

**НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ»**

ХІМІКО -ТЕХНОЛОГІЧНИЙ ФАКУЛЬТЕТ
(повна назва інституту/факультету)

**КАФЕДРА ТЕХНОЛОГІЇ НЕОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН
ТА ЗАГАЛЬНОЇ ХІМІЧНОЇ ТЕХНОЛОГІЇ**
(повна назва кафедри)

«На правах рукопису»
УДК 661.842.532+668.8

«До захисту допущено»

В.о. завідувача кафедри
_____ Толстопалова Н.М.
(підпис) (ініціали, прізвище)

“ ” _____ 2015 р.

Магістерська дисертація

на здобуття ступеня магістра

зі спеціальності 8.05130101 Хімічні технології неорганічних речовин
(код і назва)

на тему: Сорбційний реагент водоочищення на основі відходів глиноземних виробництв

Виконала: студент ка 2 курсу, групи ХН-32 м
(шифр групи)

Зборовська Богдана Олександрівна
(прізвище, ім'я, по батькові)

_____ (підпис)

Науковий керівник в.о. зав. кафедри, к.т.н. Толстопалова Н.М.
(посада, науковий ступінь, вчене звання, прізвище та ініціали)

_____ (підпис)

Консультант Охорона праці

та безпека в надзвичайних ситуаціях к.т.н., доц. Полукаров Ю.О. _____
(назва розділу) (науковий ступінь, вчене звання, прізвище, ініціали) (підпис)

Консультант Експериментальна частина к.т.н., доц. Косогіна І.В. _____
(назва розділу) (науковий ступінь, вчене звання, прізвище, ініціали) (підпис)

Рецензент _____
(посада, науковий ступінь, вчене звання, науковий ступінь, прізвище та ініціали) (підпис)

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

Студент _____
(підпис)

Київ – 2015 рік

Національний технічний університет України**«Київський політехнічний інститут»**

Інститут (факультет) Хіміко-технологічний факультет

(повна назва)

Кафедра Технологія неорганічних речовин та загальна хімічна технологія

(повна назва)

Рівень вищої освіти – другий (магістерський)

Спеціальність 8.05130101 Хімічні технології неорганічних речовин

(код і назва)

ЗАТВЕРДЖУЮ

В.о. завідувача кафедри

_____ Толстопалова Н.М.

(підпис)

(ініціали, прізвище)

«___» _____ 2015 р.

**ЗАВДАННЯ
на магістерську дисертацію студенту**

Зборовська Богдана Олександрівна

(прізвище, ім'я, по батькові)

1. Тема дисертації Сорбційний реагент водоочищення на основі відходів глиноземних виробництв,

науковий керівник дисертації в.о. зав. кафедри, к.т.н. Толстопалова Н.М.,

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

затверджені наказом по університету від «9» квітня 2015 р. № 858-с

2. Термін подання студентом дисертації 30 травня 2015 р.

3. Об'єкт дослідження закономірності сорбційного очищення за допомогою синтезованого реагенту; виявлення сорбційних властивостей синтезованого реагенту по відношенню до катіонів (Cr^{+6} ; Cu^{2+}) та аніонів (PO_4^{3-}).

4. Предмет дослідження фізико-хімічні та кінетичні закономірності активації «червоних шламів»; фізико-хімічні та кінетичні закономірності сорбційних властивостей отриманих реагентів; сорбційні характеристики отриманих продуктів.

5. Перелік завдань, які потрібно розробити обґрунтувати необхідність активації «червоних шламів»; виявити фізико-хімічні та кінетичні закономірності активації; встановити сорбційну ефективність отриманих продуктів по відношенню до катіонів (Cr^{+6} ; Cu^{2+}) та аніонів (PO_4^{3-}); визначити сорбційні характеристики отриманого продукту.

6. Орієнтовний перелік ілюстративного матеріалу презентація: предмет і об'єкт дослідження, основні методики, результати експерименту та їх математична обробка, висновки.

7. Орієнтовний перелік публікацій сім тез доповіді на конференціях.

8. Консультанти розділів дисертації*

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв
Охорона праці	к.т.н., доц. Полукаров Ю.О.		
Експериментальна частина	к.т.н., доц. Косогіна І.В.		

9. Дата видачі завдання 2 лютого 2015 р.

Студент

(підпис)

Зборовська Б.О.
(ініціали, прізвище)

Науковий керівник дисертації

(підпис)

Толстопалова Н.М.
(ініціали, прізвище)

РЕФЕРАТ

Пояснювальна записка: 112 стор., 11 рис.; 24 табл.; 74 посилань.

Об'єкт дослідження – закономірності очищення за допомогою сорбційного реагенту (фізико-хімічні та кінетичні); виявлення сорбційних властивостей реагенту по відношенню до катіонів (Cr^{+6} ; Cu^{2+}) та аніонів (PO_4^{3-}).

Предмет дослідження – фізико-хімічні та кінетичні закономірності активації «червоних шламів»; фізико-хімічні та кінетичні закономірності сорбційної ефективності отриманих реагентів; сорбційні характеристики отриманих продуктів.

Мета роботи полягає у виявленні принципів створення сорбційного реагенту з відходів глиноземних виробництв, обґрунтування та виявлення впливу умов активації «червоного шламу» на якість та сорбційні властивості отриманого продукту.

Метод дослідження – експериментальний, який включає обґрунтування необхідності активації «червоних шламів»; виявлення фізико-хімічних та кінетичних закономірностей активації; встановлення сорбційної ефективності отриманих продуктів; визначення сорбційних характеристик отриманого продукту.

Новизна роботи: встановлено механізм кислотної активації червоних шламів; розраховано сорбційні характеристики утвореного продукту, а саме – питому поверхню, сумарний об'єм пор, об'єм макропор, а також граничний об'єм пор сорбційного простору.

Пропозиції щодо напрямку подальших досліджень – створення технології одержання товарного продукту з відходів глиноземних виробництв у якості сорбційного реагенту для очищення стічних вод.

«ЧЕРВОНИЙ ШЛАМ», НЕЙТРАЛІЗАЦІЯ, УТИЛІЗАЦІЯ, КИСЛОТНА АКТИВАЦІЯ, СОРБЦІЙНИЙ РЕАГЕНТ, ПИТОМА ПОВЕРХНЯ, СТІЧНІ ВОДИ, ВАЖКІ МЕТАЛИ, СПОЛУКИ ХРОМУ, СПОЛУКИ МІДІ, ФОСФАТИ, ТОЧКА НУЛЬОВОГО ЗАРЯДУ, ОХОРОНА ПРАЦІ

РЕФЕРАТ

Пояснительная записка: 112 с.; 11 рис.; 24 табл.; 74 ссылки.

Объект исследования - закономерности очистки с помощью сорбционного реагента (физико-химические и кинетические); выявление сорбционных свойств реагента по отношению к катионам (Cr^{6+} , Cu^{2+}) и анионам (PO_4^{3-}).

Предмет исследования - физико-химические и кинетические закономерности активации «красных шламов»; физико-химические и кинетические закономерности сорбционной эффективности полученных реагентов; сорбционные свойства полученных продуктов.

Цель работы заключается в выявлении принципов создания сорбционного реагента из отходов глиноземных производств, обоснование и выявление влияния условий активации «красного шлама» на качество и сорбционные свойства полученного продукта.

Метод исследования - экспериментальный, включающий обоснование необходимости активации «красных шламов»; выявление физико-химических и кинетических закономерностей активации; установление сорбционной эффективности полученных продуктов; определения сорбционных характеристик полученного продукта.

Новизна работы: установлен механизм кислотной активации «красных шламов»; рассчитаны сорбционные свойства образованного продукта, а именно - удельная поверхность, суммарный объем пор, объем макропор, а также равновесная статическая активность.

Предложения относительно направления дальнейших исследований - создание технологии получения товарного продукта из отходов глиноземных производств в качестве сорбционного реагента для очистки сточных вод.

«КРАСНЫЙ ШЛАМ», НЕЙТРАЛИЗАЦИЯ, УТИЛИЗАЦИЯ, КИСЛОТНАЯ АКТИВАЦИЯ, СОРБЦИОННЫЙ РЕАГЕНТ, ПЛОЩА ПОВЕРХНОСТИ, СТОЧНЫЕ ВОДЫ, ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ, СОЕДИНЕНИЯ ХРОМА, СОЕДИНЕНИЯ МЕДИ, ФОСФАТЫ, ТОЧКА НУЛЕВОГО ЗАРЯДА, ОХРАНА ТРУДА

ABSTRACT

Explanatory note: 112 p.; 11 fig.; 24 tab.; 74 references.

A research object is regularities on sorption purification reagent (physicochemical and kinetic); detection of the sorption properties of complex reagent towards cations (Cr^{+6} ; Cu^{2+}) and anions (PO_4^{3-}).

A research subject is physicochemical and kinetic regularities of activation of «red mud»; physicochemical and kinetic regularities of sorption efficiency of the formed products; sorption characteristics of the formed products.

The purpose of the work consists in creation of the sorption reagent of alumina production waste's, justification and identify the effects of activation «red mud» on the quality and absorption properties of the product.

The investigation goes by means of experiment. It includes the justification of the need of the activation of «red mud»; identification of physical, chemical and kinetic patterns of activation; determination of sorption efficiency of the resulting products; installation sorption characteristics of the resulting product.

The novelty of the work: the mechanism of acid activation of «red mud»; sorption characteristics of the formed product - namely, specific surface area, total pore volume, the volume of macropores and static equilibrium activity.

In regards to furtherance of the research it is technology for creating marketable product from waste of alumina production as sorption reagent for wastewater treatment.

«RED MUD», NEUTRALIZATION, UTILIZATION, ACID ACTIVATION
SORPTION REAGENT, SPECIFIC SURFACE AREA, WASTE WATER, HEAVY
METALS, CHROMIUM, COPPER COMPOUNDS, PHOSPHATE, POINT OF
ZERO CHARGE, LABOR PROTECTION

ЗМІСТ

Стор.

Вступ.....	12
1 Сучасний стан проблеми водоочищення.....	14
1.1 Методи очищення стічних вод.....	14
1.1.1 Сорбційні методи очищення стічних вод	14
1.1.2 Реагентні методи очищення стічних вод	16
1.1.3 Біохімічні методи очищення стічних вод	17
1.1.4 Деструктивні методи очищення стічних вод	17
1.2 Характеристика «червоного шламу»	20
1.2.1.Хімічний та мінеральний склад «червоного шламу»	21
1.2.2.Фізичні властивості «червоного шламу».....	23
1.3 Нейтралізація (активація) «червоного шламу».....	24
1.4 Методи утилізації «червоного шламу»	28
1.4.1 Вилучення цінних компонентів з «червоного шламу»	28
1.4.2 Використання «червоного шламу» у виробництві конструкційних матеріалів.....	29
1.4.3 Використання «червоного шламу» в якості наповнювача.....	31
1.4.4 Застосування «червоного шламу» у інших галузях охорони навколишнього середовища.....	32
1.5 Очищення стічних вод за допомогою «червоного шламу»	33
1.5.1 Видалення йонів металів	34
1.5.2 Видалення йонів неметалів	34
1.6 Використання «червоного шламу» як сорбенту в технології водопідготовки .	35
1.6.1 Видалення йонів металів	35
1.6.2 Видалення барвників	40
1.6.3 Видалення фенолу і його похідних	42

1.6.4 Видалення неорганічних аніонів	43
Висновки до глави 1	45
2 Експериментальна частина.....	47
2.1 Синтез сорбційного реагенту на основі відходів глиноземних виробництв	Ошибка! Закладка не определена.
2.2 Визначення питомої поверхні сорбційного реагенту	47
2.3 Визначення граничного об'єму пор сорбційного простору	48
2.4 Визначення сумарного об'єму пор та об'єму макропор	49
2.5 Визначення концентрації сполук хрому	51
2.6 Визначення концентрації міді.....	52
2.7 Визначення фосфатів у вигляді фосфорномолібденової кислоти.....	52
2.8 Визначення точки нульового заряду комплексного реагенту	53
3 Результати та їх обговорення	Ошибка! Закладка не определена.
3.1 Синтез сорбційного реагенту на основі відходів глиноземних виробництв	Ошибка! Закладка не определена.
3.2. Визначення точки нульового заряду комплексного реагенту	Ошибка! Закладка не определена.
3.3. Сорбційні характеристики комплексного реагенту	Ошибка! Закладка не определена.
3.4. Залежність ступеня вилучення сполук хрому від часу	Ошибка! Закладка не определена.
3.5. Залежність ступеня вилучення Cu(II) активованими зразками від часу	Ошибка! Закладка не определена.
3.6. Вплив концентрації модельних розчинів сполук хрому на ступінь вилучення цих сполук активованими зразками	Ошибка! Закладка не определена.

3.7 Визначення сорбційної ємності отриманих продуктів по відношенню до йонів міді (II).....	Ошибка! Закладка не определена.
3.8 Ефективність видалення фосфат-іонів активованими зразками за різних рН розчину	Ошибка! Закладка не определена.
3.9 Залежність ступеня вилучення фосфат-іонів активованими зразками від часу	Ошибка! Закладка не определена.
3.10 Вплив концентрації модельних розчинів фосфат-іонів на ступінь вилучення цих сполук активованими зразками	Ошибка! Закладка не определена.
3.11 Дослідження складу синтезованих зразків рентгенофазовим аналізом	Ошибка! Закладка не определена.
Висновки до глави 3	55
4 Охорона праці та безпека в надзвичайних ситуаціях	56
4.1.Виявлення і аналіз шкідливих і небезпечних виробничих факторів. Заходи з охорони праці.....	56
4.1.1 Повітря робочої зони	56
4.1.2 Виробниче освітлення.....	59
4.1.3 Захист від шуму і вібрації	60
4.1.4 Електробезпека	60
4.2 Безпека в надзвичайних ситуаціях	62
4.2.2 Атестація робочих місць	62
4.2.3 Безпека проведення експериментальної частини НДР	64
4.2.4.Пожежна безпека.....	66
4.2.5 Аналіз небезпеки об'єкта	67
4.2.6 Оцінка надійності захисту робітників і службовців об'єкта з використанням захисних споруд за місткістю	68
Список використаних джерел	70

Додаток А.....	78
Додаток Б.....	79
Додаток В	80
Додаток Г	Ошибка! Закладка не определена.
Додаток Д	Ошибка! Закладка не определена.
Додаток Е	Ошибка! Закладка не определена.
Додаток Є	Ошибка! Закладка не определена.
Додаток Ж	Ошибка! Закладка не определена.
Додаток З.....	Ошибка! Закладка не определена.
Додаток И.....	Ошибка! Закладка не определена.
Додаток І	Ошибка! Закладка не определена.

**ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, СКОРОЧЕНЬ І
ТЕРМІНІВ**

ІТ	Ізоелектрична точка
МГЗ	Миколаївський глиноземний завод
ПВХ	Полівінілхлорид
СВ	Стічні води
ЧШ	«Червоний шлам»

ВСТУП

Щороку у всьому світі накопичується від 60 до 120 млн. т «червоного шламу», який утворюється при виробництві глинозему з бокситів, при цьому більшість просто викидається в моря або складається у шламосховища. В Україні тільки на Миколаївському глиноземному заводі (МГЗ) щорічний вихід цього продукту перевищує 1 млн. т. При цьому, більше 25 млн. т його накопичено в шламовідвалах, що переповнені і становлять екологічну небезпеку. Оскільки в «червоному шламі» міститься багато шкідливих речовин, таких як луги, фториди і важкі метали та інші, то його довгострокове накопичення не тільки займає дефіцитні земельні ресурси, а й легко може призвести до серйозного забруднення ґрунтів, повітря і ґрунтових вод. З іншого боку, викиди червоного шламу в моря, можуть зруйнувати екологічний баланс океану. Відомо, що 4 жовтня 2010 р. на великому угорському глиноземному комбінаті Ajkai Timfoldgyar Zrt стався вибух, який зруйнував греблю резервуара, при цьому до Чорного моря потрапило від 600000 до 700000 м³ «червоного шламу». Тому дана екологічна проблема потребує ефективних методів складування та утилізації «червоних шламів».

Утворений дрібнодисперсний шлам складається, головним чином, з оксидів феруму (до 50 %), алюмінію (до 22 %), титану (до 20 %), силіцію (до 20 %), кальцію (до 5 %), сполук цінних мікроелементів, регенерація яких є прогнозовано рентабельною.

Об'єктами дослідження є закономірності очищення за допомогою синтезованого реагенту (фізико-хімічні та кінетичні); виявлення сорбційних властивостей реагенту по відношенню до катіонів (Cr^{+6} ; Cu^{2+}) та аніонів (PO_4^{3-}).

Предметом дослідження є фізико-хімічні та кінетичні закономірності активації «червоних шламів»; фізико-хімічні та кінетичні закономірності сорбційної ефективності отриманих реагентів; сорбційні характеристики одержаних реагентів.

Метою магістерської дисертації є одержання сорбційного реагенту з відходів глиноземних виробництв, обґрунтування та виявлення впливу умов

активації «червоного шламу» на якість та сорбційні властивості отриманого продукту. Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити наступні задачі: обґрунтувати необхідність активації червоних шламів; виявити фізико-хімічні та кінетичні закономірності активації; визначити сорбційні властивості отриманих продуктів; встановити сорбційні характеристики отриманого реагенту.

1 СУЧАСНИЙ СТАН ПРОБЛЕМИ ВОДООЧИЩЕННЯ

1.1 Методи очищення стічних вод

В останні роки, незважаючи на скорочення промислової діяльності, техногенне навантаження на біосферу все ж продовжує зростати, що проявляється у збільшенні кількості відходів та об'ємів стічних вод.

Всі відомі методи очищення стічних вод можна розділити на такі основні групи [1]:

- сорбційні і сепараційні методи, такі як сорбція на активному вугіллі і макропористих іонітах, зворотний осмос, ультрафільтрація, пінна сепарація, електрофлотація;
- реагентні методи, такі як коагуляція, електрокоагуляція та реагентна напірна флотація. Суть методів полягає у вилученні забруднень в осад шляхом осадження останніх на пластівцях гідроксидів металів, що утворюються при реагентній обробці стоків;
- біохімічні методи очищення стічних вод. Вони ґрунтуються на здатності мікроорганізмів використовувати в процесі життєдіяльності багато органічних та неорганічних сполук і видаляти їх із стічних вод;
- деструктивні окисно-відновні методи, які викликають глибокі перетворення органічних сполук. З деструктивних методів найбільш широко застосовують обробку стічних вод такими окисниками як хлор, озон, водню пероксид або шляхом електрохімічного та електрокаталітичного окиснення.

1.1.1 Сорбційні методи очищення стічних вод

Широке застосування адсорбційних методів стримується значною вартістю адсорбентів, які використовуються в процесі очищення, складністю технологічної схеми, яка передбачає необхідність проведення стадій регенерації адсорбенту у міру виснаження сорбційної ємності молекулами забруднювачів, необхідністю

розробки технології утилізації відпрацьованих адсорбентів. Всі ці проблеми можуть бути вирішені у випадку застосування природних дисперсних сорбентів, родовища яких є в Україні. Запаси сорбентів у розвіданих родовищах значні, а їхня вартість у порівнянні з вартістю синтетичних сорбентів невелика, внаслідок чого відпадає необхідність в проведенні стадії регенерації сорбентів. Відпрацьовані сорбенти після їх фізико-хімічної обробки можуть бути повторно використані для адсорбції різноманітних поллютантів.

Як сорбенти використовуються органобентоніт, перовскіт, монтморилоніт, глини, активоване вугілля, отримане з деревини, кокосових волокон, крові та ін. Дуже часто як сорбенти застосовують відходи хімічної та харчової промисловості, наприклад, залізну стружку, калію перманганат, панцирі молюсків та сою [1].

Використання у якості сорбентів відходів хімічної промисловості сприяє частковій утилізації останніх, що є позитивним для екології. Відходи виробництва можуть бути використані не лише з незначною обробкою, але й з модифікуванням.

Так, модифікування поверхні оксиду алюмінію додецилсульфатом натрію сприяє утворенню міцелоподібної структури, придатної для видалення органіки. Подрібнення відходів виробництва алюмінію та їх завантаження у колону, через яку пропускається стічна вода, сприяє її очищенню. Відходи виробництва термічної енергії, або “нижньої золи”, можуть також бути адсорбентом для СВ. Обробка СВ сумішшю відходів машинобудування та дерев’яних стружок дозволяє здійснити видалення барвника на 75-80 %. В результаті очищення СВ ферумвмісним осадом, обробленим сульфатною кислотою при високій температурі протягом 30 хв, відбувається економія коагулянту – хлориду (III) феруму. Для знебарвлення стічних вод на локальних установках використовують ультрафільтрацію, нанофільтрацію та зворотний осмос [1]. Також було проведено сорбцію Cr^{+6} та Pb^{+2} «червоним шламом», який попередньо активували за допомогою пероксиду водню з подальшим спіканням при 500 °C [2]. Результати показали, що за pH 2 було досягнуто ступінь вилучення для Cr^{+6} – 60 %, а при pH

4 ступінь вилучення Pb^{+2} склав 98 %. За дослідженнями [2] використовували «червоний шлам» для видалення фосфатів з води, з ефективністю, яка склала більше 90 % за рН 6,2.

1.1.2 Реагентні методи очищення стічних вод

Найбільш поширеними методами для дестабілізації стійкої колоїдної системи стічних вод є коагуляційні методи, оскільки крім зниження забарвлення води, хімічного і біологічного споживання кисню вони дозволяють видаляти стабілізовані колоїдні домішки, які надають воді високої мутності.

В якості коагулянтів застосовують солі металів – алюмінію і феруму (алюмінію сульфат, феруму (II, III) сульфат і хлорид та алюмінію хлоргідрати), які у водних розчинах гідролізують та утворюють малорозчинні гідроксиди металів.

При коагуляційному очищенні СВ для прискорення розділення твердої і рідкої фаз вводять флокулянти – водорозчинні природні або синтетичні високомолекулярні речовини. Флокулянти прискорюють процеси агрегації колоїдних домішок і підвищують їх міцність, що обумовлює високу ефективність дії мінеральних коагулянтів, органічних поліелектролітів та високодисперсних мінералів. Введення органічного нерозчинного у воді флокулянту забезпечує розвинену поверхню розділу фаз, що обумовлюється природою реагенту, а саме високодисперсним станом його водної суспензії.

При обробці сильно забарвлених вод неорганічними коагулянтами (солі Al^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+}) з добавкою поліелектролітів ефект очищення від органічної частини ХСК складає 50-60 % з наступним доочищенням води на активному вугіллі.

Недоліками реагентних методів є невисокий ступінь очищення, особливо за знебарвленням СВ, необхідність емпіричного підбору реагентів, труднощі в їх дозуванні, утворення значної кількості осадів, необхідність знешкодження, поховання або складування останніх [1].

1.1.3 Біохімічні методи очищення стічних вод

Для очищення стічних вод широко застосовуються біохімічні методи. Наприклад, СВ текстильних підприємств після попереднього очищення на локальних установках рекомендують об'єднувати з господарсько-побутовими стоками в одну мережу і спільно очищати їх на загальнозаводських біохімічних спорудах або скидати у міські очисні споруди.

Було показано [1], що за відповідних умов (достатньому розбавленні побутовими СВ, адаптації активного мулу до даної категорії стічних вод операцій відбілювання і фарбування) досягається ефективність очищення по ХСК на 82%.

Ефективного очищення можна досягти при пропусканні СВ через біофільтр з активним вугіллям або гранульованим матеріалом з поліефірних смол; ефективність знебарвлення залежно від типу і концентрації барвника сягає 95%. При очищенні стічних вод, забруднених барвниками, в аеротенках у поєднанні з активованим вугіллям ступінь вилучення органічної частини значно зростає зі збільшенням дози вугілля та складає 95-99 % [1].

1.1.4 Деструктивні методи очищення стічних вод

Ці методи мають ряд істотних переваг при видаленні органічних полютантів в порівнянні з розглянутими вище. В першу чергу, це їх висока ефективність і технологічність, компактність, простота автоматизації і керування. В більшості випадків при їх реалізації не утворюються осади. При деструктивному очищенні органічні забрудники розщеплюються до більш простих, легкоокиснюємих органічних продуктів або мінеральних сполук, а ПАР руйнуються з втратою поверхнево-активних властивостей. Проте використання методів каталітичного окиснення вимагає великих капітальних і експлуатаційних витрат.

Розповсюдженим деструктивним методом очищення СВ підприємств є озонування у поєднанні з іншими процесами. Озон – єдиний реагент, введення якого у СВ не створює додаткових її забруднень. Для повного знебарвлення стічної води після обробки останньої алюмінієвим коагулянтом і катіонним

флокулянтю доза озону складає 80-100 мг/дм³. Порівняння методів коагуляції і озонування показало, що ефект очищення у випадку озонування вищий, ніж при обробці коагулянтами [1].

В той же час, озонування СВ, які не пройшли попереднього очищення, нераціонально через різке підвищення витрат озону на окиснення високих концентрацій різноманітних органічних речовин молекулярного і колоїдного ступеня дисперсності.

При окисненні озоном неіоногенних ПАР деструкція останніх відбувається, головним чином, по поліоксіетиленовому ланцюгу, що призводить до утворення більш коротких поліетиленгліколей. Навіть високі концентрації озону не можуть повністю зруйнувати НПАВ до CO₂ і H₂O, але тим не менш продукти, які утворюються, більш придатні для подальшої глибокої обробки.

Не дивлячись на ефективність методу озонування СВ, його застосування раціонально лише при комбінуванні з іншими методами очищення, як перед стадією озонування, так і після неї. При цьому, в залежності від глибини окиснення ПАР і органічних сполук після стадії озонування раціонально використання сорбції на гідрофільних чи гідрофобних сорбентах. В деякій мірі альтернативним сорбційному методу є глибоке окиснення продуктів руйнування ПАР і органічних сполук у СВ за допомогою інших видів окисників. В якості такого окисника використовують водню пероксид. До його основних технологічних переваг слід віднести високу розчинність у воді, стабільність, можливість обробки води в широкому діапазоні температур, простому апаратурному оформленні. Водню пероксид є екологічно чистим окисником, так як в якості продуктів його розкладу утворюються кисень і вода. Особливо ефективно процес окиснення відбувається у присутності каталізатора. Так, при обробці СВ пероксидом водню з об'ємною часткою 15 % і масовою концентрацією 0,5 мг/дм³ у присутності активованого вугілля з масовою концентрацією 200 г/дм³ ступінь зниження ХСК складає 80...85 %, а кольоровості – до 95%. Проте, при очищенні СВ пероксидом водню не завжди вдається досягти необхідного ступеня очищення, оскільки такі органічні сполуки, як бензол,

толуол, етанол та інші, стійкі до дії H_2O_2 , а швидкість окиснення при обробці розбавлених СВ досить низька. У зв'язку з цим широко застосовуються окисні методи, засновані на диспропорціонуванні водню пероксиду з утворенням реакційно-спроможних гідроксидних радикалів OH ($E_0 = 2,38 \text{ В}$); вони є електрофільними реагентами і можуть взаємодіяти з донорами електронів. До таких окисних методів можна віднести фотоліз H_2O_2 і його каталітичне розкладання під дією іонів Fe^{2+} (система Фентона).

У результаті каталітичного окиснення СВ на каталізаторі, який містить іони Fe^{2+} , при використанні кисню повітря або водню пероксиду ($0,001 \text{ М}$) концентрація барвника активного синього і активного червоного знизилася в 100 і 10 разів відповідно [1].

На сьогоднішній день для очищення СВ ведеться пошук дешевих сорбентів, наприклад, із відходів виробництв, а саме сорбентів на основі «червоних шламів» – відходів глиноземних виробництв, які містять у своєму складі такі основні елементи як: Si , Al , Fe , Ca , Ti , Na , а також мікроелементи – K , Cr , V , Ba , Cu , Mn , Pb , Zn , P , F , S , As і ін. [4]. На основі аналізу науково-технічної літератури серед методів очищення СВ від катіонних та аніонних забруднювачів, врахувавши переваги та недоліки кожного із них, обрано сорбційний метод очищення стічних вод, де в якості сорбента можна використовувати відходи глиноземного виробництва – «червоний шлам». Це пояснюється тим, що крім усунення економічної та екологічної проблем, усуваються необхідність проведення стадій регенерації адсорбенту, а також розробка технології утилізації відпрацьованих сорбентів.

1.2 Характеристика «червоного шламу»

«Червоний шлам» є твердим відходом, залишком травлення бокситових руд каустичною содою у виробництві оксиду алюмінію (Al_2O_3). Приблизно від 35 до 40 % оброблюваних бокситів переходять у відходи як лужний «червоний шлам».

Вважається, що щорічно у всьому світі утворюється біля 70 млн. т даного відходу, з яких 0,7 млн. т утворюється в Греції, 2 млн. т в Індії, 30 млн. т в Австралії, майже 30 млн. т в Китаї і близько 1 млн. т в Україні [2, 3]. «Червоний шлам», як правило, зберігається в озерах у вигляді суспензії, у вигляді сухої речовини біля глиноземних заводів або безпосередньо скидається через трубопровід у моря. Через свою дрібнодисперсність, високу лужність (рН від 10 до 12,5) та вміст великої кількості різних металів дані відходи викликають серйозну екологічну проблему, а саме забруднення ґрунту, підземних вод та морів. Крім того, зберігання «червоного шламу» у сховищах займає величезні площі землі, а зберігання сухого «червоного шламу» може також призвести до забруднення повітря пилом, що є досить серйозною медичною проблемою для людей, що живуть поблизу шламосховищ. Вартість утилізації «червоного шламу» є досить високою, вона складає близько 2 % від вартості одержаного оксиду алюмінію [4]. Наприклад, ціна оксиду алюмінію в Китаї складає близько \$ 439 за тонну, тоді вартість утилізації «червоного шламу» буде майже \$ 9 за тонну глинозему. Дослідники у всьому світі розробляють різні економічні та екологічні шляхи використання «червоного шламу», а саме: в якості адсорбенту та коагулянту для видалення важких металів, барвників, фосфатів, нітратів і фторидів; для виробництва каталізаторів; для відновлення заліза, алюмінію, титану та інших металів; для виробництва рентгеноконтрастних матеріалів; у якості керамічних матеріалів; для виробництва будівельної цегли; виготовлення пігментів та фарб; цементу [2].

1.2.1 Хімічний та мінеральний склад «червоного шламу»

Незалежно від того, яким саме способом здійснюють процес виробництва глинозему, за хімічним складом «червоний шлам» містить шість основних елементів – Si, Al, Fe, Ca, Ti, Na, а також наступний перелік мікроелементів, а саме K, Cr, V, Ba, Cu, Mn, Pb, Zn, P, F, S, As і ін. Хімічний склад «червоного шламу», утвореного при виробництві глинозему методом Байєра у різних країнах світу, наведений в таблиці 1.1.

Таблиця 1.1 – Хімічний склад «червоного шламу», утвореного при виробництві глинозему у різних країнах світу [3, 5]

Країна	Завод	Основний склад, % мас.					
		Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	TiO ₂	SiO ₂	Na ₂ O	CaO
Італія	Eurallumina	35,2	20	9,2	11,6	7,5	6,7
Турція	Seydisehir	36,94	20,39	4,98	15,74	10,1	2,23
Великобританія	ALCAN	46,0	20	6	5	8	1
Франція	Aluminium Pechiney	26,62	15	15,76	4,98	1,02	22,21
Канада	ALCAN	31,60	20,61	6,23	8,89	10,26	1,66
Австралія	AWAAK	28,5	24	3,11	18,8	3,4	5,26
Бразилія	Alunorte	45,6	15,1	4,29	15,6	7,5	1,16
Німеччина	AOSG	44,8	16,2	12,33	5,4	4	5,22
Іспанія	Alcona	37,5	21,2	11,45	4,4	3,6	5,51
Індія	BALCO Kobra	35-37	18-21	17-19	6-7	5-6	2-3
США	RMC	35,5	18,4	6,31	8,5	6,1	7,73
Україна	ТОВ «Миколаївський глиноземний завод»	40-55	14-18	4-6	5-10	2-4	5-10

В таблицях 1.2 та 1.3 наведено склад елементів-домішок «червоного шламу», які також входять до його складу.

Таблиця 1.2 – Основний вміст елементів-домішок «червоного шламу» Миколаївського глиноземного заводу [3]

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

Таблиця 1.3 – Концентрації шкідливих мікроелементів в «червоному шламі» в залежності від способу його отримання [6]

Мікро-елементи	Концентрація, мг/дм ³										
	As	Pb	Hg	Cd	Cr	Ba	Zn	Cu	Mn	Ni	Разом
Спосіб Байєра	267,3	56,6	67,3	27,1	537,8	212	103,2	78,2	187,5	984,9	2521,9
Спосіб спікання	246,7	48	58,7	14,4	416,9	197,2	76,3	213,6	146,3	578,6	1996,7

Є декілька процесів виробництва алюмінію з бокситів різного походження, що призводить до утворення різних видів «червоного шламу». Він в основному складається з крупнозернистого піску і дрібних частинок глиноподібного мулу. Його склад, властивості та фазовий стан можуть змінюватися з часом в залежності від походження бокситів, процесу виробництва. Кількість луку в суспензії «червоного шламу» становить від 2 до 3 г/дм³ (в перерахунку на Na₂O), в результаті чого значення рН знаходиться між 13 і 14. В таблицях 1.4 і 1.5 наведено хімічний і мінеральний склад трьох видів «червоного шламу», який утворюється за способом Байєра, спікання і комбінованим способом - Байєра-спікання.

Таблиця 1.4 – Вміст основних компонентів «червоного шламу», отриманого різними способами [5]

Хімічні компоненти	Масова концентрація, %										
	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	Na ₂ O	TiO ₂	K ₂ O	MgO	Se ₂ O ₃	Nb ₂ O ₃	Інші
Спосіб Байєра	28,3	17,67	8,34	20,88	2,29	7,34	0,059	0,65	-	-	13,88
Спосіб спікання	10,97	7,68	22,67	40,78	2,93	3,26	0,38	1,77	-	-	-
Комбінований спосіб	6,66	9,18	18,1	38,09	4	6,72	-	-	0,02	0,0193	16,96

Як видно з таблиці 1.4, різні види «червоного шламу» мають подібний хімічний склад. Вміст CaO і SiO₂ в «червоному шламі», що утворений способом спікання і комбінування, набагато вищий, ніж у способі Байєра, а вміст Fe₂O₃, навпаки, для комбінованого і способу спікання набагато менший у порівнянні із способом Байєра.

Основний склад «червоного шламу», утвореного в процесі спікання, – це β-2CaO·SiO₂, з масовою часткою близькою до 50 %, так само, як і для комбінованого способу, а також кальцит (CaCO₃). А основний мінеральний склад «червоного шламу» процесу Байєра – це гематит (Fe₂O₃), гіббсит (Al(OH)₃), кварц (SiO₂), алюмосилікат натрію, анортит (3CaO·Al₂O₃·3SiO₂), лимоніт (Fe₂O₃·H₂O), беміт (Al₂O₃·H₂O) і перовскіт (CaO·TiO₂) [4]. А за дослідженнями [5], основними мінералогічними фазами «червоного шламу» процесу Байєра є: гіббсит (Al(OH)₃), беміт (Al₂O₃·H₂O), гематит (Fe₂O₃), гетит (FeO(OH)), кварц (SiO₂), анатаз (TiO₂), рутил (TiO₂) і кальцит (CaCO₃), а для процесу спікання – β-2CaO·SiO₂, кальцит (CaCO₃), арагоніт (CaCO₃), гематит (Fe₂O₃), гіббсит (Al(OH)₃) і перовскіт (CaO·TiO₂).

1.2.2 Фізичні властивості «червоного шламу»

Фізичні властивості «червоного шламу» можуть значно відрізнятися, в залежності від походження бокситів і методів їх обробки. Загалом, «червоний шлам» являє собою дрібнодисперсний матеріал і має середній розмір часток

менше 10 мкм. Питома площа поверхні – від 64 до 187 м²/г [5]. Це вказує на те, що «червоний шлам» має високий ступінь дисперсності частинок. Гранулометричний склад і питома поверхня його залежать від чотирьох основних чинників: тонкості помелу бокситу; хімічного диспергування його часток у процесі автоклавного вилуговування; розміру часток, які при цьому утворюються та їх агрегації. Шлам має досить високий вміст води – від 700 до 1000 кг/м³, що становить від 79 % до 93 % від загальної маси. Він має пористу структуру (коефіцієнт пористості складає від 2,5 до 3,0), характеризується високою міцністю на стиснення ($E_g = 28 \dots 40$ МПа) і низькою міцністю при зсуві ($C = 9,6 \dots 74,3$ кПа; $\varphi = 13,5 \dots 21,0^\circ$). Незважаючи на дані властивості «червоного шламу» (висока пористість і високий вміст води), після сушіння він не стискається та не розширюється. В процесі спікання утворюються відносно великі частки (від 0,1 до 0,02 мм) з відносно високою проникністю (осмотичний коефіцієнт становить від 10^{-4} до 10^{-5}), які легко зневоднюються та піддаються цементації. В Байєрівському процесі утворюються малі частки (від 0,01 до 0,005 мм) з гіршою проникністю (осмотичний коефіцієнт становить від 10^{-5} до 10^{-6}), які важко висушити в природних умовах та складно використовувати для цементації, міцність при зсуві цих частинок складає від 40 до 50 кПа [5].

1.3 Нейтралізація (активація) «червоного шламу»

Через свою дрібнодисперсність, високу лужність (рН від 10 до 12,5) та вміст великої кількості різних металів дані відходи викликають серйозну екологічну проблему, а саме забруднення ґрунту, підземних вод та морів. Тому нейтралізація «червоного шламу» допоможе знизити його вплив на навколишнє середовище. Це також дає можливість його повторного використання, яке досі зазнавало невдач, через високе значення рН. Вартість інвестицій для нейтралізації, в якійсь мірі, буде компенсовано, якщо в майбутньому використовувати ефективні методи утилізації нейтралізованого «червоного шламу». Відповідно до вимог уряду Австралії та Нової Зеландії з питань охорони навколишнього середовища та Ради з охорони природи і сільського господарства та Ради управління ресурсами

Австралії та Нової Зеландії, «червоний шлам» потрібно нейтралізувати до рН нижче 9 з оптимальним значення від 8,5 до 8,9, перш ніж він стане екологічно безпечним. Нейтралізація «червоного шламу» до рН близьким до 8 є оптимальною, оскільки хімічно адсорбований Na вивільняється, а лужний буфер нейтралізує токсичні метали, переводячи їх в нерозчинні сполуки при даному значенні рН. До методів нейтралізації відносять наступні: нейтралізація кислотами, оксидом карбону (IV), морською водою, спіканням та біовилуговуванням [3].

Кислотна нейтралізація. Було проведено ряд досліджень [5], щоб оцінити доцільність нейтралізації відходів глиноземних виробництв. Великі об'єми реагенту можуть повністю нейтралізувати «червоний шлам», але при відносно високій їх вартості, навіть використовуючи різноманітні відходи, які містять у своєму складі кислоту. Використання кислот також призводить до утворення великих кількостей домішок (сульфатів, хлоридів). Тому ймовірно, що після кислотної нейтралізації необхідно проводити подальшу обробку, щоб видалити ці додаткові домішки. Обробка «червоного шламу» кислими травильними розчинами, отриманими в процесі виробництва сталі, забезпечує утворення суміші сполук алюмінію та заліза, які можуть бути використані у якості коагулянтів для очищення стічних вод.

Нейтралізація морською водою. При додаванні морської води до каустичного «червоного шламу», його рН різко зменшується за рахунок утворення та осадження гідроксидів, карбонатів або гідроксикарбонатів різних елементів. В середньому в 965 г морської води міститься 35 г солей (тобто солоність води складає 3,5 %), при цьому масова концентрація різних іонів в морській воді становить: 55 % хлоридів, 30,6 % йонів натрію (Na^+), 7,7 % сульфатів, 3,65 % йонів магнію (Mg^{2+}), 1,17 % йонів кальцію (Ca^{2+}), 1,13 % йонів калію (K^+) та 0,7 % тощо [5].

Біонейтралізація. Біологічну нейтралізацію «червоного шламу» в Західній Австралії здійснюють шляхом додавання деякого органічного субстрату до «червоного шламу» для росту мікроорганізмів, які генерують різні органічні

кислоти і CO_2 (в деяких випадках) і які, в свою чергу, нейтралізують «червоний шлам». Існують різні типи органічних субстратів, які використовуються для утворення різних органічних кислот. Наприклад, для виробництва утворення оцтової кислоти використовують виноградне вино, ферментовані яблука, ячмінь або зерновий солод і рисовий крохмаль. Основою для виробництва лимонної кислоти є глюкоза, фруктоза, сахароза і лактоза, при цьому від 12 до 18 % сахарози, сироватки та 3 % 1,2-пропандіолу використовуються як субстрат для виробництва молочної кислоти. Лактоза і глюкоза використовується для виробництва пропіонової кислоти [5].

Нейтралізація «червоного шламу» оксидом вуглецю (IV). CO_2 , що міститься в димових газах, пропускають через водну суспензію з утворенням вугільної кислоти у водній фазі. Механізми нейтралізації «червоного шламу» газоподібним оксидом вуглецю (IV) було вивчено у праці [7]. Вугільна кислота реагує з основними компонентами «червоного шламу», знижуючи його рН. За короткий час контакту, тільки частина лужного «червоного шламу» нейтралізується за допомогою газоподібного CO_2 . Тому, хоча і рН водної фази швидко падає під впливом CO_2 , його значення скоро знову піднімається до неприйняттого рівня через вимивання додаткового лужного матеріалу з «червоного шламу».

Значення рН під впливом газоподібного CO_2 , не падає нижче 5,5 і процес нейтралізації твердих частинок у водній суспензії, як правило, відбувається не достатньо швидко, щоб задовольнити потреби промисловості. Тому було досліджено використання високого тиску для отримання рідкого, а не газоподібного, оксиду вуглецю (IV) для зниження рН «червоного шламу» [8].

Спікання. За рахунок використання методу спікання можна повністю видалити лужні залишки з «червоного шламу», але вартість цього методу буде дуже висока через підвищене споживання енергії, необхідної для високотемпературного спікання «червоного шламу». Даний механізм може бути використаний для виробництва цегли та будівельних блоків з відходів глиноземних виробництв [5].

У таблиці 1.5 наведено порівняння методів нейтралізації «червоного шламу».

Таблиця 1.5 - Порівняння методів нейтралізації «червоного шламу» [9]

	Нейтралізуючий реагент			
	CO ₂	HNO ₃	Морська вода	Дистилят
1	2	3	4	5
Мінімально досягнуте значення рН	7	Будь-яке значення рН може бути досягнуто	8,5	11
рН після встановлення рівноваги з атмосферним повітрям	10,2	Будь-яке значення рН може бути досягнуто	8,5	11
Мінімальне рН після промивання водою (без встановлення рівноваги з атмосферним повітрям)	9.7	Будь-яке значення рН може бути досягнуто	10.2	11
Мінімальне рН після промивання водою (після встановлення рівноваги з атмосферним повітрям)	9,8	Будь-яке значення рН може бути досягнуто	8.2	11
Лужні розчини, які піддаються нейтралізації	ОН ⁻ , [Al(OH) ₄] ⁻	ОН ⁻ , [Al(OH) ₄] ⁻ , CO ₃ ²⁻	ОН ⁻ , [Al(OH) ₄] ⁻ , CO ₃ ²⁻	ОН ⁻ , [Al(OH) ₄] ⁻ , CO ₃ ²⁻
Лужні тверді речовини, які піддаються нейтралізації	3CaO·Al ₂ O ₃ , β-2CaO·SiO ₂ , лимоніт, гетит, беміт	3CaO·Al ₂ O ₃ , β-2CaO·SiO ₂ , кальцит	3CaO·Al ₂ O ₃ , β-2CaO·SiO ₂ , лимоніт, гетит, беміт, арагоніт	лимоніт, гетит, беміт, арагоніт
Сполуки, які утворюються в результаті взаємодії з нейтралізуючою речовиною	В основному NaHCO ₃ /Na ₂ CO ₃	Лужні солі, що містяться в шламі	В основному солі Mg ²⁺	Тверда фаза, що містить 3CaO·Al ₂ O ₃ , та β-2CaO·SiO ₂
Основні сполуки, що утворюються після введення нейтралізуючої речовини	HCO ₃ ⁻ /CO ₃ ²⁻	Аніони кислоти (NO ₃ ⁻)	Cl ⁻ , Mg ²⁺ , Ca ²⁺ , Na ⁺	-
Основні сполуки, які отримано із твердої фази, в результаті вилуговування	SO ₄ ²⁻	Залежить від рН. При рН 7 – Na ⁺ , Ca ²⁺ , SO ₄ ²⁻ , Cl ⁻	Ca ²⁺	Na ⁺

Продовження таблиці 1.5

1	2	3	4	5
Мікроелементи, які вилугуюються із твердої фази	P, Sr, U, Zr	Дані відсутні	Дані відсутні	Дані відсутні
Елементи, які повністю видаляються в результаті нейтралізації	Cu, Ga, Pb	Дані відсутні	Дані відсутні	Дані відсутні
Збільшення об'єму «червоного шламу» в результаті нейтралізації до осадження	0	Залежить від концентрації кислоти	В 9 раз	В 100 раз
Збільшення об'єму «червоного шламу» в результаті нейтралізації після осадження	0	Залежить від рН. При рН 7 – наближається до нуля	В 1,3 рази	Наближається до нуля

1.4 Методи утилізації «червоного шламу»

1.4.1 Вилучення цінних компонентів з «червоного шламу»

Червоний шлам, насамперед, містить такі сполуки, як Fe_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2 , CaO , Na_2O і K_2O . Крім того, він також містить інші сполуки, а саме, V_2O_5 , TiO_2 і ZrO_2 . Наприклад, вміст TiO_2 в «червоному шламі», одержаному в Індії, може досягати 24%. Через величезні накопичення даних відходів, вартість таких елементів, як Ga, Sc, Nb, Rb, Ti і Zr є досить значною, навіть в якості вторинних ресурсів. Таким чином, це має велике значення для вилучення металів, особливо рідкоземельних елементів, з відходу глиноземних виробництв [5].

Вилучення двовалентних металів

Процес утилізації заліза з «червоного шламу» можна здійснити за допомогою магнітної обробки, плавленням, магнітною сепарацією та екстракцією.

За рахунок високого вмісту в «червоному шламі» алюмінію та натрію, відновлення Al_2O_3 і Na_2O також є досить ефективним методом утилізації.

Вилучення рідкоземельних елементів

В роботі [10] показано, що за допомогою вилуговування можна відновити скандій, ітрій, важкі рідкоземельні елементи, середні рідкоземельні елементи і легкі рідкоземельні елементи на 80 %, 90 %, 70 %, 50 % і 30 % відповідно. Також виявлено, що за допомогою вилуговування різними кислотами, концентрацією 0,5 моль/дм³, за температури 25 °С, часі вилуговування 24 год і співвідношенні твердої та рідкої фаз 1:50, швидкість вилуговування зменшується в ряді: нітратна кислота - хлоридна кислота - сульфатна кислота.

За дослідженням [5], було використано обмінно-розчинний метод вилучення йонів скандію, ітрію та лантаноїдів. Ступінь вилучення йонів даних металів після змішування «червоного шламу» з нітратною кислотою (концентрацією 0,6 моль/дм³) у співвідношенні твердої та рідкої фаз 1:200 при перемішуванні протягом 1 год за кімнатної температури і при атмосферному тиску склав від 50 % до 75 %.

За результатами роботи [11] відновлення йонів Ti, Sc, Fe і Al проводять за допомогою обробки «червоного шламу» двома різними кислотами. При обробці хлоридною кислотою низьких концентрацій спочатку вилучають Sc, Fe і Al. Далі суспензію, яка залишилась, обробляють іншою кислотою з додаванням води та наступним вилученням Ti до 98 %. В роботі [12], при обробці «червоного шламу» хлоридною кислотою у співвідношенні твердої та рідкої фаз 5:1, за температури 60 °С та часом реакції 1 год, було досягнуто ступінь вилучення Sc на 95 %.

1.4.2 Використання «червоного шламу» у виробництві конструкційних матеріалів

Виробництво цементу

Силікат кальцію в «червоному шламі» є одним з основних складових цементного клінкеру і може сприяти його кристалізації при виробництві. «Червоний шлам» складається в основному з SiO₂ і Al₂O₃, таким чином, він може бути використаний для поглинання води, що міститься в цементному розчині, і збільшить в ньому вміст кремнезему. Були проведені дослідження [13], за якими

для виробництва цементу використовували в якості вихідної сировини «червоний шлам», золу, вапно та гіпс. Використання «червоного шламу» для виробництва цементу не тільки знижує споживання енергії, але і покращує міцність і сульфатостійкість цементу.

В роботі [14] вивчали можливість і раціональність виробництва цементу з «червоного шламу» в якості сировини для виробництва портландцементу, при цьому отримано продукт, який відповідає усім стандартам якості.

Також було досліджено виробництво сульфоглиноземистого цементу з «червоного шламу» [15]. Цей вид виробничого процесу є простим і не дорогим. Якість цементу, за таким показником як міцність, близька або ж перевищує якість звичайного портландцементу.

Виробництво цегли

В якості альтернативи традиційній сировині, що використовується у виробництві цегли, використання «червоного шламу» не тільки знижує вартість сировини, але і має велике екологічне значення.

Наприклад, за результатами роботи [16] можна отримати необпалену цеглу з використанням «червоного шламу» і золи в якості вихідної сировини. Активні компоненти «червоного шламу», а саме SiO_2 і CaO , при його спіканні складають 70 % від загальної маси цегли, а при його обробці золою – 80 %, це свідчить про можливість виробництва необпаленої цегли з високою продуктивністю та низькою вартістю сировини.

Виробництво скла

Було досліджено використання «червоного шламу» та золи для виготовлення скла, в якому максимальний вміст «червоного шламу» і летючої золи склав більше 90 % [17]. З «червоного шламу» та хрому в якості основних матеріалів, а також кварцового піску, флюориту, тонеру, марганцю та інших речовин, як допоміжних матеріалів, успішно виробляють чорне скло, як декоративний матеріал, яке має високу механічну міцність, хімічну стійкість і гарні оптичні властивості.

1.4.3 Використання «червоного шламу» в якості наповнювача

Будівництво доріг

Високоякісний матеріал для будівництва доріг з «червоного шламу» за допомогою процесу спікання є дуже перспективним, дана технологія може призвести до масової утилізації даних відходів. На підставі досліджень [18] в Цзибо, провінція Шаньдун було прокладено шосе шириною 15 м і довжиною 4 км, з використанням «червоного шламу» в якості основного матеріалу. Спеціальний відділ з випробувань сталості складу ґрунтового покриття і міцності доріг, прийшов до висновку, що «червоний шлам» в якості сировини для будівництва доріг відповідає усім вимогам міцності та не шкодить ґрунтовому покриттю.

Наповнювач для видобування бокситів

В роботі [19] змішували «червоний шлам», золу, вапно і воду в співвідношенні 2:1:0,5:2,43, а потім закачували цю суміш в шахту, щоб запобігти осіданню ґрунту під час видобутку бокситів. Випробування міцності проводилося протягом 28 днів і досягало до 3,24 МПа. Ця технологія являє собою новий спосіб для використання «червоного шламу» для виробництва цементу високої міцності, а також він успішно вирішує проблему осідання ґрунту для технології видобутку бокситів.

Виробництво пластику

Для полівінілхлориду (ПВХ) «червоний шлам» використовується не тільки як наповнювач, який має підсилюючий ефект, але також як ефективний і дешевий тепловий стабілізатор, що забезпечує чудові анти-старіючі властивості ПВХ. Термін служби виробів з такого ПВХ підвищується у 2 або 3 рази в порівнянні зі звичайними виробами з ПВХ. Тим не менш, текучість «червоного шламу» краща, ніж для інших наповнювачів, що надає пластику високі технологічні властивості. Композитні матеріали на основі ПВХ та «червоного шламу» набувають вогнезахисні властивості і можуть бути використані в якості сонячних водонагрівачів та пластикових будівельних конструкцій [20].

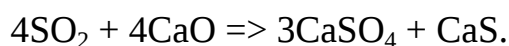
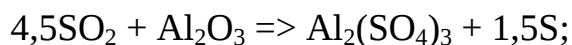
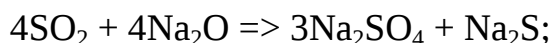
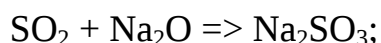
1.4.4 Застосування «червоного шламу» у інших галузях охорони навколишнього середовища

Покращення стану ґрунтів за допомогою «червоного шламу»

«Червоний шлам» має сприятливий ефект на покращення стану ґрунтів, що забруднені важкими металами [21]. Одним із пояснень цього механізму є те, що «червоний шлам» може поглинати іони важких металів, такі як Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{6+} , Mn^{4+} , Co^{3+} і Hg^{2+} з ґрунтів; при цьому йони важких металів переходять у зв'язану оксидну форму. Інший механізм видалення цих металів полягає в реакції осадження при їх взаємодії з карбонатами, які містяться в «червоному шламі». У свою чергу, активність і реакційна здатність важких металів в ґрунті зменшується, при цьому мікробна активність і ріст рослин зростає.

Очищення сірковмісних газів «червоним шламом»

Активований «червоний шлам» в процесі сушіння та прокалювання можна використовувати для адсорбції SO_2 . Сорбція оксиду сірки (IV) проходить на 100 % і залишається на такому рівні навіть після 10 циклів. В роботі [22] досліджено, що процес вилучення сірковмісного газу відбувається за рахунок проходження хімічної реакції та фізичної адсорбції, при цьому сорбція реалізується з використанням частинок «червоного шламу» байєрівського процесу розміром не менше 45 мкм і з великою питомою площею поверхні (10-20 $\text{м}^2/\text{г}$). При цьому перебігають наступні хімічні реакції:



Використання «червоного шламу» в якості каталізатору

«Червоний шлам» може бути також використаний в якості каталізатору гідрування, гідродехлорування і окиснення вуглеводнів. Крім того, його досліджували в якості носія каталізатора для мокрого окиснення органічних

речовин в промислових стічних водах [23]. Використання «червоного шламу» в якості каталізатора може бути гарною альтернативою для існуючих промислових каталізаторів [24]. Так як залізо в ньому знаходиться у вигляді оксиду заліза (Fe_2O_3), а «червоний шлам» має високу площу поверхні, опір спікання, стійкість до дії отрут і низьку вартість, то дані властивості роблять його ефективним каталізатором для багатьох реакцій. Було розроблено метод активації «червоного шламу», який можна використовувати в якості адсорбенту, каталізатору, іонообмінних речовин та очищення речовин з використанням каталітичного крекінгу, знебарвлення вуглеводнів, очищення відхідних газів та в якості адсорбента [25].

В роботі [26] використовували «червоний шлам» в якості каталізатора для конверсії відходів нафтопродуктів і відходів пластмас для палива як альтернативу комерційному каталізатору гідрокрекінгу (алюмосилікат) і комерційному каталізатору гідроочищення ($\text{Ni-Mo/Al}_2\text{O}_3$).

1.5 Очищення стічних вод за допомогою «червоного шламу»

«Червоний шлам» є перспективним реагентом в області очищення стічних вод для видалення токсичних важких металів, неорганічних аніонів (нітратів, фосфатів і фторидів), органічних барвників, фенолу і бактерій [27]. Також «червоний шлам» піддають кислотній та термічно-кислотній обробці для виготовлення ефективних адсорбентів для видалення фосфатів з водного розчину. В роботі [28] розроблено спосіб, в якому використовують попередньо активований «червоний шлам» для видалення фенолу зі стічних вод. Гранульований «червоний шлам» використовують для видалення фторидів з води. Видалення бору з водних розчинів також було досліджено за допомогою нейтралізованого «червоного шламу» [29]. «Червоний шлам» переробляли в недорогий та ефективний адсорбент для видалення кадмію, цинку, свинцю і хрому з водних розчинів [30, 31]. Також досліджено ефективність використання термічно активованого та нейтралізованого морською водою «червоного шламу» для видалення арсенатів, ванадатів і молібдатів в індивідуальних і змішаних

розчинах [32]. Виявлено, що термічно активований і нейтралізований морською водою «червоний шлам» видаляє, принаймні, в два рази краще висококонцентровані аніони, ніж термічно активований «червоний шлам».

1.5.1 Видалення йонів металів

Поверхнева реакційна здатність оксидів, що містяться в «червоному шламі», сприяє мобілізації та адсорбції йонів важких металів (Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{6+} та Cd^{2+}) зі стічних вод, знижуючи ступінь забруднення води. Таким чином, використання «червоного шламу» для очищення стічних вод є перспективним напрямом утилізації багатотоннажного відходу, яким є «червоний шлам» [3].

В роботі [33] було проведено дослідження сорбції Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} «червоним шламом». Максимальну кількість адсорбованих металів досягнуто при контакті протягом 48 год, яка склала для Cu^{2+} – 19,72 мг/г, Zn^{2+} – 12,59 мг/г, Ni^{2+} – 10,95 мг/г і для Cd^{2+} – 10,57 мг/г.

Тим не менш, через те, що «червоний шлам» містить безліч різних йонів металів, є ризик введення додаткових забруднень під час застосування «червоного шламу» для поглинання іонів металів. Слід зазначити, що цей метод не є досконалим і потребує більш глибокого дослідження [5].

1.5.2 Видалення йонів неметалів

У роботі [34] досліджено адсорбційну здатність «червоного шламу» по відношенню до розчинних у воді нітратів та фторидів. Попередньо шлам піддавали кислотній активації для зниження рН шляхом додавання кислоти і покращення його адсорбційної здатності.

В роботі [35] було досліджено видалення арсену з води за допомогою чотирьох сорбентів, виготовлених з «червоного шламу», яких попередньо нейтралізували морською водою; сорбційна ємність даних сорбентів порівнювалась зі звичайними сорбентами, такими як активований оксид алюмінію і оксиди заліза. Видалення арсенатів за допомогою нейтралізованого «червоного шламу» залежить від декількох параметрів, а саме рН, іонної сили розчину, дози

адсорбенту, початкової концентрації арсенатів і складу води. Максимальний ступінь вилучення арсенату був досягнутий при рН 8,5.

В роботі [36] показано вплив термічної та кислотної активації «червоного шламу» на видалення барвника метиленового синього зі стічних вод, завдяки чому ефективність видалення збільшилася у 5 раз.

1.6 Використання «червоного шламу» як сорбенту в технології водопідготовки

1.6.1 Видалення йонів металів

Сполуки арсену

Миш'як є одним з елементів у природних водах, що створює серйозну загрозу для здоров'я людини в багатьох частинах світу. Процес адсорбції широко застосовується для видалення миш'яку з води та стічних вод [37].

Використання червоного шламу для видалення миш'яку з води були широко вивчено різними дослідниками. В роботі [38] використовували «червоний шлам» для видалення As (III) і As (V) з води. Рівновага досягається після 45 і 90 хв для As (III) і As (V), при 25 °С, з вихідними концентраціями 133,5 мкмоль/дм³ (10 мг/дм³) при дозі «червоного шламу» 20 г/дм³. Для As (III) і As (V) найефективніша адсорбція відбувалася при рН 9,5 і 3,2 відповідно. Для адсорбції As (III) і As (V) при 25°C були отримані кінцеві значення концентрацій, які становлять відповідно 8,86 і 6,86 мкмоль/дм³, при цьому ізотерма адсорбції мала вигляд ізотерми Ленгмюра. На підставі термодинамічних досліджень виявлено, що адсорбція As (III) є екзотермічною, тоді як адсорбція As (V) є ендотермічною, і автори роботи [39] прийшли до висновку, що природа сорбції As (III) є фізичною, а As (V) – хімічною.

В іншому дослідженні [40] одних і тих же дослідників, термообробка (при 200, 400, 600 і 800 °С протягом 4 год) і кислотна обробка «червоного шламу» (хлоридною кислотою концентрацією 2,00 моль/дм³ при перемішуванні протягом 2 год) були здійсненні для збільшення адсорбційної здатності «червоного шламу».

Результати показали, що адсорбційна здатність «червоного шламу» може бути підвищена шляхом кислотної обробки. Виявлено, що збільшення концентрації кислоти до 1 моль/дм³ призвело до зростання ефективності адсорбції; а при подальшому підвищенні концентрації – спостерігалось зниження. Підвищення ефективності адсорбції після кислотної обробки пояснюється вилуговуванням содалітових сполук, які, можливо, заблоковували активні ділянки неактивованого «червоного шламу». Видалення содаліта було підтверджено аналізом дифрактограми після кислотної активації «червоного шламу». Зниження ефективності адсорбції «червоного шламу» при обробці хлоридною кислотою концентрацією більше 1 моль/дм³ призводить до розчинення деяких дрібних частинок, що призвело до зменшення площі поверхні. Активація «червоного шламу» хлоридною кислотою концентрацією 0,25 і 0,50 моль/дм³ дає низьку адсорбційну здатність через блокування активних оксидних центрів кремнієвою кислотою. Деякі дослідження адсорбції активованим «червоним шламом» показали, що його дози від 20 до 100 г/дм³ можуть ефективно використовуватись для видалення миш'яку з водних розчинів. Було виявлено, що оптимальний діапазон рН для видалення As (III) є 5,8-7,5 і 1,8-3,5 для As (V). Максимальний ступінь видалення досягає 96,52 % для As (V) і 87,54 % для As (III) для розчинів з кінцевими рН 7,25 і 3,50, відповідно, з початковими концентраціями миш'яку 133,5 мкмоль/дм³, з дозою активованого «червоного шламу» 20 г/дм³, часом контакту 60 хв і температурою 25 °С. Адсорбція As (III) була екзотермічною, в той час як As (V) – ендотермічною.

В якості можливого економічно ефективного процесу, «червоний шлам» був оброблений або нейтралізований морською водою поки не було досягнуто рН в діапазоні 8,4-8,8 [41]. У тому ж дослідженні, активований морською водою «червоний шлам» потім використовували як адсорбент для видалення арсенатів із води. Автори відзначають, дана адсорбція не показала ніякої залежності від іонної сили розчину, і вони припустили, що арсенати можуть адсорбуватися за рахунок утворення міцних хімічних зв'язків, тобто в основному ковалентного зв'язку, що утворюють внутрішньо-сферичні комплекси з менш конкурентоздатними

протийонами. Було виявлено, що адсорбція арсенатів зменшується в присутності HCO_3^- , в той час як наявність Cl^- має незначний вплив на ефективність адсорбції, а Ca^{2+} сприяє підвищенню адсорбції. Адсорбційна ємність активованого морською водою шламу по відношенню до арсенатів склала 6,08-14,43 мкмоль/г при рН 6,3-10,0.

Було проведено дослідження, коли нейтралізований морською водою «червоний шлам» піддавали додатковій кислотній та термічній активації при кип'ятінні з HCl , додаванні аміаку для повноти осадження, наступній фільтрації, промиванні дистильованою водою і прожарюванні при 500°C протягом 2 годин [42]. Кінетичні дані вказують на те, що процес досягає рівноваги після 3 і 6 год відповідно для As (V) і As (III) за кінетикою першого порядку. Оптимальне рН для адсорбції As (V) склало 4,5, і до 100 % було досягнуто видалення, незалежно від початкових концентрацій As (V) . Десорбція As (V) була найбільшою при рН 11,6, і максимально складає 40 %. На відміну від цього, оптимальне значення рН для видалення As (III) було 8,5, а ефективність видалення залежала від початкових концентрацій As (III) . Встановлено, що ізотерми адсорбції були за Ленгмюром, а термодинамічні дані показали, що процес має ендотермічний характер.

«Червоний шлам» був модифікований за допомогою FeCl_3 для видалення арсенатів з води [43]. Після модифікації вміст заліза в «червоному шламі» збільшився, а кальцію – знизився. Час встановлення рівноваги для видалення арсенатом склав 24 год; рН розчину суттєво впливає на адсорбцію, при цьому адсорбційна здатність зростає зі зменшенням рН. Ізотерма за Ленгмюром склала найбільш ймовірну модель адсорбції. Адсорбційна ємність модифікованого «червоного шламу» склала 68,5 мг/г, 50,6 мг/г і 23,2 мг/г при рН 6,7 і 9 відповідно. Нітрат-йони мало впливають на адсорбцію, йон Ca^{2+} посилює адсорбцію, в той час як йони HCO_3^- – зменшують.

Сполуки хрому

Крім арсену, хром також є одним з елементів, який вимагає негайної уваги, так як сполуки Cr (VI) є токсичними через їх високу розчинність у воді. Деякі

дослідники вивчали можливість використання «червоного шламу» в якості адсорбенту для видалення хрому з водних розчинів [44]. Активованій «червоний шлам», отримують простим його розчиненням в кислоті з подальшим осадженням аміаком, а потім висушуванням при 110°C . Найкращі умови для адсорбції було виявлено, що при рН 5,2 за температури 303 К концентраційний діапазон складав від 2 до 30 мг/дм³, у співвідношенні твердої фази до рідкої 1:500. За ізотермою Ленгмюра було визначено, що адсорбційна ємність для Cr (VI) склала 30,74 ммоль/г. Максимальну ефективність адсорбції хрому (99,9 %) досягнуто при дозі червоного шламу 1,5 г в 100 см³ модельного розчину хрому концентрацією 15 мг/дм³ при рН 6 часу 10 год відповідно.

Сполуки нікелю

Було досліджено ефективність сорбції «червоного шламу» по відношенню до нікелю [45]. «Червоний шлам» одночасно використовувався в якості осаджувача (утворювався нерозчинний гідроксид нікелю) так і в якості флокулянта. На ефективність адсорбції впливали наступні параметри: рН, концентрації «червоного шламу» і нікелю, а також дзета-потенціал.

За іншими дослідженнями [47] було досягнуто максимальну сорбцію Ni (II) з водного розчину, яка склала приблизно 13,69 мг/г при рН 5. Видалення йонів нікелю було пов'язано з хемосорбцією на поверхні оксидних компонентів, з яких в основному складається «червоний шлам».

Також встановлено [47], що початкова концентрація йонів нікелю сильно впливає на ефективність сорбції цих йонів. Додавання 5 г/дм³ «червоного шламу» дало 100 % видалення нікелю з модельного розчину концентрацією від $1 \cdot 10^{-4}$ до $5 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, в той час як при подальшому збільшенні концентрації до $8 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ ефективність сорбції знизилася до 26 %. Адсорбційна ємність склала 0,372 ммоль/г при рН 5, при цьому сорбція відбулася за моделлю Ленгмюра.

Сполуки міді

Максимальна адсорбція «червоним шламом» міді була виявлена при рН 5,5 [48]. Адсорбційна ємність для Cu (II) склала 2,28 мг/г. Десорбція міді до 73 % досягалась в присутності HCl концентрацією 0,05 моль/дм³. Також було виявлено,

що адсорбція міді збільшувалася зі збільшенням рН, а максимальна адсорбція склала при рН розчину 5,5. Це пояснюється поверхневою реакцією комплексоутворення, яка перебігає, в основному, під впливом електростатичної сили тяжіння між міддю і поверхнею адсорбенту.

Сполуки цинку та кадмію

«Червоний шлам» також досліджували для видалення кадмію і цинку з водних розчинів [49]. Нативний «червоний шлам» показав поганий результат адсорбції. Тому проводили активацію: його спочатку обробляли пероксидом водню при кімнатній температурі протягом 24 год до окиснення органічних речовин, потім промивали кілька разів дистильованою водою, а потім сушили при 100 °С і охолоджували. Отриманий матеріал надалі активували в атмосфері повітря в муфельній печі при 500 °С протягом 3 год. Кінцевий продукт мав кращі адсорбційні властивості і спостерігалось збільшення площі поверхні. Продукт, який піддавали активації за температури вище 500 °С, показав низьку адсорбційну здатність, що було пов'язано з розпадом поверхневих функціональних груп на поверхні адсорбенту. Видалення Cd^{2+} і Zn^{2+} було майже повністю досягнуто за низьких концентрацій цих йонів, в той час як для високих концентрацій ефективність адсорбції склала 60-65 % при оптимальних значеннях рН 4,0 і 5,0 відповідно для дози адсорбенту 10 г/дм³ протягом 8-10 год контакту. Адсорбція зменшувалася зі збільшенням температури. За ізотермами Ленгмюра було виявлено, що адсорбційна ємність склала $1,16 \cdot 10^{-4}$ моль/г для Cd (II) і $2,22 \cdot 10^{-4}$ моль/г для Zn (II) за температури 30 °С.

Коротка інформація про адсорбційну ефективність «червоного шламу» для різних іонів металів представлена в таблиці 1.7.

Таблиця 1.7 - Адсорбційна ємність «червоного шламу» по відношенню до йонів різних металів

Полютант	«Червоний шлам»		Посилання
	Нативний	Активований	
	Адсорбційна ємність		
As(III)	8,86 мкмоль/г	11, 8 мкмоль/г	[39]
As(V)	6,86 мкмоль/г	12,57 мкмоль/г	[40]
Cr(VI)	35,66 мг/г	30,34 ммоль/г	[44,50]
Cu(II)	2,28 мг/г	35,5-75,2 мг/г	[48,50]
Zn(II)	12,59 мг/г	15,45-99,2 мг/г	[51,52]
Cd(II)	10,57 мг/г	46,9-66,8 мг/г	[51,50]

1.6.2 Видалення барвників

Адсорбційні властивості «червоного шламу» ряд дослідників використовували з метою видалення із стічних вод жорстких полютантів – барвників із стічних вод. В роботі [53] наведено ефективність видалення родаміну Б, швидкого зеленого і метиленового синього, які склали 92,5 %, 94,0 % і 75,0 % відповідно. Оптимальні значення рН для видалення були 1,0, 7,0 і 8,0 для родаміну Б, швидкий зелений і метиленовий синій, відповідно. Зменшення адсорбції барвників спостерігалось за наявності різних концентрацій катіонних і аніонних поверхнево-активних речовин. Встановлено, що десорбція барвників легко відбувається в присутності ацетону.

«Червоний шлам» використовували для адсорбції конго червоного з водного розчину [54]. За ізотермою Ленгмюра встановлено, що адсорбційна ємність «червоного шламу» для барвника склала 4,05 мг/г при рН 2,0. Дослідження показали, що адсорбція в основному протікає за іонним механізмом.

В роботі [55] «червоний шлам», активований соляною кислотою, використовували для видалення барвника конго червоний. Ефективне значення рН було 7,0 при адсорбції на активованому «червоному шламі». Було виявлено, що рівновага досягається протягом 90 хв. Адсорбційна ємність за барвником склала 7,08 мг/г.

«Червоний шлам» та летючу золу, які піддавали термообробці (800 °С протягом 12 год) та кислотній активації (1 моль-екв/дм³ HNO₃ протягом 24 год),

використовували в якості адсорбенту для видалення метиленового блакитного з водного розчину [56]. Активація нітратною кислотою призвела до збільшення адсорбційної здатності летючої золи, в той час вона знизилася для «червоного шламу». Це пояснюється тим, що при температурній обробці в «червоному шламі» зазнали розкладу деякі гідроксидні групи, які в основному були ефективними центрами для адсорбції. З іншого боку, обробка кислотою призводить до розчинення мінералів в золі і, отже, сприяє збільшенню обсягу пор і площі поверхні, що сприяє збільшенню адсорбції. Але, для «червоного шламу», кислотна активація нейтралізує гідроксид-іони на основній поверхні, що сприяє адсорбції даного барвника.

Літературний огляд свідчить, що «червоний шлам» не проявляє особливої ефективності при видаленні барвників. Тому необхідно продовжувати більше досліджень по видаленню різних класів барвників за допомогою «червоного шламу» в якості адсорбенту. Подальші дослідження необхідно продовжувати, щоб встановити механізм адсорбції барвників на «червоному шламі», так як достовірних даних про це досі немає. Коротка інформація про адсорбційну ефективність «червоного шламу» для різних барвників представлена в таблиці 1.8.

Таблиця 1.8 - Адсорбційна ємність «червоного шламу» по відношенню до барвників

Адсорбент	Адсорбат	Адсорбційна ємність	Посилання
Нативний «червоний шлам»	Родамін Б	$(1,01-1,16) \cdot 10^{-5}$ моль/г	[57]
Нативний «червоний шлам»	Швидкий зелений	$(7,25-9,35) \cdot 10^{-6}$ моль/г	[57]
Нативний «червоний шлам»	Метиленовий блакитний	$(4,35-5,23) \cdot 10^{-5}$ моль/г	[57]
Нативний «червоний шлам»	Кислий фіолетовий	1,37 мг/г	[58]
Активованій «червоний шлам»	Конго червоний	7,07 мг/г	[55]
Нативний «червоний шлам»	Конго червоний	4,05 мг/г	[59]

1.6.3 Видалення фенолу і його похідних

«Червоний шлам» також використовували для видалення фенолу, 2-хлорфенолу, 4-хлорфенолу і 2,4 дихлорфенол зі стічних вод [60]. Максимальна адсорбція фенолу і 2-хлорфенолиу відбулася при рН 6,0, в той час як максимальна адсорбція 4-хлорфенолу і 2,4-дихлорфенолу була досягнута при рН 5,0 і 4,0, відповідно. 2,4-діхлорфенол і 4-хлорфенол адсорбувалися від 94 до 97 %, в той час як видалення 2-хлорфенолу і фенолу відбулося на 50-81%.

Встановлено, що адсорбція має ендотермічний характер і слідує як моделі Ленгмюра, так і моделі Фрейндліха. «Червоний шлам» також використовували для адсорбції 2,4-динітрофенолу, при цьому ефективність його видалення склала 95% [61].

В роботі [62] провели дослідження з використанням нейтралізованого «червоного шламу» для видалення фенолу з водного розчину. Для нейтралізації «червоного шламу» його спочатку суспендували в дистильованій воді за масовим співвідношенням рідка фаза: тверда фаза - 2: 1, а потім перемішували до рН 8,0-8,5, після чого сушили. Експерименти показали, що максимальне видалення фенолу було отримано в широкому діапазоні рН 1-9 за час контакту 10 год для досягнення рівноваги. Максимальна сорбційна ємність за Ленгмюром склала 4,12 мг/г. Ефект конкурентних іонів, таких як хлориди, сульфати та нітрати було також розглянуто. Було виявлено, що сорбція фенолу зменшилася з 66% до 32% і 15% в присутності нітратів та сульфатів, відповідно. Тим не менш, підвищення концентрації іонів хлоридів не показують несприятливий вплив на адсорбцію фенолу «червоним шламом».

В роботі [63] розглянуто видалення фенолу з водного розчину з використанням активованого соляною кислотою «червоного шламу». Виявлено, що максимальне видалення було отримано при рН нижче 8 і часу контакту 10 год. Адсорбційна ємність за моделлю Ленгмюра склала 8,156 мг/г, що виявилася вищою, ніж у нейтралізованого «червоного шламу» при рН 6 і температурі 25 ± 1 °C. Було відмічено, що хемосорбція є визначальним процесом при видаленні

фенолу активованим «червоним шламом». Коротка інформація про адсорбційну ефективність «червоного шламу» для фенолу представлена в таблиці 1.9.

Таблиця 1.9 - Адсорбційна ємність «червоного шламу» по відношенню до фенолу

Адсорбент	Адсорбат	Адсорбційна ємність	Посилання
Нативний «червоний шлам»	Фенол	0,63-0,74 моль/г	[60]
Нативний «червоний шлам»	2-хлорфенол	0,72-0,79 моль/г	[60]
Нативний «червоний шлам»	4-хлорфенол	0,78-0,82 моль/г	[60]
Нативний «червоний шлам»	2,4-дихлорфенол	0,80-0,85 моль/г	[60]
Нейтралізований «червоний шлам»	Фенол	4,12 мг/г	[62]
Активованій «червоний шлам»	Фенол	8,16 мг/г	[63]

1.6.4 Видалення неорганічних аніонів

Неорганічні аніони є одним з важливих класів водних забруднювачів. «Червоний шлам» використовували для видалення різних аніонів з води і стічних вод. Наприклад, у роботі [64] ефективність видалення фосфатів тільки торфом становить 17-21 %, а «червоним шламом» з додаванням до нього торфу – 95 %.

Поглинання фосфатів термо-кисотно активованим «червоним шламом» досліджено у роботі [65]. Результат показав, що активований «червоний шлам» при 80 °С хлоридною кислотою концентрацією 0,25 моль/дм³ протягом 2 год досягає найбільше видалення фосфатів. Також досліджували активування «червоного шламу» при 700 °С протягом 2 год без кислотної обробки. Встановлено, що видалення фосфатів найбільш ефективне при рН 7. Ізотерми Ленгмюра дали наступні адсорбційні ємності: для термо-кисотно активованого «червоного шламу» – 202,9 мг/г і 155,2 мг/г для термічно активованого «червоного шламу».

У роботі [66] «червоний шлам» обробляли концентрованою сульфатною кислотою, фільтрували, промивали (до рН 7) і сушили залишок, далі розтирали в порошок, а потім застосували його для видалення фосфатів. При цьому досліджували вплив співвідношення кислоти і шламу, час контакту між ними на ступінь видалення фосфатів. На 1 г «червоного шламу» додавали 20 см³

концентрованої H_2SO_4 . Було припущено, що фосфат-іони можуть об'єднуватися чотирма або шістьма зв'язками на поверхні активованого «червоного шламу».

Видалення фторидів з водного розчину з використанням нативного і активованого соляною кислотою «червоного шламу» також було вивчено в [67]. Сорбційна здатність активованого «червоного шламу», в порівнянні з нативним, показала кращий результат. Максимальне видалення фторид-йонів було отримано при рН 5,5. Виявлено, що час, потрібний для встановлення рівноваги адсорбції, склав 2 год. Видалення фторид-йонів з використанням «червоного шламу» було пояснено на основі хімічної природи і специфічної взаємодії з оксидами металів на поверхні адсорбенту.

У роботі [68] досліджували видалення нітратів з водного розчину за допомогою нативного і активованого хлоридною кислотою «червоного шламу». Рівновага адсорбції була досягнута за 60 хв. Адсорбційна ємність активованого «червоного шламу» показала кращі результати, ніж для нативного, при цьому вона зменшувалася при рН вище 7. Адсорбційна ємність нативного і активованого соляною кислотою «червоного шламу» склала 1,859 і 5,858 ммоль/г відповідно. Збільшення сорбційної ємності «червоного шламу» після кислотної обробки пояснюється вилуговуванням содалітових сполук, які, як відомо, запобігають адсорбції, блокуючи вільні адсорбційні місця. Механізм видалення нітратів пояснюється хімічною природою «червоного шламу» і взаємодією між оксидами металів і нітрат-іонів на поверхні. Коротка інформація про сорбційну ємність «червоного шламу» для різних аніонів наведена в таблиці 1.10.

Таблиця 1.10 - Адсорбційна ємність «червоного шламу» по відношенні до аніонів

Адсорбент	Адсорбат	Адсорбційна ємність	Посилання
Термічно-кислотно активований «червоний шлам»	Фосфати	155,2 мг/г	[65]
Кислотно-термічно активований «червоний шлам»	Фосфати	202,9 мг/г	[65]
Нативний «червоний шлам»	Фториди	13,46 мг/г	[69]
Модифікований AlCl_3 «червоний шлам»	Фториди	68,07 мг/г	[69]
Нативний «червоний шлам»	Нітрати	1,859 ммоль/г	[68]
Активованій «червоний шлам»	Нітрати	5,858 ммоль/г	[68]

ВИСНОВКИ ДО ГЛАВИ 1

Таким чином, на підставі критичного огляду літературних наукових джерел можна зробити наступні висновки і обґрунтувати напрямки дослідження в представленій роботі:

- в сучасній науковій літературі широко представлені результати дослідження хімічного та мінерального складу «червоного шламу»;
- для зниження впливу нативного «червоного шламу» на навколишнє середовище, а також для його подальшого використання «червоний шлам» активують (нейтралізують) кислотами, оксидом карбону (IV), морською водою, спіканням та біовилуговуванням;
- на сьогодні відомі такі методи утилізації відходів глиноземних виробництв: вилучення цінних компонентів з «червоного шламу» (двовалентних металів, рідкоземельних елементів); виробництво будівельних матеріалів (цементу, цегли, скла); використання «червоного шламу» в якості наповнювача (виробництво пластику, будівництво доріг, наповнювач для видобування бокситів), у галузі охорони навколишнього середовища (очищення стічних вод, сірковмісних газів, покращення стану ґрунтів, як каталізатор гідрування, гідродехлорування і окиснення вуглеводнів);
- приведені в літературі результати досліджень щодо сорбційних властивостей сорбційного реагенту водоочищення на основі відходів глиноземних виробництв, активованого різними методами, є розрізненими і, до деякої міри, поверхневими; при цьому системний підхід до надання комплексу ознак, що відносять одержані реагенти на основі «червоного шламу» до сорбентів, відсутній;
- сорбційні властивості «червоного шламу» вивчені не достатньо, а ті, які приведені, мають несистемний характер;
- механізм сорбції на активних центрах «червоного шламу», в тому числі, активованого, не є достеменно встановленим.

Отже, як видно з огляду літератури, використання «червоного шламу» після термічної та кислотної нейтралізації (активації) сприяє покращенню його сорбційних властивостей, а саме адсорбційної ємності. Це робить можливим в подальшому використовувати його для очищення стічних вод від політантив – катіонного і аніонного походження. Тому в даній роботі досліджено вплив термічної та кислотної активації «червоного шламу» МГЗ на ефективність видалення катіонів (Cr^{+6} ; Cu^{2+}) та аніонів (PO_4^{3-}).

2 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

2.2 Визначення питомої поверхні сорбційного реагенту

Більшість технологічних процесів визначаються поверхнею реагуючих фаз, оскільки їх швидкість залежить від величини доступної поверхні. Такі характеристики матеріалів, як каталітична активність, електростатичні властивості порошків, світлорозсіювання, здатність до агломерації, здатність утримувати вологу, термін зберігання та безліч інших властивостей сильно пов'язані зі значенням питомої поверхні. Тому визначення питомої поверхні є одним з найбільш поширених методів дослідження показників дисперсності адсорбційних реагентів.

Питому поверхню виражають відношенням загальної поверхні пористого або диспергованого тіла до його маси, або, рідше, одиниці об'єму.

Зазвичай розділяють зовнішню та внутрішню питому поверхню. Таке розділення в певній мірі умовне. Проте, під зовнішньою зазвичай розуміють загальну поверхню всіх частинок з врахуванням їх шорсткості, під внутрішньою – загальну поверхню всіх глибоких тріщин, пор, відкритих до поверхні. Закриті пори, недоступні для проникнення в них молекул газу або рідини, при цьому не враховуються. Загальна поверхня дорівнює сумі зовнішньої та внутрішньої. В той час як зовнішню поверхню можна визначити за допомогою мікроскопічних методів аналізу, для визначення внутрішньої поверхні найбільш точними і широко поширеними на сьогодні є адсорбційні методи [70].

Питому поверхню активованих зразків визначали методом адсорбції бензолу з газової фази.

Перед початком досліджень наважку комплексного реагенту масою 2 г, взяту із точністю до 0,001 г, поміщали в попередньо зважений (разом з кришкою) скляний бюкс і висушували з відкритою кришкою у вакуумній сушарці за температури $373 \div 383$ К протягом години.

Даний метод називається ексикаторним методом визначення питомої

поверхні при адсорбції парів бензолу. Бюкс з наважкою поміщали в ексикаторі з бензолом і через кожні 30 хвилин зважували на аналітичних терезах до встановлення постійної маси. Після цього проводили розрахунок питомої поверхні.

Розрахунок питомої поверхні ($\text{м}^2/\text{г}$) за методом адсорбції бензолу проводили після встановлення постійної маси наважки зразку за формулою [70]:

$$S_{\text{пит}} = \frac{\Delta g \cdot N_A \cdot S_0}{g_{\text{сорб}} \cdot M_{\text{бенз}}},$$

де Δg – маса сорбованого бензолу, г;

N_A – число Авогадро, $6,02 \cdot 10^{23}$ моль $^{-1}$;

S_0 – площа, яку займає одна молекула бензолу, $39 \cdot 10^{-20}$ м 2 ;

$g_{\text{сорб}}$ – маса наважки активованого «червоного шламу», г;

$M_{\text{бенз}}$ – молярна маса бензолу, 78 г/моль.

2.3 Визначення граничного об'єму пор сорбційного простору

Об'єм пор реагенту комплексної дії, що заповнюється при відносному тиску $p/p_s \approx 1$, представляє собою граничний об'єм сорбційного простору, що також називається максимальним сорбційним об'ємом. В деякому наближенні він може бути охарактеризований за даними статичної активності в рівноважних умовах. Максимальна кількість газу (пари), що сорбується одиницею маси сорбенту при рівновазі з газом (парою), що міститься в повітрі за даної температури, і має певну концентрацію, називається рівноважною статичною активністю адсорбенту. При постійному тиску вона являється функцією температури і концентрації.

Рівноважну статичну активність виражають в см 3 пари або газу (при н.у.), що сорбується 1 г адсорбенту (a_s см $^3/\text{г}$); в мг газу (пари) на 1 г сорбенту (мг/г), а також відношенням маси адсорбованого газу (пари) до маси вихідного сорбенту у %. Ці способи вираження пов'язані між собою:

$$a_s [\text{ммоль/г}] = 1/22,4 \cdot a_s [\text{см}^3/\text{г}];$$

$$a_s [\text{ммоль/г}] = 1/M \cdot a_s [\text{мг/г}];$$

$$a_s [\text{ммоль/г}] = 1000/100M \cdot a_s [\%] = 10/M \cdot a_s [\%],$$

де M – молярна маса газу;

22,4 – об'єм 1 ммоль газу (пари) (при н. у.), см^3 .

Часто величину адсорбції відносять до маси адсорбенту, що вміщується в одиниці об'єму шару сорбенту. Якщо Δ – маса 1 см^3 шару адсорбенту (насіпна густина), то рівноважна статична активність 1 см^3 шару адсорбенту складає:

$$a_s [\text{ммоль/см}^3] = \Delta a_s [\text{ммоль/г}].$$

Найбільш простий метод визначення рівноважної статичної активності твердих пористих матеріалів – ексікаторний.

Наважку зразку масою близько 1 г, що взята із точністю до 0,001 г, поміщують в попередньо зважений (разом з кришкою) скляний бюкс, ставлять у нагріту до температури 100-110 °С сушильну шафу і відкривають кришку.

Кожні 30 хвилин закритий охолоджений до кімнатної температури в ексікаторі з CaCl_2 бюкс зважують на аналітичних вагах. Коли відхилення між результатами двох послідовних зважувань не перевищуватиме 0,5 %, бюкс із зразком залишають відкритим в ексікаторі з бензолом на добу.

По закінченні цього часу бюкс закривають і зважують на аналітичних вагах. Об'єм адсорбційного простору розраховують за формулою:

$$a_s = (m_p - m_o) / m_o \cdot d_b,$$

де m_p – маса зразку після контакту із бензолом (без бюкса), г;

m_o – маса вихідного (сухого охолодженого) зразку(без бюкса), г;

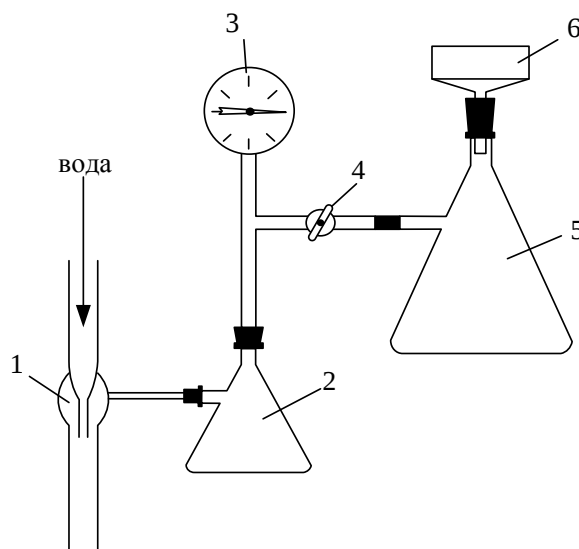
d_b – густина бензолу при даній температурі, г/см^3 .

2.4 Визначення сумарного об'єму пор та об'єму макропор

Метод визначення сумарного об'єму пор заснований на заповненні водою пор розміром від 0,3 до 10^4 нм при кип'ятінні наважки зразка у воді та видалення надлишку води з поверхні зерен шляхом відсмоктування за певних умов.

Для визначення сумарного об'єму пор по воді збирають пристрій, загальний вигляд якого представлений на рисунку 2.1. При роботі водоструминного насоса 1

шляхом зміни витрати води водопровідним краном регулюють розрядження, яке вимірюють манометром 3. Колба 2 слугує буферною ємкістю. Запірний кран 4 (з отвором скляним діаметром 6-8 мм) пристосований для відключення колби 5, до якої кріпиться порцелянова лійка Бюхнера 6.



1 – водоструминний насос; 2 – проміжна буферна ємкість; 3 – манометр; 4 – кран з'єднувальний скляний; 5 – колба Бунзена; 6 – лійка Бюхнера

Рисунок 2.1 - Схема лабораторної установки для визначення об'єму пор по воді

Зразок висушують в сушильній шафі за температури 100-110 °С протягом 1 год у порцеляновій чашці. Із висушеної проби насипають в мірний циліндр при слабкому струшуванні 10 см³ дослідженого зразка і пересипають в попередньо зважений бюкс, закривають кришкою і зважують з похибкою не більше 0,01 г.

Після зважування зразок кількісно переносять до конічної колби, заливають 100 см³ води і відмічають її рівень. Вміст колби кип'ятять протягом 15 хвилин, після чого добавляють холодну дистильовану воду до початкового об'єму і зовнішню поверхню колби охолоджують водою з крану до кімнатної температури.

На дно порцелянової лійки 6 вкладають паперовий фільтр і змочують його водою. При закритому крані 5 в системі створюють розрядження 60 мм рт. ст.,

потім поворотом крану 5 створюють розрядження в колбі, після чого колбу знову відключають. Увесь час уважно стежать за тим, щоб при відсмоктуванні фільтр щільно прилягав до дна лійки і щоб з'єднувальні шланги не перетискалися.

Уміст конічної колби обережно без втрат переносять в лійку для відсмоктування і розрівнюють зразок по поверхні фільтру шпателем. Поворотом крану починають відсмоктування, одночасно запускаючи секундомір, і протягом 3 хвилин підтримують розрядження 60 мм рт. ст.

По закінченні цього часу зразок зсипають в бюкс, в якому проводили початкове зважування, для чого колбу з лійкою обережно нахиляють при відкритому крані, слідкуючи за тим, щоб вода не потрапила у лійку. Зерна, що залишились на фільтрі, акуратно знімають шпателем, переносять в бюкс без втрат і закривають кришкою. Бюкс з вологим зразком зважують з похибкою не більше 0,01 г не пізніше чим через 3 хвилини після закінчення відсмоктування.

Перекривають кран, знімають фільтр, із колби виливають воду та підготовляють установку для наступного досліду. Розрахунок сумарної поруватості ведуть за формулою:

$$V_{\Sigma} = (m_p - m_o) / m_o \cdot d_{H_2O},$$

де m_p – маса вологого зразка (без бюкса), г;

m_o – маса вихідного зразка (без бюкса), г;

d_{H_2O} – густина води за даної температури, г/см³.

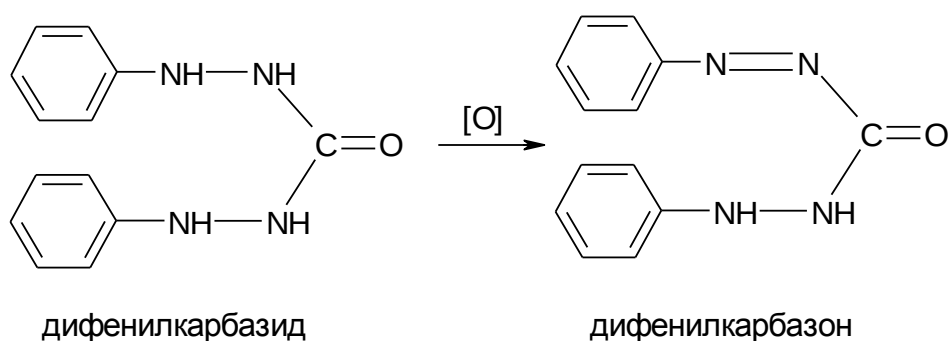
Об'єм макропор ($V_{\text{мак}}$, см³/г) зразка знаходять за різницею між сумарною пористістю V_{Σ} і граничним об'ємом адсорбційного простору a_s :

$$V_{\text{мак}} = V_{\Sigma} - a_s.$$

2.5 Визначення концентрації сполук хрому

Дифенілкарбазид в кислому середовищі взаємодіє із сполуками хрому з утворенням розчинної сполуки червоно-фіолетового кольору. В спектрі поглинання продукту реакції спостерігається інтенсивна смуга з $\lambda_{\text{мак}}=540$ нм і $\epsilon_{\text{мак}}=4,2 \cdot 10^4$ [71].

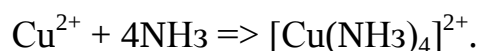
Цю фотометричну реакцію вивчали неодноразово, однак механізм її до кінця не виявлений. Припускають, що спочатку дихромат-іон окиснює дифенілкарбазид до дифенілкарбазону:



В Додатку А наведена стандартна методика визначення хрому за дифенілкарбазидом.

2.6 Визначення концентрації міді

При дії надлишку аміаку на розчин солі міді з'являється інтенсивне синє забарвлення, що викликається утворенням комплексних іонів [71]:



В спектрі поглинання продукту реакції спостерігається інтенсивна смуга з $\lambda_{\text{max}}=540$ нм. В Додатку Б наведена стандартна методика визначення міді у вигляді аміаку.

2.7 Визначення фосфатів у вигляді фосфорномолібденової кислоти

Фосфат-іони у кислому середовищі в присутності надлишку молібдату утворюють фосфорно-молібденову гетерополікислоту, що має слабо-жовте забарвлення і поглинає випромінювання в УФ спектральному діапазоні. Цю сполуку використовують для визначення фосфатів у відносно концентрованих розчинах [71].

У вигляді фосфорномолібденової кислоти фосфати визначають в сталях, нікелі, міді, хромі, алюмінієвих і титанових сплавах, органічних сполуках, біологічних матеріалах, нафтопродуктах, природних і стічних водах. Цим

способом можна визначати ортофосфати в присутності фосфітів і органічних сполук фосфору.

Визначенню фосфору у вигляді фосфорномолібденової кислоти заважають сильні відновники і окисники, а також миш'як (V), кремній і германій, що утворюють з молібдатом гетерополікислоти, які відновлюються до відповідних синей. Заважаюча дія титана і цирконію пов'язана з тим, що в процесі отримання фосфорномолібденової кислоти ці елементи каталізують відновлення молібдату.

В Додатку В наведена стандартна методика визначення концентрації фосфору у вигляді фосформолібденової кислоти

2.8 Визначення точки нульового заряду комплексного реагенту

Точка нульового заряду (ТНЗ) – це значення рН, за якого відбувається зміна заряду поверхні сорбента. Таким чином, останній може адсорбувати протилежно заряджені йони залежно від інтервалу рН середовища. Так, в кислому середовищі, за рахунок надлишку протонів, активні центри досліджуваних зразків, стають позитивно зарядженими, і реагент набуває аніонообмінних властивостей. В лужному середовищі, навпаки, при надлишку гідроксид-аніонів активні центри зразка заряджаються негативно і він стає катіонообмінником.

Спосіб 1. Для визначення точки нульового заряду готували розчини фонового електроліту об'ємами 50 см^3 з концентраціями NaCl 0,1, 0,01, 0,001 моль/дм³ та вмістом одержаних реагентів 5 г/дм³. Розчини переносили в колби для титрування, закривали кришками і відстоювали протягом 1 доби. Після цього розчини титрували розчинами HCl та NaOH концентраціями 0,1 моль/дм³. Титрування припиняли, коли кожне наступне значення рН відрізнялося від попереднього не більше, ніж на 0,02. В одній системі координат будували криві потенціометричного титрування в присутності фонового електроліту (NaCl) з трьома різними концентраціями. Точка, в якій незалежно від концентрації фонового електроліту, значення рН були аналогічні, і є точкою нульового заряду [72].

Спосіб 2. Цей спосіб базується на титруванні суспензії синтезованих зразків розчином HCl концентрацією $0,1 \text{ моль/дм}^3$. Для цього було розчинено по $0,5 \text{ г}$ зразків у $100 \text{ см}^3 \text{ NaCl}$ концентрацією $0,1 \text{ моль/дм}^3$, після чого додають $0,5 \text{ см}^3 \text{ NaOH}$. Зразок залишають на 1 добу для стабілізації значення pH . Суспензія титрувалась HCl концентрацією 1 моль/дм^3 , значення pH фіксувалось після додавання $0,1 \text{ см}^3 \text{ HCl}$, після попереднього перемішування протягом 30 хв. Холосте титрування проводилось таким же чином, але без додавання синтезованих зразків [70].

ВИСНОВКИ ДО ГЛАВИ 3

1. Здійснено огляд літературних джерел, згідно якого використання «червоного шламу» після термічної та кислотної нейтралізації (активації) сприяє покращенню його сорбційних властивостей і можливості використання його для очищення стічних вод від поллютантів – катіонного і аніонного походження

2. Для процесу активації «червоних шламів» керувались наступними параметрами: співвідношенням маси кислоти до маси шламу (1:1,5...2), часом кислотної активації (1 та 24 год), температурою активації (110 та 150 °C) та типом кислоти (H_2SO_4 , HNO_3 , HCl).

3. Виявлено, що за двома способами визначення рН ТНЗ для зразка активованого кип'ятінням в сульфатній кислоті становить 4-4,7, а для зразків активованих просочуванням а нітратній, сульфатній та хлоридній кислотах 5,5-5,9; 4,9-5,5 та 5,1-5,7 відповідно, тому заряд їх поверхні змінюється при низьких значеннях рН, тоді як рН ТНЗ нативного «червоного шламу» склало 8,1-8,6. Це дає підстави вважати, що активовані зразки мають більшу селективність по відношенню до йонів з позитивним знаком заряду.

4. Виявлено, що на ефективність сорбції катіонів (сполук хрому та міді (II)) та аніонів (фосфат-іони) активованими зразками значно впливає спосіб кислотної активації «червоного шламу», рН середовища, час контакту, початкова концентрація поллютантів та йонна сила розчину.

6. Визначено, що активований кип'ятінням із сульфатною кислотою «червоний шлам» має найбільшу площу поверхні (78 $\text{м}^2/\text{г}$), в порівнянні із зразками активованими просочуванням відповідними кислотами (58-64 $\text{м}^2/\text{г}$), тоді як площа поверхні нативного «червоного шламу» одержаного з Миколаївського глиноземного заводу становить 29 $\text{м}^2/\text{г}$.

7. Встановлено такі сорбційні характеристики активованих зразків, як: сумарний об'єм пор (від 0,29 до 0,42 $\text{см}^3/\text{г}$), об'єм макропор (від 0,22 до 0,33 $\text{см}^3/\text{г}$) та граничний об'єм пор (від 0,05 до 0,09 $\text{см}^3/\text{г}$), тоді як для нативного «червоного шламу» вони склали 0,24; 0,19 та 0,05 відповідно.

4 ОХОРОНА ПРАЦІ ТА БЕЗПЕКА В НАДЗВИЧАЙНИХ СИТУАЦІЯХ

Для здійснення експериментальних досліджень, в експерименті використовували шкідливі речовини, скляний і порцеляновий лабораторний посуд, електрична та теплова енергія. Робота виконувалася в лабораторії кафедри технології неорганічних речовин та загальної хімічної технології хіміко-технологічного факультету Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут». Експериментальна частина виконана з урахуванням вимог охорони праці, пожежної безпеки та безпеки на виробництві. У даному розділі, на основі результатів аналізу шкідливих небезпечних факторів в лабораторії, розроблено заходи та засоби для поліпшення умов праці, пожежної безпеки в лабораторії та безпеки в надзвичайних ситуаціях.

4.1 Виявлення і аналіз шкідливих і небезпечних виробничих факторів. Заходи з охорони праці

4.1.1 Повітря робочої зони

Згідно ДСН 3.3.6.042-99 роботи, які виконуються в лабораторії, відносяться до категорії І б – легкі роботи [73]. У таблиці 4.1 наведені санітарні норми мікроклімату, а також їх фактичні значення. Робота в лабораторії є небезпечною через ймовірність отримання працівниками професійних захворювань та отруєнь. Це пов'язано з тим, що в процесі роботи доводиться працювати з хімічними речовинами, здатними згубно впливати на організм людини.

Температура повітря в приміщенні є оптимальною і становить 18 °С в холодний період року та 21 °С в теплий період року. Відповідають нормі також значення відносної вологості повітря та швидкості руху повітря в лабораторії. Тобто мікроклімат приміщення відповідає санітарним нормам. В холодний період року фактичні значення параметрів мікроклімату підтримуються за рахунок використання системи центрального водяного опалення.

У хіміко-технологічній лабораторії використовується вентиляційна система загальнообмінного типу та встановлена витяжна шафа, що представляє собою ковпак великої ємності, всередині якого проводяться роботи зі шкідливими речовинами.

Таблиця 4.1 – Санітарні норми мікроклімату в робочих приміщеннях

Категорія робіт	Період року	Параметри мікроклімату					
		Температура, °C		Відносна вологість повітря, %		Швидкість руху повітря, м/с	
		Допустима	Фактична	Допустима	Фактична	Допустима	Фактична
Легка 16	Теплий	28	28	40-60	51	< 0,3	0,3
	Холодний	20-24	20	до 75	60	до 0,2	0,1

У таблиці 4.2 наведена коротка санітарна характеристика приміщення лабораторії.

Для нормалізації параметрів мікроклімату робочої зони реалізовані наступні заходи:

- кондиціювання повітря;
- заміна шкідливих речовин менш шкідливими;
- використання засобів індивідуального захисту.

Таблиця 4.2 – Санітарна характеристика приміщення лабораторії

Назва лабораторії	Шкідливі речовини, що виділяються, причини їх виділення	Група шкідливої речовини, характеристика шкідливої дії	ГДК шкідливої речовини у повітрі робочої зони, мг/м ³	Клас небезпечності	Засоби індивідуального захисту: тип, марка, ГОСТ	Засоби долікарняної допомоги	Методи контролю вмісту шкідливих речовин у повітрі робочої зони
1	2	3	4	5	6	7	8
Хіміко-технологічна	Хлоридна кислота, випаровування, розлив, внаслідок необачності працівників	Подразнюючі. Подразнює шкіру, слизові оболонки, викликає опіки.	5	II	Фільтруючий промисловий противогаз марки В за ГОСТ 12.4.013. Спецодяг типу К50 за ГОСТ 12.4.103. Захисні окуляри типу Г за ГОСТ 12.4.013.	Промити уражену ділянку водою протягом 5-10 хв, краще під тиском, накласти пов'язку з содової каші.	Періодичний контроль за допомогою індикаторних методів хімічного аналізу
	Нітратна кислота, випаровування, розлив, внаслідок необачності працівників	Подразнюючі. Подразнює шкіру, слизові оболонки, викликає опіки.	2	III	Фільтруючий промисловий противогаз марки В за ГОСТ 12.4.013. Захисні герметичні окуляри. Захисний одяг з кислотостійкої тканини. Гумові рукавички ГОСТ 20010-74.	Промити уражену ділянку водою протягом 5-10 хв, краще під тиском, накласти пов'язку з содової каші.	Періодичний контроль за допомогою індикаторних методів хімічного аналізу

Продовження таблиці 4.2

2	3	4	5	6	7	8
Сульфатна кислота, випаровування, розлив, внаслідок не обачності працівників	Викликає опіки з великою глибиною пошкодження, подразнює слизові оболонки	1	II	Халат ГОСТ 12.4.103-83, напівмаска ГОСТ 12.4.034-85	Промивання місця ураження водою, нейтралізація розчином соди	Періодичний контроль за допомогою індикаторних методів хімічного аналізу
Гідроксид натрію, розсип, внаслідок не обачності працівників	Подразнюючі. Подразнює шкіру, слизові оболонки, викликає опіки	0,5	II	Гумові рукавички ГОСТ 20010-74, захисний халат, респіратор РПГ-67, захисні окуляри ОП-1.	Промити водою шкіру протягом 10 хв., потім накласти примочки з 5 % розчину оцтової кислоти. При потраплянні у очі промити водою та фізіологічним розчином протягом 10-30 хв. Закапати очі 2% розчином новокаїну.	Вловлюють воронкою із скляною пористою пластиною. За допомогою кислотно-лугових індикаторів, які змінюють своє забарвлення в залежності від рН середовища.

4.1.2 Виробниче освітлення

Роботи в лабораторії, згідно ДБН В. 2.5-28-2009, відносяться до IV в розряді зорових робіт [74]. Приміщення лабораторії забезпечено природним і штучним освітленням, яке здійснюється за допомогою люмінесцентних ламп.

Норми освітлення робочих місць і КПО для зорової роботи середньої точності, згідно ДБН В.2.5-28-09, представлені у таблиці 4.3. У приміщенні лабораторії природне бокове одностороннє освітлення. В якості джерел штучного освітлення використовуються люмінесцентні світильники ВОД з лампами ЛБ, які розміщені у верхній зоні приміщення для здійснення загального рівномірного та загального локалізованого освітлення. Дані світильники за своєю будовою є

захищеними від пилу, вологи і хімічно активного середовища. Напруга мережі 220 В.

Таблиця 4.3 – Санітарні норми параметрів освітлення робочого місця

Освітлення робочих поверхонь при штучному освітленні, лк			КПО при боковому при природньому освітленні, %	КПО при сумісному освітленні, %
комбіноване	загальне	фактичне		
400	200	200	1	0,9

Для поліпшення освітленості в лабораторії стіни пофарбовано у світлі тони. Раз на рік передбачено очищення вікон та плафонів. Для контролю освітленості двічі на рік, у відповідності з ГОСТ 24940-96, заплановано проводити вимірювання освітлення за допомогою фотоелектричного люксметра типу Ю-116.

4.1.3 Захист від шуму і вібрації

Шум в лабораторії виникає при роботі витяжної шафи, при перетиранні і перемішуванні твердих матеріалів вручну, при роботі озонатора, водоочисної установки.

Згідно ДСН 3.3.6.03799, допустимий рівень звуку при виконанні висококваліфікованої роботи, вимірювальної та аналітичної роботи складає 60 ДБА.

Загальний рівень шуму при виконанні науково-дослідної роботи складає 52 ДБА, і, отже, не перевищував норму. Таким чином, розробляти додаткові заходи щодо зниження рівня шуму немає потреби.

4.1.4 Електробезпека

У приміщенні лабораторії передбачено живлення електрообладнання від трифазної чотирьохпровідної електричної мережі змінного струму промислової частоти напругою 380/220 В з глухозаземленою нейтраллю. Можливою причиною

ураження електричним струмом в лабораторії є випадковий дотик до корпусу пошкодженого приладу чи до струмопровідної частини з порушеною ізоляцією, або ситуація, коли людина дотикається до ушкодженого приладу, стоячи на вологій підлозі.

Згідно ГОСТ 12.1.038-82 гранично допустимі значення струмів, що проходять через людину, і напруга дотику дорівнюють:

- при нормальному режимі: $I_{\text{л}} = 0.3 \text{ мА}$, $U_{\text{пр}} = 2\text{В}$, $t \leq 10 \text{ хв}$ / добу;
- при аварійному режимі $I_{\text{л}} = 6 \text{ мА}$, $U_{\text{пр}} = 36 \text{ В}$, $t > 1 \text{ с}$.

Порівнюють розрахункове значення із гранично допустимим значенням струму (I , мА):

$$I_{\text{л}} = \frac{U_{\phi} \cdot 10^3}{R_{\text{л}} + R_o}, \quad (4.1)$$

де $R_{\text{л}}$ – опір тіла людини, Ом;

R_o – опір нейтралі заземлення, Ом;

U_{ϕ} – фазова напруга, В.

$$U_o = I_{\text{л}} \cdot R_{\text{л}} \cdot 10^3, \text{ В}; \quad (4.2)$$

$$R_{\text{л}} = 2\text{кОм}; \quad R_o = 4\text{Ом}; \quad (4.3)$$

$$I_{\text{л}} = \frac{220 \cdot 10^3}{2000 + 4} = 110 \text{ мА}; \quad (4.4)$$

$$U_o = 0,11 \cdot 2000 = 220 \text{ В}. \quad (4.5)$$

Як видно з порівняння розрахованих величин із допустимими, при порушенні вимог ПУЕ можливі електротравми з важкими наслідками.

Лабораторні приміщення за небезпекою ураження людей електричним струмом відносяться до класу приміщень без підвищеної небезпеки. На підставі результатів аналізу небезпеки експлуатації електричного обладнання в лабораторії з урахуванням вимог нормативної документації реалізовані наступні заходи для захисту працівників від ураження електричним струмом:

- занулення корпусів обладнання у відповідності з ПУЕ;

- ізоляція струмопровідних частин обладнання, всі відкриті електричні контакти та місця з'єднання проводів в електричній схемі накриті ізоляційними ковпачками, $R_{из}$ не менше 0,5 Ом;
- на робочі місця струм підводиться прихованою електропроводкою;
- контрольно-вимірювальне обладнання розміщується на щитках, зручних для спостереження і обслуговування;
- захисне відключення забезпечує автоматичне відключення електроустаткування при виникненні в ньому небезпеки ураження струмом;

В лабораторії є загальний рубильник, що дозволяє здійснювати відключення всієї мережі високої напруги. Як основні захисні засоби передбачено інструменти з ізольованими ручками, гумовими килимками, ізолюючими підставками.

Під час роботи постійно проводиться перевірка справності електроізоляції проводки.

4.2 Безпека в надзвичайних ситуаціях

4.2.2 Атестація робочих місць

Оцінка фактичного стану праці на робочому місці проводяться за даними атестації робочого місця і спеціальних інструментальних вимірів рівнів факторів виробничого середовища, які відображені на карті умов праці робочого місця дослідника. Дані занесені до таблиці 4.4

Дата заповнення: 1 травня 2015 року

Відповідальний за заповнення карти: Зборовська Б.О.

Назва дільниці: Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут», Хіміко-технологічний факультет, кафедра технології неорганічних речовин та загальної хімічної технології, хімічна лабораторія, аудиторія №162.

Таблиця 4.4 – Карта умов праці на робочому місці в лабораторії

№ п/п	Фактори виробничого середовища	Нормативи ГДК	Фактичне значення	Ступінь шкідливості фактора, бали	Тривалість за зміну, Т	Шкідливість фактична бали
1	2	3	4	5	6	7
Шкідливі хімічні речовини, мг/м ³ :						
1	Хлоридна кислота (II клас безпеки)	5	-	1	0,1	0,1
2	Нітратна кислота (III клас безпеки)	2	-	1	0,1	0,1
3	Сульфатна кислота (II клас небезпеки)	1	-	1	0,1	0,1
4	Гідроксид натрію (II клас небезпеки)	0,5	-	1	0,1	0,1
Мікроклімат у приміщенні:						
1	Температура повітря, °C	17 - 19	18	-	1	-
2	Швидкість повітря, м/с	0,2	0,2	-	1	-
3	Відносна вологість повітря, %	60-40	50	-	1	-
Напруженість праці:						
1	Увага (% часу зміни)	70	70	-	0,7	
2	Час спостереження за ходом лабораторного процесу без активних дій, % тривалості зміни	20	20	-	0,4	
3	Освітленість в приміщенні, лк	300	300		0,5	
4	Виробнича і локальна вібрація	63	32		0,3	

Продовження таблиці 4.4

1	2	3	4	5	6
5	Інфразвук, дБ	відсутній	-	-	-
6	Ультразвук, дБ	відсутній	-	-	-

Сумарна фактична шкідливість становить 0,2 бали. Розмір доплати до тарифної ставки буде становити 4 %.

Згідно з даними карти умов праці на робочому місці інженера воно підлягає раціоналізації. У відповідних підрозділах наведені засоби і заходи для забезпечення здорових і безпечних умов праці та їх покращення.

4.2.3 Безпека проведення експериментальної частини НДР

Під час роботи в лабораторній кімнаті небезпеку для здоров'я працюючих представляє робота з фотоелектрокалориметром, електропеччю, скляним посудом, порошками, а також шкідливими речовинами. При роботі електрична піч має дуже високу температуру (до 1100 °С). Робота в лабораторній кімнаті без захисних засобів може призвести до отримання опіків різного ступеня. Пил запилює і подразнює слизові оболонки очей, верхні дихальні шляхи і викликає різні захворювання легенів.

При виконанні експериментальної частини НДР існує небезпека отримання механічних травм (порізів, наприклад), оскільки використовується скляний і порцеляновий посуд. Травми можуть бути отримані через використання битого посуду, а також через використання замість термостійкої – звичайної посуду. При порізі, або проколі битим склом, шкідливі речовини можуть потрапити в кров, що може призвести до тяжких наслідків. При порушенні методики проведення охолодження, після термообробки, можуть бути отримані термічні опіки.

На підставі результатів аналізу небезпеки проведення робіт в лабораторії реалізуються наступні заходи, спрямовані на запобігання травматизму на робочому місці:

- до самостійного виконання робіт в лабораторії допускаються особи, які досягли 18 років і пройшли медичний огляд, вступний інструктаж з охорони праці, первинний інструктаж на робочому місці та пожежної безпеки, а також пройшли професійне навчання;
- всі роботи, пов'язані з виділенням шкідливих речовин, напilenням, проводяться у витяжній шафі;
- не використовується посуд, який має тріщини або відбиті краї;
- посуд, який має тріщини, не використовується для робіт, пов'язаних з нагріванням;
- не нагрівається нетерmostійкий посуд, а також різко не охолоджувати нагрітий посуд;
- запаси реактивів зберігаються в тарі з написом, вказуючи їх зміст, в спеціально обладнаних, добре вентильованих сухих приміщеннях на постійних місцях;
- необхідні для щоденної роботи реактиви в обмежених кількостях зберігаються в шафах для реактивів у лабораторному приміщенні;
- зберігання їжі і харчових продуктів передбачено в окремих приміщеннях;
- особистий одяг зберігається в шафах в неробочому приміщенні;
- робочий одяг зберігається окремо від особистого;
- працівники лабораторії забезпечені спецодягом та засобами індивідуального захисту: гумовими рукавицями, респіраторами, халатами з бавовняної тканини.

У медичній аптечці на робочому місці передбачено наявність розчинів крохмалю, йоду, бинт і вата. Наявність шкідливих речовин в повітрі періодично контролюється в залежно від класу небезпеки використовуваних речовин. Перед виходом з лабораторії необхідно відключити подачу електроенергії. Допустима температура поверхні печі:

$$t_{\text{п}} = t_{\text{опп.р.з.}} + 2^{\circ}\text{C}, \quad (4.6)$$

де $t_{\text{п}} = 24^{\circ}\text{C} + 2^{\circ}\text{C} = 26^{\circ}\text{C}$,

$t_{\text{опп.р.з.}} - 24^{\circ}\text{C}$ допустима температура.

4.2.4 Пожежна безпека

Можливі причини виникнення пожежі в лабораторії:

- порушення ізоляції електропроводки;
- виділення тепла в результаті хімічних реакцій;
- вплив високих температур на речовину;
- загоряння речовин при їх одночасному зберіганні;
- виникнення короткого замикання електропроводки;
- займання горючих речовин при попаданні в них окиснювача;
- перевантаженість електричної мережі, результатом якої є нагрів і загоряння електропроводки або схем електрообладнання.

Будівля, в якій знаходяться лабораторії, побудована з матеріалу, який важко загорається, і відноситься до III ступеня вогнестійкості. Для забезпечення пожежної безпеки в лабораторії застосовуються наступні заходи:

- до роботи допускаються особи, які пройшли протипожежний інструктаж;
- вентиляційні системи, повітропроводи, витяжні шафи виготовлені з вогнестійкого вогнетривкого матеріалу;
- приміщення лабораторії забезпечено автоматичною пожежною сигналізацією, теплові датчики розташовані на стелі і спрацьовують при підвищенні температури до заданої межі. З метою захисту від загоряння всі прилади та електрообладнання забезпечені запобіжниками;
- встановлено максимально допустимі температури нагріву;
- в приміщенні лабораторії встановлено швидкодіючі засоби захисного відключення можливих джерел загоряння;
- для усунення вогню пожежі, що виникла, є вогнегасники вуглекислотні ОУ-2, ковдри, ящик з піском.

Для гасіння невеликих вогнищ, загорянь горючих рідин, газів, електроустановок напругою до 1000 В, металів і їх сплавів використовуються порошкові вогнегасники ОП-1, ОП-25, ОП-10.

Від прямого удару блискавки будівля захищена груповими стрижньовими блискавковідводами, а від занесення високих потенціалів блискавки – заземленням електропровідних комунікації до стінки і в середині будівлі.

Показники пожежо- та вибуховонебезпечних речовин та матеріалів, що знаходяться в лабораторії, наведено в таблиці 4.5.

Таблиця 4.5 – Показники пожежної та вибухової небезпечності речовин та матеріалів. Класифікація виробництва пожежо- та вибухонебезпечності

Назва дільниць, приміщень зовнішніх установок	Речовини, що мають обіг у виробництві	Агрегатний стан речовини в нормальних умовах	Горючість, займистість, вибухонебезпечність	Показники пожежо- і вибухонебезпечності			Вогнегасячі засоби	Категорія приміщення за ОНТП 34- 86	Клас приміщення (зони) і зовнішніх установок згідно з ПУЕ	Категорія об'єкта і тип зони захисту по влаштуванню грозозахисту згідно з БН 305-77
				Температура спалаху	Температура займання	Температура самозаймання				
лабораторія	Деревина	тв.	горить	225	225	260	ВВ-2, ВВ-5	В	В-16	ІІ-б
	Текстоліт	тв.	горить, важкоспалахуючий	358	363	500	ВВ-2, ВВ-5	В	В- ІІа	ІІ-б

4.2.5 Аналіз небезпеки об'єкта

Згідно з Положенням «про план ліквідації аварійних ситуацій» лабораторія відділу Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут», Хіміко-технологічного факультету, кафедри технології неорганічних речовин та загальної хімічної технології, відноситься до категорії потенційно небезпечних об'єктів, рівня Б. Згідно з класифікацією пожеж за ГОСТ 27331-87, пожежа відноситься до класу В підкласу В2, який характеризується горінням рідких речовин розчинних у воді (спирт, ацетон та ін.).

Аварійні ситуації можуть виникнути в разі: ураження електричним струмом, виходу з ладу водопостачання, витікання газу з балонів, вибуху балонів

з киснем, підвищеної загазованості приміщення, розливу розчинів концентрованих реагентів, виходу з ладу механічного та електричного обладнання, займання або самозаймання речовин, виходу з ладу вентиляції та інше.

В разі аварійної ситуації забороняється допускати сторонніх осіб в небезпечну зону, повідомити про те, що сталося керівника робіт. Особи, як і зайняті ліквідацією аварій, повинні бути забезпечені індивідуальними засобами захисту. При виникненні пожежі викликати пожежну частину та приступити до гасіння підручними засобами пожежогасіння. Якщо є потерпілі надавати їм першу медичну допомогу; при необхідності викликати швидку допомогу. Виконувати всі вказівки керівника робіт по ліквідації небезпеки.

4.2.6 Оцінка надійності захисту робітників і службовців об'єкта з використанням захисних споруд за місткістю

Місткість ЗС визначають відповідно до прийнятих норм за площею і об'ємом приміщень на одну людину. Розрахунок роблять окремо по кожній захисній споруді, а потім визначають загальну кількість місць в усіх сховищах на об'єкті і показник інженерного захисту за місткістю K_m .

1. Розрахунок кількості місць $M_{пр}$ за площею приміщення для укриття людей, $S_{пр}$, виходячи з норми на одну людину: $S_1 = 0,5 \text{ м}^2$, якщо висота h становить 2,15–2,9 м, що дозволяє встановити двоярусні нари, S_1 становить $0,4 \text{ м}^2$, якщо висота h становить 2,9–3,5 м, що дозволяє встановити триярусні нари:

$$M_{пр} = \frac{S_{пр}}{S_1}, \quad (4.7)$$

$$M_{пр1} = 24/0,5 = 48 \text{ ос};$$

$$M_{пр2} = 190/0,5 = 380 \text{ ос};$$

$$M_{пр3} = 190/0,5 = 380 \text{ ос}.$$

2. Розрахунок кількості місць за об'ємом приміщень M_o (перевіряють відповідність об'єму повітря приміщень на одну людину – не менше $1,5 \text{ м}^3$. Ця кількість повітря передбачена для забезпечення життєдіяльності людей протягом 3–4 год на випадок, коли буде порушено повітряпостачання):

$$M_o = \frac{(S_{\text{пр}} + S_d) h}{1,5}, \quad (4.8)$$

$$M_{o1} = (24 + 5) \cdot 2,3 / 1,5 = 44 \text{ ос.}$$

$$M_{o2} = (190 + 65 + 10) \cdot 2,3 / 1,5 = 406 \text{ ос.}$$

$$M_{o3} = (190 + 65 + 10) \cdot 2,3 / 1,5 = 406 \text{ ос.}$$

3. Розраховують загальну місткість усіх захисних споруд об'єкта:

$$M_3 = 48 + 380 + 380 = 808 \text{ ос.}$$

4. Визначають коефіцієнт місткості захисних споруд об'єкта:

$$K_M = \frac{M_3}{N}, \quad (4.9)$$

$$K_M = 808 / (110 + 265 + 315 + 45) = 1,1.$$

5. Визначають потрібну кількість пар у кожній захисній споруді: двоярусних $H = M/5$ (одні нари завдовжки 180 см забезпечують 4 місця для сидіння, 1 для лежання) троярусних $H = M/6$ (4 місця для сидіння, 2 для лежання).

$$H_1 = 48 / 5 = 9 \text{ нар;}$$

$$H_2 = 380 / 5 = 76 \text{ нар;}$$

$$H_3 = 380 / 5 = 76 \text{ нар.}$$

Оскільки $K_M > 1$, то захисні споруди дозволяють розмістити всіх працівників.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Косогіна, І. В. Ресурсозберігаючі технології коагуляційного очищення стічних вод : [монографія]./ І. В. Косогіна, І. М. Астрелін – Одеса : Екологія, 2011.– 132 с. – ISBN 978-966-8740-80-0.
2. Chandra, M. Progress of Red Mud Utilization: An Overview [Text] / M. Chandra, S. Harekrushna, K. Santosh, et. al. // Himanshu American Chemical Science Journal. – 2014. Vol. 476. – 255-279 p.
3. Губіна, В. Г. Червоні шлами Миколаївського глиноземного заводу – цінна техногенна сировина [Текст] / В. Г. Губіна, В. М. Кадошніков //– Геолого-мінералогічний вісник. – № 2. – 2005 – 102 с.
4. Tsakiridis, P. Red mud addition in the raw meal for the production of Portland cement clinker [Text] / P. Tsakiridis, S. Agatzini-Leonardou, P. Oustadakis // Journal of Hazardous Materials. – 2004. Vol. 116. – 103-110 p.
5. Dong-Yan, L. Stockpiling and comprehensive utilization of red mud research progress [Text] / L. Dong-Yan, W. Chuan-Sheng // Materials. – 2012. Vol. 5. – 1232-1246 p.
6. Wang, P. Physical and Chemical Properties of Sintering Red Mud and Bayer Red Mud and the Implications for Beneficial Utilization [Текст] / P. Wang, L. Dong // Materials. – 2012. Vol. 5 Issue 10. – 1800-1810 p.
7. Khaitan, S. Mechanisms of Neutralization of Bauxite Residue by Carbon Dioxide [Text] / S. Khaitan, D. Dzomback, V. Gregory // Journal of Environmental Engineering. – 2009. Vol. 6. – 433-438 p.
8. Chunmei, S. Carbondioxide sequestration via pH reduction of red mud using liquid CO₂ [Text] / S. Chunmei, X. Jianhang, B. Eric, E. Robert // ACS Division of Fuel Chem. – 2005. Vol. 45(4). – 703-705 p.
9. Cooling, D. J. Improving the sustainability of residue management practices- Alcoa World Alumina Australia [Text] / D. J. Cooling // Fourie A and Jewell RJ (Eds). Australian Centre of Geomechanics, Perth, Australia. – 2007. – ISBN 0-9756756-7-2:3-14.

10. Orhsenkiihnn, P. M. Recovery of lanthanides and yttrium from red mud by selective leaching [Text] / P. M. Orhsenkiihnn, T. Lybempudu; K. M. Ochsenkiihn // *Anal. Chim. Acta.* – 1996. Vol. 319. – 249-254 p.
11. Zhang, J. J. Experimental investigation on leaching metals from red mud (In Chinese) [Text] / J. J. Zhang, Z. G. Den, T. H. Xu // *Light Metals.* – 2005. Vol. 2. – 13-15 p.
12. Wang, K. Q. Study of hydrochloric acid leaching scandium from red mud [Text] / K. Q. Wang, Y. B. Yu, H. Wang, C. Chen // *Chin. Rare Earths.* – 2010. Vol. 31. – 95-98 p.
13. Qiu, X. R. Reasonable utilization of red mud in the cement industry (In Chinese) [Text] / X. R. Qiu, Y. Y. Qi // *Cem. Technol.* – 2011. Vol. 6. – 103-105 p.
14. Kalkan, E. Utilization of red mud as a stabilization material for the preparation of clay liners [Text] / E. Kalkan // *Eng. Geol.* – 2006. Vol. 87. – 220-229 p.
15. Cement Research Institute of Construction Engineering. In Red Mud Sulfate Cement (In Chinese) // Metallurgy Industry Press: Beijing, China. – 1960.
16. Yang, A. P. The development of brick made of red mud and fly ash [Text] / A. P. Yang // *Light Metals.* – 1996. Vol. 12. – 17-18 p.
17. Yang, J. K. Study on glass-ceramics mostly made from red mud and fly ash (In Chinese) [Text] / J. K. Yang; D. D. Zhang; B. Xiao; X. P. Wang // *Glass Enamel.* – 2004. Vol. 32. – 9-11 p.
18. Qi, J. Z. Experimental Research on Road Materials of Red Mud [Text] / J. Z. Qi // University of Huazhong Science and Technology, Wuhan, China. – 2005.
19. Yang, L. G. Pumped and cemented red mud slurry filling mining method (In Chinese) [Text] / L. G. Yang, Z. L. Yao, D. S. Bao // *Mining Res. Develop.* – 1996. Vol. 16. – 18-22 p.
20. Nan, X. L. Comprehensive utilization and analysis of Chinese red mud (In Chinese) [Text] / X. L. Nan; T. A. Zhang; Y. Liu // *Chin. J. Process Eng.* – 2010. Vol. 10. – 264-270 p.

21. Ciccù, R. Heavy metal immobilization in the mining-contaminated soils using various industrial wastes [Text] / R. Ciccù, M. Ghiani, A. Serici, S. et al. // Miner. Eng. – 2003. Vol. 16. – 187-192 p.
22. Chen, Y. The Performance Research on Absorbing SO₂ Waste Gas with Bayer Red Mud (In Chinese) [Text] / Y. Chen, J. Li, F. J. Huang // Guizhou Univ. Technol. Nat. Sci. Ed. – 2007. Vol. 36. – 30-37 p.
23. Hoang, M. Catalysis and processes for treatment of industrial process and waste streams [Text] / M. Hoang // Patent no. WO 2000000285; – 2000.
24. Sushil, S. Catalytic applications of red mud, an aluminium industry waste: A review [Text] / S. Sushil, V. S. Batra // Applied Catalysis B: Environmental. – 2008; Vol. 81, – 64-77 p.
25. Shing, J. S. Method of activation of red mud [Text] / J. S. Shing // US Patent 4017425. 1977.
26. Erdem, M. Removal of hexavalent chromium by using heat-activated bauxite [Text] / M. Erdem; H. S. Altundogan; F. Tumen // Miner. Eng. – 2004. Vol. 17. – 1045-1052 p.
27. Sukru, D. Phosphate removal by using activated red mud from Seydisehir Aluminium Factory in Turkey [Text] / D. Sukru, G. Donyamin, B. // Mehmet Journal of International Environmental Application and Science. – 2006. Vol. 1. – 98-106 p.
28. Tor, A. Removal of phenol from aqueous phase by using neutralized red mud [Text] / A. Tor, Y. Cengeloglu, E. Mehmet, E. Mustafa // Journal of Colloid and Interface Science. – 2006. Vol. 300(2). – 498-503 p.
29. Cengeloglu, Y. Removal of boron from aqueous solution by using neutralized red mud [Text] / Y. Cengeloglu, A. Tor, A. Gulsin, E. Mustafa, G. Sait // Journal of hazardous materials. – 2007. Vol. 142(1-2). – 412-417 p.
30. Burke, I. T. Speciation of arsenic, chromium and vanadium in red mud samples from the Ajka spill site [Text] / I. T. Burke, W. M. Mayes, C. L. Peacock, A. P. Brown, A. P. Jarvis, K. Gruiz // Environmental Science & Technology. – 2012. Vol. 46 (6). – 3085-3092 p.

31. Luo, L. New insights into the sorption mechanism of cadmium on red mud [Text] / L. Luo, C. Ma, Y. Ma, S. Zhang , J. Lv , M. Cui // Environ Pollut. – 2011. Vol. 159(5). – 1108-1121 p.
32. Palmer, S. J. Thermally activated seawater neutralised red mud used for the removal of arsenate, vanadate and molybdate from aqueous solutions [Text] / S. J. Palmer, M. Nothling, K. Bakon, R. Frost // Journal of Colloid and Interface Science. – 2010. Vol. 342(1). – 147-154 p.
33. Lopez, E. Adsorbent properties of red mud and its use for wastewater treatment [Text] / E. Lopez; B. Soto; M. Arias // Water Res. – 1998. Vol.32. – 1314-1322 p.
34. Li, Y. Z. Phosphate removal from aqueous solutions using raw and activated red mud and fly ash. [Text] / Y. Z. Li // J. Hazard. Mater. – 2006. Vol.137. – 374-383 p.
35. Vinod, K. Process development for the removal of lead and chromium from aqueous solutions using red mud an aluminium industry waste [Text] / K. Vinod, G. Monika, S. Saurabh // Wat. Res. – 2000. Vol. 35(5). – 1125-1134 p.
36. Wang, S. B. Removal of dyes from aqueous solution using fly ash and red mud [Text] / S. B. Wang; Y. Boyjoo; A. Choueib; Z. H. Zhu // Water Res.– 2005. Vol. 39.– 129-138 p.
37. Клименко, Л. П. Системи технологій [Text] : Навчальний посібник / Л. П. Клименко, С. М. Соловйов, Г. Л. Норд // – Миколаїв: вид-во МДГУ ім. Петра Могили, 2007. – 600 с.
38. Mohan, D. Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents [Text] / D. Mohan and C. U. Pittman // Jr A critical review, J. Hazard. Mater. – 2007. Vol. 142. – 1-53 p.
39. Altundo, H. S. Arsenic removal from aqueous solutions by adsorption on red mud [Text] / H. S. Altundo, S. Altundo, F. Tümen, M. Bildik // Waste Manage. – 2000. Vol. 20. –761-767 p.

40. Altundo, H. S. Arsenic adsorption from aqueous solutions by activated red mud [Text] / H. S. Altundo, S. Altundo, F. Tümen, M. Bildik // Waste Manage. – 2002. Vol. 22. – 357-363 p.
41. Genç, H. Adsorption of arsenate from water using neutralized red mud [Text] / H. Genç, J. C. Tjell, D. McConchie, O. Schuiling // J. Colloid Interface Sci. – 2003. Vol. 264. – 327-334 p.
42. Genç-Fuhrman, H. Adsorption of arsenic from water using activated neutralized red mud [Text] / H. Genç-Fuhrman, J. C. Tjell, D. McConchie // Environ. Sci. Technol. – 2004. Vol. 38. – 2428-2434 p.
43. Zhang, S. Arsenate removal from aqueous solutions using modified red mud [Text] / S. Zhang, C. Liu, Z. Luan, X. Peng, H. Ren, J. Wang, // J. Hazard. Mater. – 2008. Vol. 152. – 486-492 p.
44. Pradhan, J. Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solution by using activated red mud [Text] / J. Pradhan, S. N. Das, R. S. Thakur // J. Colloid Interface Sci. – 1999. Vol. 217. – 137-141 p.
45. Zouboulis, A. I. Use of red mud for toxic metals removal – the case of nickel [Text] / A. I. Zouboulis, K. A. Kydros // J. Chem. Technol. Biotechnol. – 1993. Vol. 58. – 95-101 p.
46. Hannachi, Y. Adsorption of nickel from aqueous solution by the use of low-cost adsorbents [Text] / Y. Hannachi, N. A. Shapovalov, A. Hannachi // Korean J. Chem. Eng. – 2010. Vol. 27. – 152-158 p.
47. Smiljani, S. Rinsed and thermally treated red mud sorbents for aqueous Ni^{2+} ions [Text] / S. Smiljani, I. Smi, A. Peri-Gruji, B. Lon, M. Mitri // Chem. Eng. J. – 2010. Vol. 162. – 75-83 p.
48. Agrawal, A. A comparative adsorption study of copper on various industrial solid wastes [Text] / A. Agrawal, K. K. Sahu, B. D. Pandey // AIChE J. – 2004. Vol. 50. – 2430-2438 p.
49. Gupta, V.K. Removal of cadmium and zinc from aqueous solutions using red mud [Text] / V. K. Gupta, S. Sharma // Environ. Sci. Technol. – 2002. Vol. 36. – 3612-3617 p.

50. Apak, R. Heavy metal cation retention by unconventional sorbents (red muds and fly ashes) [Text] / R. Apak, E. Tütem, M. Hügül, J. Hizal // *Water Res.* – 1998. Vol. 32. – 430-440 p.
51. Lopez, E. Adsorbent properties of red mud and its use for wastewater treatment [Text] / E. Lopez, B. Soto, M. Arias, A. Núñez, D. Rubinos, M. T. Barral // *Water Res.* – 1998. Vol. 32. – 1314-1322 p.
52. Shi, L. Use of activated red mud to remove phosphate and heavy metals from the effluent of biologically treated swine wastewater [Text] / L. Shi, X. Peng, Z. Luan, N. Wei, Q. Wang, and Y. Zhao // *Huanjing Kexue Xuebao/Acta Scientiae Circumstantiae.* – 2009. Vol. 29. – 2282-2288 p.
53. Gupta, V. K. Removal of cadmium and zinc from aqueous solutions using red mud [Text] / V. K. Gupta and S. Sharma // *Environ. Sci. Technol.* – 2002. Vol. 36. – 3612-3617 p.
54. Namasivayam, C. Removal of congo red from wastewater by adsorption onto waste red mud [Text] / C. Namasivayam, D. J. Arasi // *Chemosphere.* – 2007. Vol. 34. – 401-417 p.
55. Tor, A. Removal of congo red from aqueous solution by adsorption onto acid activated red mud [Text] / A. Tor and Y. Cengeloglu // *J. Hazard. Mater.* – 2006. Vol. 138. – 409-415 p.
56. Wang, S. Removal of dyes from aqueous solution using fly ash and red mud [Text] / S. Wang, Y. Boyjoo, A. Choueib, Z. H. Zhu // *Water Res.* – 2005. Vol. 39. – 129-138 p.
57. Gupta, V. K. Removal of rhodamine B, fast green, and methylene blue from wastewater using red mud an aluminum industry waste [Text] / V. K. Gupta, Suhas, I. Ali, and V. K. Saini // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2004. Vol. 43. – 1740-1747 p.
58. Namasivayam, C. Removal of acid violet from wastewater by adsorption on waste red mud [Text] / C. Namasivayam, R. T. Yamuna, D. J. Arasi // *Environ. Geol.* – 2001. Vol. 41. – 269-273 p.

59. Namasivayam, C. Removal of congo red from wastewater by adsorption onto waste red mud [Text] / C. Namasivayam and D.J. Arasi // *Chemosphere*. – 1997. Vol. 34. – 401-417 p.
60. Gupta, V. K. Removal of chlorophenols from wastewater using red mud: An aluminum industry waste [Text] / V. K. Gupta, I. Ali, V. K. Saini // *Environ. Sci. Technol.* – 2004. Vol. 38. – 4012-4018 p.
61. Gupta, V. K. Removal of 2,4-dinitrophenol from wastewater by adsorption technology: A batch and column study [Text] / V. K. Gupta, I. Ali // *Int. J. Environ. Pollut.* – 2006. Vol. 27. – 104-120 p.
62. Tor, A. Removal of phenol from aqueous phase by using neutralized red mud [Text] / A. Tor, Y. Cengelöglu, M. E. Aydin, M. Ersoz // *J. Colloid Interface Sci.* – 2006. Vol. 300. – 498-503 p.
63. Tor, A. Increasing the phenol adsorption capacity of neutralized red mud by application of acid activation procedure [Text] / A. Tor, Y. Cengelöglu, M. Ersoz // *Desalination*. – 2009. Vol. 242. – 19-28 p.
64. Roberge, G. Phosphorus removal from wastewater treated with red mud-doped peat [Text] / G. Roberge, J. F. Blais, and G. Mercier // *Can. J. Chem. Eng.* – 1999. Vol. 77. – 1185-1194 p.
65. Liu, C. J. Adsorption removal of phosphate from aqueous solution by active red mud [Text] / C. J. Liu, Y. Z. Li, Z. K. Luan, Z. Y. Chen, Z. G. Zhang, Z. P. Jia // *J. Environ. Sci.* – 2007. Vol. 19. – 1166-1170 p.
66. Koumanova, B. Phosphate removal from aqueous solutions using red mud wasted in bauxite Bayer's process [Text] / B. Koumanova, M. Drame, and M. Popangelova // *Resour. Conserv. Recycl.* – 1997. Vol. 19. – 11-20 p.
67. Çengelo, Y. Removal of fluoride from aqueous solution by using red mud [Text] / Y. Çengelo, E. Kir, M. Ersöz // *Sep. Purif. Technol.* – 2002. Vol. 28. – 81-86 p.
68. Cengelöglu, Y. Removal of nitrate from aqueous solution by using red mud [Text] / Y. Cengelöglu, A. Tor, M. Ersoz, G. Arslan // *Sep. Purif. Technol.* – 2006. Vol. 51. – 374-378 p.

69. Wei, N. Preparation of modified red mud with aluminum and its adsorption characteristics on fluoride removal [Text] / N. Wei, Z. K. Luan, J. Wang, L. Shi, Y. Zhao, J. W. Wu // Chin. J. Inorg. Chem. – 2009. Vol. 25. – 849-854 p.
70. Іваненко, І. М. Методичні рекомендації до виконання лабораторних робіт з дисципліни «Адсорбція, адсорбенти та каталізатори на їх основі» для студентів хіміко-технологічного факультету спеціальності 7.05130101, 8.05130101 «Хімічні технології неорганічних речовин» / Уклад.: Іваненко І. М., Донцова Т. А. // Електронне видання, – К.: НТУУ «КПІ», 2010. – 72 с.
71. Обушенко, Т. І. Методичні рекомендації до виконання лабораторних робіт з дисципліни «Прецизійні методи аналізу неорганічних речовин» для студентів хіміко-технологічного факультету спеціальності 7.05130101, 8.05130101 «Хімічні технології неорганічних речовин» / Уклад.: Обушенко Т. І. // Електронне видання, – К.: НТУУ «КПІ», 2012. – 35 с.
72. Лыгин, В. И. Адсорбция из растворов на поверхности твердых тел [Текст] / В. И. Лыгин / М.: Мир, 1986. – 487 с.
73. Костин, Н. В. Техника безопасности работы в химических лабораториях. [Текст] / Н. В. Костин. // Изд-во МГУ. – 1989. – 145 с.
74. Ткачук, К. Н. Основи охорони праці: підручник. [Текст] / К. Н. Ткачук, М. О. Халімовський, В. В. Зацарний, Д. В. Зеркалов, за ред. К. Н. Ткачука і М. О. Халімовського // К.: Основа. – 2006 – 448 с.

ДОДАТОК А

Визначення концентрації сполук хрому

Обладнання та реактиви: фотоелектрокалориметр будь-якої марки; мірні колби об'ємом 100 см³; піпетки номінальним об'ємом 1, 5 та 10 см³; стандартний розчин хрому концентрацією 5 мг/дм³; 0,1 % спиртовий розчин дифенілкарбазиду; розчин сульфатної кислоти 1:3.

Побудова градуювального графіку: в мірні колби об'ємом 100 см³ відбирають піпеткою відповідно 0,5; 1; 2; 3; 4 см³ стандартного розчину хрому. До кожної проби приливають по 0,5 см³ сульфатної кислоти та 0,4 см³ дифенілкарбазиду і через 10-15 хв, визначають оптичну густину по відношенню до холостих розчинів. Холості розчини готують до кожної проби окремо, додаючи всі реактиви, крім дифенілкарбазиду. Вимірювання проводять у кюветах з товщиною шару 1-5 см (в залежності від інтенсивності забарвлення розчину) при $\lambda=540$ нм.

Визначення вмісту сполук хрому в модельному зразку. Розчин хрому невідомої концентрації обробляють як описано вище. Вимірюють оптичну густину і знаходять за градуювальним графіком вміст хрому в розчині, що досліджується.

ДОДАТОК Б

Визначення концентрації міді у вигляді аміакату

Обладнання та реактиви: фотоелектрокалориметр будь-якої марки; стандартний розчин сульфату міді, що містить 1 мг Cu в 1 см^3 ; аміак, розчин 5 % (мас); мірні колби місткістю 100 см^3 ; бюретки; мірні циліндри.

Побудова градуювального графіку. В 6 мірних колбах місткістю 100 см^3 наливають із бюретки відповідно 1, 3, 5, 7, 9, 10 см^3 стандартного розчину CuSO_4 . в кожна колбу додають по 25 см^3 розчину аміаку і доводять до мітки дистильованою водою. Вимірюють оптичну густину розчинів 3 рази при вибраному світлофільтрі в кюветі з вибраною товщиною шару, обраховують $A_{\text{ср}}$ і будують градуювальник графік.

Визначення вмісту міді в розчині невідомої концентрації. Розчин солі міді невідомої концентрації обробляють як описано вище. Вимірюють оптичну густину і знаходять за градуювальним графіком вміст міді в розчині що досліджується.

ДОДАТОК В

Обладнання та реактиви: стандартний розчин фосфатів, $0,1 \text{ мг/ см}^3$; трикомпонентний реактив на фосфати.

Побудова градуювального графіку В п'ять мірних колб місткістю $100,0 \text{ см}^3$ вносять стандартний розчин фосфатів з вмістом (мг); 0,01; 0,02; 0,05; 0,07 і 0,1 відповідно, 50 см^3 води, 25 см^3 розчину трикомпонентного реактиву. Вміст колб розбавляють водою до мітки. Розчини фотометрують відносно води через 30 хв після приготування і будують градуювальний графік.

Визначення вмісту фосфатів в розчині невідомої концентрації. Для визначення фосфору в аналізованому розчині аліквоту цього розчину поміщають в мірну колбу місткістю 100 см^3 . З розчином проводять ті ж операції в тій же послідовності, що і при приготуванні розчинів для градуювання, а потім фотометрують відносно води. Вміст фосфатів знаходять за градуювальним графіком.