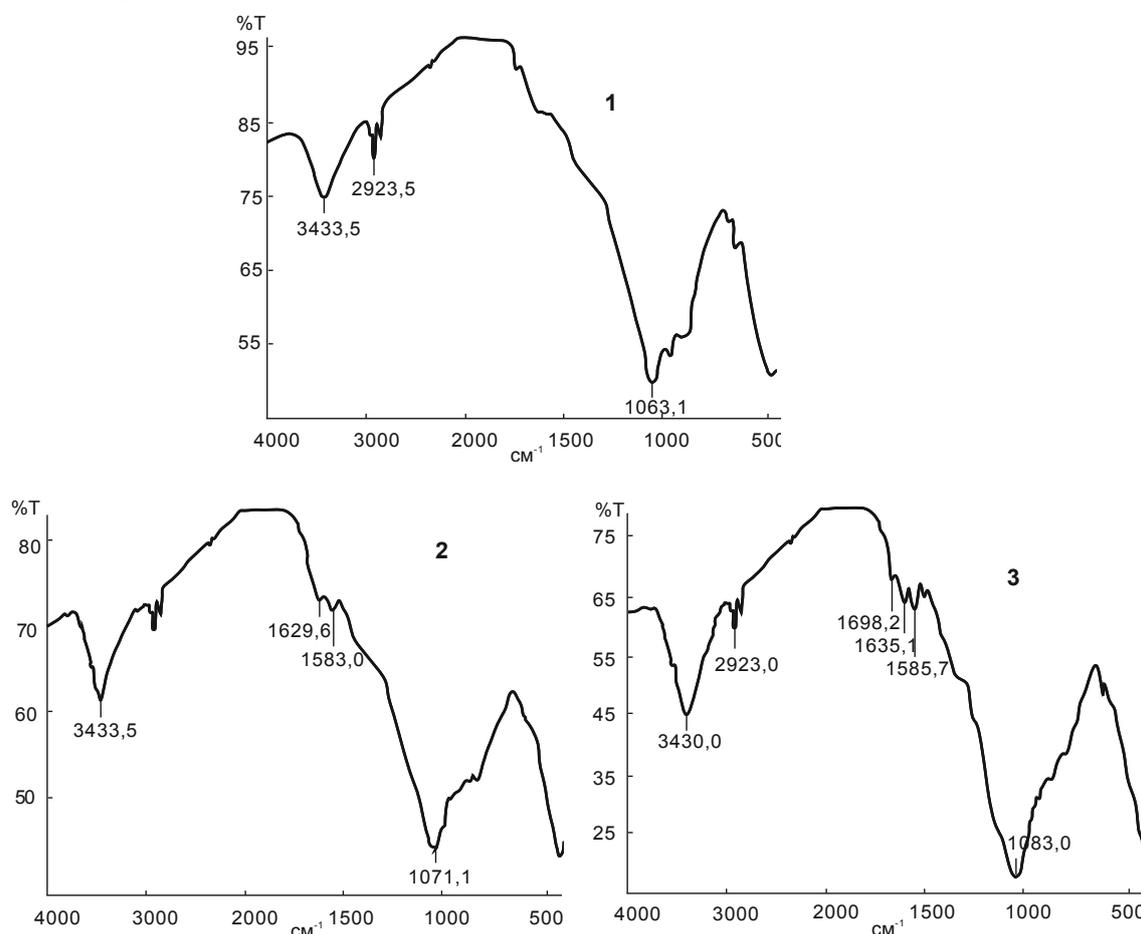
**Химическое модифицирование поверхности шлаков ПФНК и НЗФ.** Исходный шлак (контрольный образец № 1, рис. 1) характеризуется полосами поглощения в области  $1063\text{ см}^{-1}$ , связанными с валентными асимметричными колебаниями силоксановой связи  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  (табл. 1). Поглощение в области  $3430\text{ см}^{-1}$  вызвано валентными колебаниями молекул воды и основными валентными колебаниями  $\text{OH}$  силанольных групп  $\text{Si}-\text{OH}$ . Присутствие двух кремнийсодержащих групп дает основание предположить, что в условиях спекания шлака протекает термическое дегидроксилирование: силоксановые группы образуются из силанольных при отщеплении воды



Данный процесс захватывает силанольные группы, возмущенные по водороду и кислороду, т.е. связанные водородной связью, поэтому оставшиеся силанольные группы являются преимущественно изолированными. В аморфной части силикатного шлака кремний-кислородные тетраэдры расположены нерегулярно, а образуют открытые или замкнутые цепи с разной степенью напряженности, которая варьирует при нагревании.

ИК-спектры образцов, полученных при обработке паром, водой и сульфатом алюминия, идентичны контрольному образцу (рис. 1, № 1). На

величину максимума поглощения молекул воды ( $3430\text{-}3435\text{ см}^{-1}$ ) характер обработки образца оказывает несущественное влияние. На частично дегидроксилированной поверхности силиката адсорбция воды незначительна, так как силоксановая часть поверхности гидрофобна. Адсорбция воды может протекать на поверхностных силанольных группах с образованием межмолекулярной водородной связи [9].

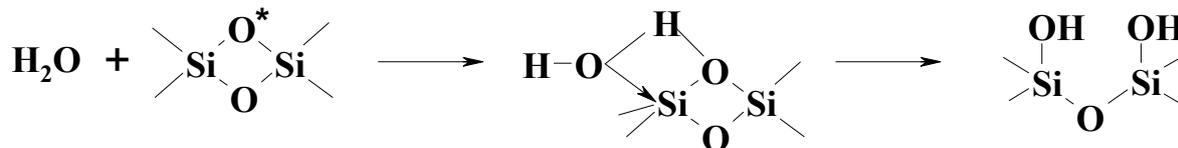


**Рис. 1.** ИК-спектры образцов шлака ПФНК: 1 – исходный шлак; 2 – обработанного гидроксидом натрия; 3 – обработанного серной кислотой. По оси ОХ – волновое число  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ; по оси ОУ – процентное пропускание по отношению к воздуху  $T$ , %

**Таблица 1.** Положение максимумов полос поглощения колебаний в ИК-спектрах алюмосиликатов

Интерпретация	Положение полосы, $\text{см}^{-1}$	Литература
Деформационные колебания групп ОН силанольных групп	800-870	[9]
Валентные ассиметричные колебания Si-O в напряженных силоксановых мостиках	888	[9] [10]
Валентные колебания связей Si-O	950-1200	[9]
Валентные колебания связей Al-O-Si; Si-O-Si	1000-1150	[11]
Составные и обертоновые колебания связи Si-O	1462	[9]
Деформационные колебания групп ОН адсорбированных молекул воды	1630-1635	[9] [10]
Валентные колебания групп ОН в силанольных группах, возмущенных по водороду	3320-3650	[9] [10]
Валентные колебания групп ОН в адсорбированных ассоциатах и концевых группах воды	3400-3690	[9]

Наличие аморфного состояния вещества и сильное напряжение силоксановых связей делают возможным переход молекулярной адсорбции воды в химическую реакцию регидроксилирования

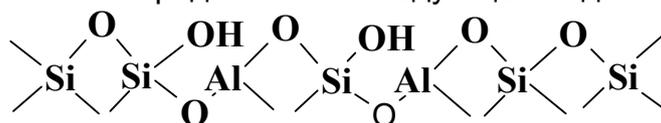


что проявляется в некотором увеличении интенсивности полосы свободных групп Si–OH в ИК-спектрах. Образующиеся при раскрытии напряженных силоксановых связей силанольные группы связаны взаимной водородной связью по водороду и по кислороду, что объясняется переориентацией поверхностных кремний-кислородных тетраэдров, происходящей при высокотемпературном спекании шлаков. Таким образом, на поверхности шлака существуют как свободные, так и связанные поверхностные силанольные группы. Неполное регидроксилирование сильно дегидроксилированных поверхностей шлака ПФНК при обработке водой в обычных условиях уменьшает эффективность данного вида активации шлака.

В образце № 2, обработанном раствором гидроксида натрия, наблюдается усиление деформационных колебаний молекул воды в области  $1629 \text{ см}^{-1}$  и появление пика в области  $1583 \text{ см}^{-1}$ , который можно отнести к деформационным колебаниям иона гидроксида (табл. 1). В области  $3000\text{--}3600 \text{ см}^{-1}$  изменений не фиксируется, хотя величина пика  $3430 \text{ см}^{-1}$  несколько больше, чем для ранее рассмотренных образцов.

Для образца № 3, выдержанного в растворе серной кислоты, характерно повышение интенсивности валентных колебаний связи Si–O–Si, в области деформационных колебаний молекул воды наблюдается три пика  $1698$ ,  $1635$  и  $1585 \text{ см}^{-1}$ . Появление дополнительного пика является следствием новой координации молекул воды с кристаллической решеткой диоксида. Величина пика  $3430 \text{ см}^{-1}$  наибольшая в сравнении с остальными образцами. Исходя из этого, можно сделать вывод, что обработка серной кислотой является наиболее эффективным методом активации шлака, приводящим к интенсивной гидратации шлака и осуществлению реакций химического модифицирования поверхности силикатов – регидроксилирования при сохранении высокой поверхностной концентрации силоксановых групп.

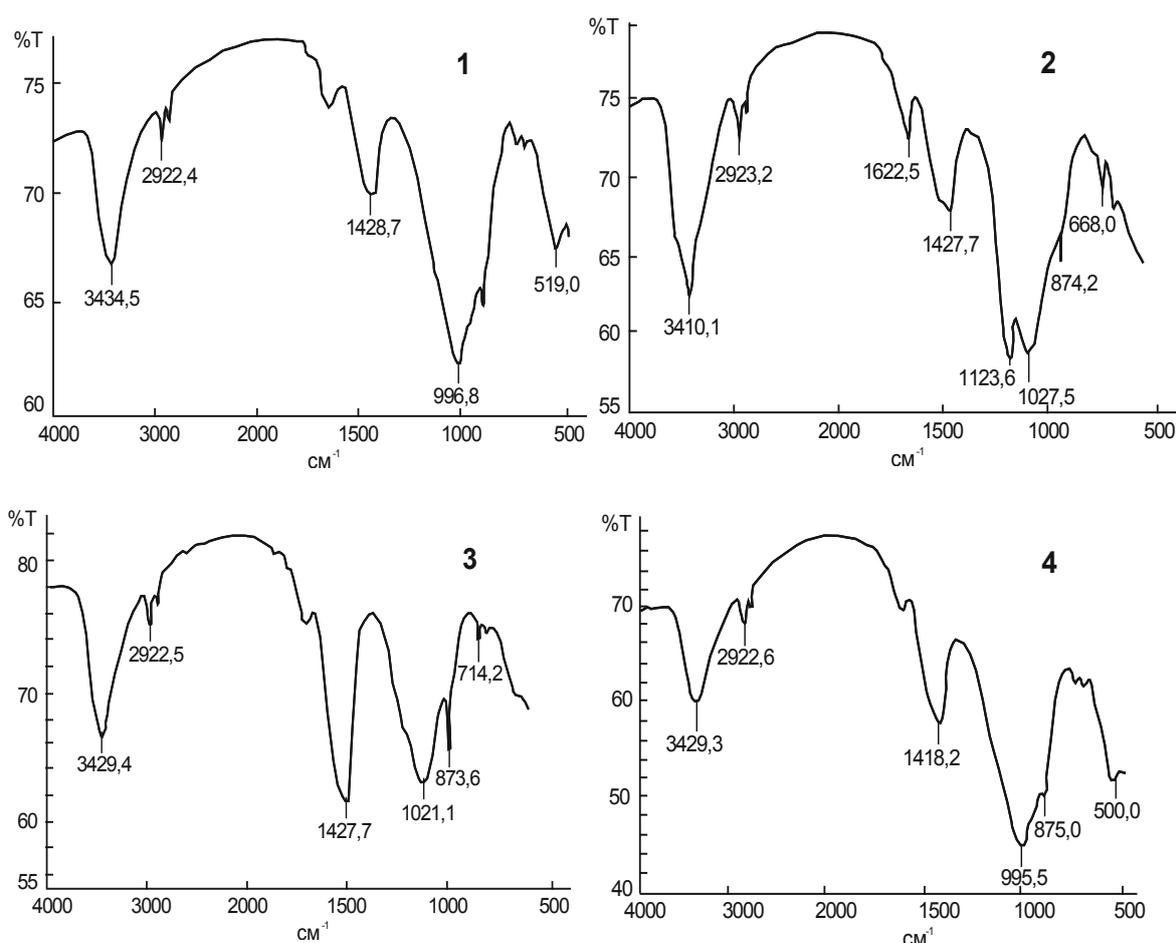
Металлургические шлаки на основе диоксида содержат примесь в виде оксида алюминия, образующую на поверхности шлаковых частиц электроноакцепторные центры, что вызывает усиление взаимодействия с электронодонорными молекулами. В данном случае структуру поверхности силикатного шлака можно представить в следующем виде:



Электроноакцепторные свойства координационно-ненасыщенного алюминия по отношению к адсорбированным молекулам зависят от степени его участия в протонизации соседней гидроксильной группы. Кислотные свойства примесных центров алюминия существенно варьируют в зависимости от условий предварительной обработки шлака, то есть от степени дегидроксилирования его поверхности [9]. Примесные центры могут участвовать в хемосорбции и сильной специфической адсорбции за счет образования комплексов с переносом заряда с органическими молекулами.

Аналогичные процессы дегидроксилирования, регидроксилирования поверхности шлака и поведения примесных центров алюминия прогнозируются для шлака НЗФ производства сплава FeSi, так как его минералогическая природа близка шлаку ПФНК производства сплава FeNi.

**Поверхностные адсорбционные центры на поверхности шлака «АрселорМиттал Кривой Рог».** ИК-спектры шлака «АрселорМиттал Кривой Рог» во многом подобны таковым для шлака ПФНК без предварительной обработки шлаков и при различных видах активации (рис. 2). Подобно шлаку ПФНК доменный шлак лучше гидратируется в растворах кислот, чему отвечает появление пика  $1622,5 \text{ см}^{-1}$ , соответствующего колебаниям групп OH адсорбированных молекул воды (табл. 1). Однако для ИК-спектров гранулированного доменного шлака имеются некоторые отличия по сравнению со спектрами диопсидового шлака. Повышенная поверхностная концентрация гидроксильных групп подтверждается появлением дополнительного пика  $875 \text{ см}^{-1}$ , соответствующего деформационным колебаниям групп OH силанольных групп (табл. 1); увеличением интенсивности поглощения при  $3433 \text{ см}^{-1}$ . Больше величина пиков ИК-спектров, отвечающих валентным колебаниям связей Si–O и Si–O–Si. Кроме того, зарегистрирован дополнительный пик ( $1428,7 \text{ см}^{-1}$ ), вызванный составными и обертовыми колебаниями связи Si–O (табл. 1).



**Рис. 2.** ИК-спектры образцов шлака «АрселорМиттал Кривой Рог»: 1 – исходный шлак; 2 – активация серной кислотой 3 – активация гидроксидом натрия; 4 – обработка водой

Таким образом, поверхность гранулированного доменного шлака «АрселорМиттал Кривой Рог» более гидратирована и гидроксильирована и одновременно характеризуется повышенной концентрацией силоксановых групп и групп Al–O–Si по сравнению с металлургическим шлаком на основе диоксида.

Химическая активация доменного шлака, проведенная различными реагентами, изменяет поверхностную концентрацию функциональных групп и вид ИК-спектров. После проведения кислотной активации (рис. 2, образец № 2) существенно увеличивается интенсивность валентных колебаний групп OH в силанольных группах, возмущенных по водороду и в адсорбированных ассоциатах и концевых группах воды ( $3410,1 \text{ см}^{-1}$ ), появляется четкий пик поглощения, соответствующий деформационным колебаниям групп OH адсорбированных молекул воды ( $1622,5 \text{ см}^{-1}$ ).

Величина пиков поглощения, отвечающих валентным колебаниям связи Si–O–Si, достаточно велика, хотя снижается для поверхностей шлака, подвергнутых активации реагентами, в ряду:  $\text{H}_2\text{SO}_4 > \text{H}_2\text{O} > \text{NaOH}$ . После кислотной активации несимметричный пик поглощения в области  $1000\text{-}1150 \text{ см}^{-1}$  расщепляется на два:  $1027,5$  и  $1123,6 \text{ см}^{-1}$ , что свидетельствует о появлении поверхностных групп Al–O–Si. Зарегистрирована высокая интенсивность составных и обертоновых колебаний связи Si–O после щелочной активации (рис. 2, образец № 3), что можно объяснить связыванием ионов  $\text{OH}^-$  и  $\text{H}^+$ , образующихся при диссоциации силанольных групп.

Таким образом, все виды активации поверхности гранулированного доменного шлака «АрселорМиттал Кривой Рог» уменьшают концентрацию силоксановых связей. При оптимальной кислотной активации наблюдается повышенная гидратация и гидроксильирование поверхности. Кислотная активация поверхности вызывает повышение концентрации групп Al–O–Si.

**Заряд поверхности шлаковых частиц и величина электрокинетического потенциала.** Присутствие на поверхности шлаков силанольных групп, диссоциирующих с отщеплением  $\text{H}^+$ , должно определять отрицательный заряд поверхности шлаковых частиц. С целью уточнения заряда частиц и величины электрокинетического потенциала проведен макроэлектрофорез взвесей шлаков. Использованы гранулометрические фракции шлаков  $(1\text{-}6,3) \cdot 10^{-4}$  м. Предполагалось, что частицы имеют условно сферическую форму (сферы или цилиндра) с коэффициентом формы  $k=2\text{-}4$ . Электрокинетический потенциал рассчитывали по формуле

$$\xi = \frac{h \cdot L \cdot \eta}{U \cdot \varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot \tau}, \text{ В,}$$

где  $h$  – перемещение границы взвеси, м, определялось по передней границе, размеры частиц которой составляют  $10^{-4}$  м;  $L$  – расстояние между электродами  $0,205$  м;  $\eta$  – динамическая вязкость жидкости  $1,14 \cdot 10^{-3}$  Па · с;  $U$  – напряжение постоянного тока  $110$  В;  $\varepsilon$  – диэлектрическая постоянная среды  $81,94$ ;  $\varepsilon_0$  – диэлектрическая постоянная вакуума  $8,85 \cdot 10^{-12}$  Ф/м;  $\tau$  – время перемещения границы взвеси, с.

Частицы взвесей изученных шлаков перемещались к положительному электроду, то есть имели отрицательный заряд. В таблице 2 представлены результаты расчета  $\xi$ -потенциала шлаковых частиц. Разброс значений

$\xi$ -потенциала 1,7-22,2 мВ соответствует средней величине  $\xi$ -потенциала для минеральных взвесей с условно сферическими частицами.

**Таблица 2.** Электрокинетические потенциалы шлаковых частиц

Шлак металлургического комбината	$\tau$ , с	$h$ , м	$\xi$ , мВ
ПФНК	173,8	$1,317 \cdot 10^{-3}$	22,2
НЗФ	255,7	$1,317 \cdot 10^{-3}$	15,09
АрселорМиттал	659,5	$2,633 \cdot 10^{-3}$	11,7

Ранее [12] нами показано, что величина СОЕ шлака ПФНК уменьшается в очень кислых и щелочных растворах по сравнению с областью  $4,8 \leq \text{pH} \leq 10,4$ . Данное явление связано с диссоциацией поверхностных групп и варьированием величины заряда поверхности и  $\xi$ -потенциала шлаковых частиц. В кислой области подавляется диссоциация силанольных групп, что уменьшает величину поверхностного заряда. В щелочной области возможно превращение части силанольных групп в силоксановые за счет связывания иона водорода гидроксид-ионами.

**Выводы.** Доказано, что поверхностными адсорбционными центрами шлаковых частиц на основе алюмосиликатов кальция и магния являются гидроксильные и силанольные группы, диссоциация которых обуславливает отрицательный заряд поверхности частиц. Показана целесообразность кислотной активации шлаков, увеличивающей количество адсорбционных центров ОН и Si–ОН. Доказана большая степень гидратации, гидроксирования и концентрирования силоксановых групп и групп Al–O–Si на поверхности гранулированного доменного шлака «АрселорМиттал Кривой Рог» по сравнению с металлургическими шлаками на основе диопсида. Наличие примеси алюминия в шлаках придает поверхности силикатов хемосорбционные свойства по отношению к молекулам доноров электронов.

### Список использованной литературы

1. Ляшко И.И. Логистические принципы разработки стратегии управления вторичными ресурсами / И.И. Ляшко // Сб. научн. статей XIII междунар. научно-практ. конф. «Экология и здоровье человека. Охрана воздушного и водного бассейнов. Утилизация отходов» / УркГНТЦ «Энергосталь». — Харьков: Райдер, 2005. — С. 188–193.
2. Амитан В.Н. Региональные аспекты управления ресурсосбережением / В.Н. Амитан, Н.Н. Потапова. — Менеджер. Вестник ДонГАУ. — 2002. — С. 115–120.
3. Касиков А.Г. Эколого-экономический подход к решению задачи утилизации металлургических отходов медно-никелевого производства / А.Г. Касиков // Инженерная экология. — 2002. — № 4. — С. 52–60.
4. Повышение эффективности сорбционной активности ферроникелевых шлаков / Грайворонская И.В., Хоботова Э.Б., Даценко В.В. [и др.] // Вісник Харківського національного університету. Хімія. — 2010. — № 895. — Вип. 18 (41). — С. 256–259.
5. Изучение условий активации шлакового сорбента / Хоботова Э.Б., Грайворонская И.В., Даценко В.В., Баумер В.Н. // Вісник Донецького національного університету. Серія А: Природничі науки. — 2009. — Вип. 2. — С. 400–406.
6. Повышение эффективности адсорбции - повышение экологической безопасности производственных процессов / Грайворонская И, Хоботова Э., Даценко В., Марченко И. [и др.] // Вісник Харківського національного університету ім. В.Н. Каразіна. — 2011. — Вип. 6, № 944. — С. 98–103.

7. Изучение химического и минералогического составов шлаков производства ферросплавов / Даценко В.В., Грайворонская И.В., Хоботова Э.Б., Баумер В.Н. // Наукові праці ДонНТУ. Сер. Хімія і хімічна технологія. — 2010. — Вип. 14. — С. 132–142.

8. Грайворонская И.В. Выявление сорбционных свойств ферросплавных шлаков в зависимости от их структуры и состава / И.В. Грайворонская // Экология, энерго- и ресурсосбережение, охрана окружающей среды и здоровье человека, утилизация отходов: сборник трудов XVIII Международной научно-практической конференции, 7-11 июня 2010 г., г. Щелкино, АР Крым: Т. 2. / Укр ГНТЦ "Энергосталь". – Харьков: "НТМТ", 2010. — С. 507–515.

9. Киселев А.В. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии / А.В. Киселев. — М.: Высш. школа, 1986. — 360 с.

10. Лазарев А.Н. Колебательные спектры сложных окислов. Силикаты и их аналоги / А.Н.Лазарев, А.П.Миргородский, И.С.Игнатьев. — Л., 1975. — 296 с.

11. Стороженко П.А. Синтез алюмоксансилоксанов и высококислотных алюмосиликатов на их основе / П.А. Стороженко, Г.И. Щербакова // Неорганические материалы. — 2011. — Т. 47, № 2. — С. 210–214.

12. Изучение сорбции красителей диопсидовым шлаком в зависимости от кислотности жидкой фазы / Хоботова Э.Б., Грайворонская И.В. // КАЗАНТИП–ЭКО–2011. Инновационные пути решения актуальных проблем базовых отраслей, экологии, энерго- и ресурсосбережения: сборник трудов XIX Международной научно-практической конференции, 6-10 июня 2011 г., г. Щелкино, АР Крым: в 3 т. Т. 2. / Укр ГНТЦ "Энергосталь". – Харьков: "НТМТ", 2011. — С. 333–338.

*Надійшла до редколегії 09.09.2012.*

#### **Е.Б. Хоботова, І.В. Грайворонська ПОВЕРХНЕВІ АДСОРБЦІЙНІ ЦЕНТРИ ШЛАКОВИХ СОРБЕНТІВ**

*Показана наявність гідроксильних і силанольних груп на поверхні шлакових часток. Рекомендована кислотна активація шлаків, що збільшує кількість адсорбційних центрів ОН та Si–OH.*

**Ключові слова:** шлак, аморфна фаза, адсорбція, органічний фарбник

#### **E. Khobotova, I. Grayvoronskaya SUPERFICIAL ADSORPTION CENTERS OF SLAG SORBENTS**

*The mineralogical composition of metallurgical slag was studied. The possibility of using of slags with diopside as the main mineral constituent in the role of sorbents for water purification has been shown. The slag sorption activity is caused by high content of diopside in amorphous state. The possibility of slag sorption of organic substances was shown. To increase the degree of decreasing the surface, increasing the number of compounds in amorphous state and increase of adsorption capacity of slag, it is necessary to conduct its chemical activation. Optimum conditions for chemical slag activation were defined. It was shown that acid and alkaline slag activation can be used in different regimes of organic dyes sorption. The dependence of quantitative indices from acidity of organic dyes solutions was determined. A presence of hydroxylic and silanolic groups on the surface of slags particles have been shown. The acid activating of slags that increases the amount of adsorption centers OH and Si–OH have been recommended. The large degree of hydration, hydroxylating and concentration of siloxan groups and groups of Al–O–Si on the surface granular slag of «ArselorMittal» as compared to metallurgical slags on the basis of diopside has been shown. The presence of admixture of aluminum in slags gives the surfaces of silicates properties of chemical sorption in relation to the molecules of electron donors.*

**Key words:** slag, amorphous phase, adsorption, organic dyes.

**Хоботова Элина Борисовна** – д-р хим. наук, профессор, заведующая кафедрой химии Харьковского национального автомобильно-дорожного университета; г.Харьков, Украина, E-mail: [chemistry@khadi.kharkov.ua](mailto:chemistry@khadi.kharkov.ua)

**Грайворонская Инна Валериевна** – аспирант кафедры химии Харьковского национального автомобильно-дорожного университета; г.Харьков, Украина.