

Заключение. Полученные результаты исследований можно использовать при разработке технологий по вторичному использованию осадков коагуляции природных вод. Например, получения коагулянтов, при выщелачивании серной кислотой. Образующийся остаток после сернокислотного выщелачивания представляет собой гипс с незначительными примесями ионов кремния и железа. Для него возможны следующие направления использования: изготовле-

ние гипсовых форм, в качестве удобрения, вяжущего материала при изготовлении строительных смесей.

СПИСОК ЦИТИРОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Классификатор отходов, образующихся в Республике Беларусь. Постановление Министерства природных ресурсов и охраны окружающей среды Республики Беларусь. 30 июня 2009 г. № 48.

Материал поступил в редакцию 19.03.2019

OSININ M. S., ROMANOVSKII V. I., LYKHAVITSKI V. V., ROMANOVSKAIA E. V. Acid leaching of iron from iron-containing sludge of defferisation stations

The analyses the elemental composition of iron-containing sediments of natural waters coagulation are presented in the paper. The results of acid leaching using sulfuric acid (range of concentration 5–33%) and hydrochloric acid (range of concentration 1.8–12%) are presented. The studied leaching time was 5–60 min with mechanical agitation. Depending on the type of acid used, based on the analysis of chemical reactions taking place during leaching, as well as the results of elemental analysis of solid residues, the directions of use for both liquid leaching products and solid residues are proposed.

УДК 628.113

Куличик Д. М., Романовский В. И., Лухавицкий В. В.

КИСЛОТНОЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ ЖЕЛЕЗА ИЗ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ ОСАДКОВ СТАНЦИЙ ОБЕЗЖЕЛЕЗИВАНИЯ

Введение. При очистке промывных вод на станциях обезжелезивания образуются железосодержащие осадки, которые в настоящее время не используются, несмотря на то, что разработан ряд направлений их переработки. С каждым годом количество накопившихся железосодержащих осадков увеличивается, что приводит к изъятию земель, усугублению экологической обстановки и нерациональному использованию природных ресурсов. Данные осадки характеризуются достаточно постоянным качественным составом с преимущественным содержанием железа, что определяет возможность их полезного использования. В то же время в Республике Беларусь данные осадки сбрасываются в канализационные сети и поверхностные водные объекты либо выводятся на полигоны или шламовые накопители.

Предлагаемые в настоящее время технологии переработки осадков обезжелезивания, в основном, предлагают перерабатывать железосодержащие осадки в пигменты и добавки в строительные материалы [1], однако данные технологии основаны на длительной высокотемпературной обработке, которая является затратной. Для более чистого железосодержащего продукта может быть предложено его кислотное выщелачивание.

В качестве выщелачивающего агента в работе выбрана азотная кислота, так как ее соли обладают достаточно хорошей растворимостью и могут быть использованы в качестве прекурсоров при синтезе железосодержащих материалов различного функционального назначения [2–4]. Например, перспективным является метод экзотермического горения в растворах (Solution Combustion Synthesis) [5]. Метод SCS характеризуется низким потреблением энергии, быстротой (время синтеза несколько минут), высоким качеством получаемых частиц, низким уровнем воздействия на окружающую среду, низкими общими затратами на производство (простое и дешевое оборудование, универсальное для различных материалов), малое количество технологических стадий.

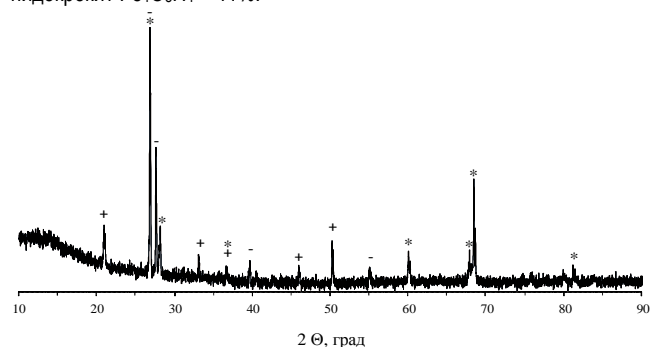
Материалы и методы исследования. Морфологию и состав осадков станций обезжелезивания определяли методом сканирующей электронной микроскопии с блоком элементного анализа. Фазовый состав осадков определяли рентгенофазовым анализом. Выщелачивание железа из отходов проводили при следующих параметрах: концентрация кислоты 15–30 мин, время выщелачивания 5–30 мин. Исследуемые концентрации выбирали из диапазона 15–30%, т. к. выше 30% процесс происходит медленнее из-за ограниченности растворения нитрата железа, а ниже 15% является нерациональным, из-за

большого разбавления фильтрата. Перемешивание проводилось на механической лабораторной мешалке при 100 об./мин. Для исследования влияния ультразвука на эффективность выщелачивания использовалась ультразвуковая ванна с гидродинамическим излучателем. Математическая обработка осуществлялась с помощью программного пакета MatLab.

Результаты исследований. Элементный анализ отходов станций обезжелезивания показал, что содержание железа в них находится в диапазоне 45–60%. Низкое содержание железа часто объясняется поступлением песка внутрь водозаборной скважины, что уменьшает содержание железа в конечном осадке. В некоторых образцах обнаружено повышенное (~10%) содержание кальция, что объясняется контактом подземных вод с карбонатными породами.

Пример рентгенограммы железосодержащего осадка представлен на рис. 1.

Рентгенофазовый анализ представленного осадка показал, что железо представлено в виде различных кристаллических структур: гозит $Fe_4O_8H_2$ – 8,4%, метагидроксид железа $Fe_2O_4H_2$ – 48,5%, лепидокрокит $Fe_4O_8H_4$ – 41%.



+ – гозит; - – метагидроксид железа; * – лепидокрокит.

Рисунок 1 – Рентгенограмма железосодержащего осадка

Исходя из морфологии представленного осадка обезжелезивания и элементного состава, можно сделать вывод, что осадок обезжелезивания представляет собой крупные частицы оксида кремния размером около 0,1 мм и аморфный метагидроксид железа $FeOOH$.

Влажность осадков обезжелезивания, хранящихся на шламохранилищах, составляет от 60 до 80%, влажность воздушно-сухого осадка составила 5,5% (при температуре 20 °С).

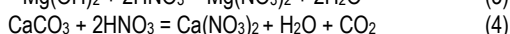
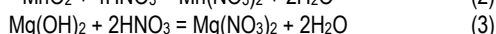
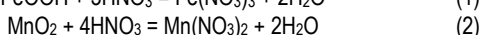
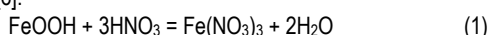
Куличик Дмитрий Михайлович, аспирант Учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет». Беларусь, 220050, г. Минск, ул. Свердлова, 13а.

В результате энергодисперсионного анализа было выяснено, что в состав исследуемого железосодержащих осадков входит: Fe – 55,38%, O – 33,38%, Si – 4,53%, Ca – 4,11%, Mn – 0,27%, P – 1,88%, Mg – 0,09%, S – 0,08%, Al – 0,06%.

Железо в осадках находится в трехвалентной форме. FeOOH не растворим в воде. При взаимодействии с азотной кислотой происходит реакция обмена, с образованием хорошо растворимой соли нитрата железа III, растворимость 82,33 г/100 мл воды.

Анализируя данные рентгенофазового анализа и элементный состав, можно сделать вывод, что в осадках преимущественно находится железо в форме FeOOH, а также сульфаты, карбонаты, фосфаты и гидроксиды магния, алюминия, кальция и марганца и оксид кремния.

Основные процессы реакции осадка с азотной кислотой представлены ниже [6]:



Алюминий в осадках представлен соединением Al_2O_3 , которое не реагирует с азотной кислотой при выбранных условиях выщелачивания.

Как видно из уравнений все катионы переходят в раствор в виде нитратов. Энергодисперсионный анализ остатка выщелачивания показал, что он содержит в своём составе Si – 55,25%, O – 39,7%, Fe – 1,46%, Al – 0,85%, Ca – 1,27%.

На рисунке 2,а приведены полученные экспериментальные данные процесса выщелачивания при механическом перемешивании и данные по результатам моделирования (рис. 2,б).

По полученным данным видно, что при изменении концентрации кислоты с 30% до 20% происходит увеличение степени выщелачивания с 75,5% до 84,6%, однако при дальнейшем снижении концентрации кислоты до 15% происходит уменьшение степени выщелачивания до 81,5%. Это может быть связано с тем, что изначально при уменьшении концентрации происходит увеличение объема воды, что позволяет раствориться большему количеству нитрата железа, и при концентрации кислоты около 20% достигается максимум растворения, а дальнейшее разбавление приводит к уменьшению реакционной способности кислоты.

На основании экспериментальных данных выщелачивания при механическом перемешивании были получены модели с помощью программного пакета MatLab (рис. 2, б).

На основе полученной модели (рис. 2, б) было построено уравнение регрессии, позволяющее определить потерю массы железосодержащего осадка (Π , %) при выщелачивании в зависимости от времени выщелачивания (T , мин) и концентрации азотной кислоты. Уравнение построено для следующего интервала значений: $T = 0\text{--}30$ мин, $C = 15\text{--}30\%$.

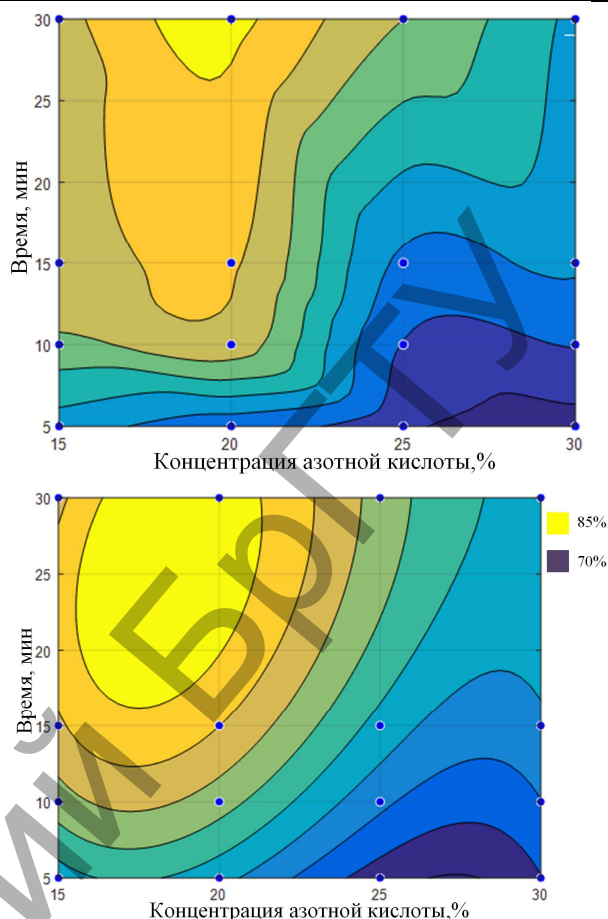
$$\Pi = 97,16 - 3,24 \cdot C - 2,974 \cdot T + 0,07457 \cdot C^2 + 0,4024 \cdot C \cdot T - 0,02729 \cdot T^2 - 0,0001667 \cdot C^3 - 0,009371 \cdot C^2 \cdot T + 0,0004736 \cdot C \cdot T^2$$

где C – концентрация азотной кислоты, мас. %; T – время выщелачивания, мин.

Значение коэффициента детерминации модели составляет 0,953, что является показателем высокой степени аппроксимации модели с экспериментальными данными и свидетельствует о сильной положительной связи, которая близка к функциональной.

По изолиниям полученной модели (рис. 2, б) видно, что максимальная степень выщелачивания достигается при концентрации азотной кислоты 16–21% и времени обработки 16–30 минут.

Известно, что дисперсность частиц увеличивается в процессе сонохимической (ультразвуковой) обработки, а также возможно ускорение протекающих реакций за счет создания в жидкости ударных волн, что может ускорять взаимодействие между молекулами. На рис. 3, а приведены результаты выщелачивания с использованием ультразвуковой обработки.



а – экспериментальные данные; б – результаты моделирования
Рисунок 2 – Эффективность процесса выщелачивания при механическом перемешивании

По полученным данным видна разница степени выщелачивания при перемешивании и с использованием ультразвука при первых 15 минутах (5–10%), однако при 30 минутах разницы практически нет. Это объясняется тем, что при механическом перемешивании быстрее достигается равномерное распределение осадка в растворе кислоты, и реакция в первые минуты происходит интенсивно, а затем скорость реакции снижается, а при обработке ультразвуком скорость реакции равномерна.

На основании экспериментальных данных выщелачивания при использовании ультразвука были получены модели с помощью программного пакета MatLab (рис. 3, б).

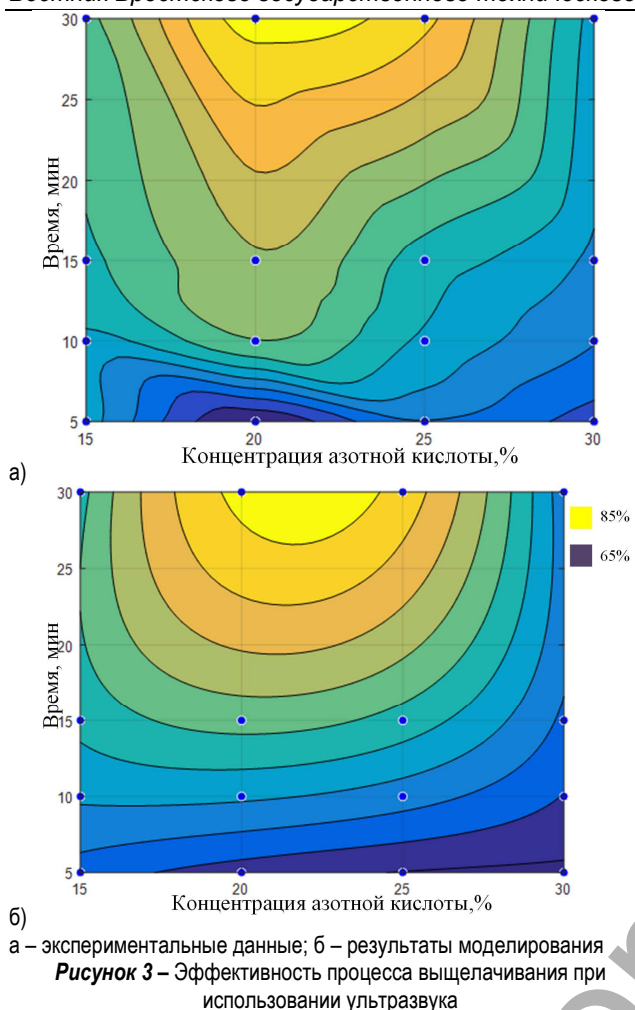
На основе полученной модели было построено уравнение регрессии, позволяющее определить потерю массы железосодержащего осадка (Π , %) при выщелачивании в зависимости от времени выщелачивания (T , мин) и концентрации азотной кислоты. Уравнение построено для следующего интервала значений: $T = 0\text{--}30$ мин, $C = 15\text{--}30\%$.

$$\Pi = 97,16 - 3,24 \cdot C - 2,974 \cdot T + 0,07457 \cdot C^2 + 0,4024 \cdot C \cdot T - 0,02729 \cdot T^2 - 0,0001667 \cdot C^3 - 0,009371 \cdot C^2 \cdot T + 0,0004736 \cdot C \cdot T^2$$

где C – концентрация азотной кислоты, мас. %; T – время выщелачивания, мин.

Значение коэффициента детерминации представленной модели составляет 0,901, что является показателем высокой степени аппроксимации модели с экспериментальными данными и свидетельствует о сильной положительной связи, которая близка к функциональной.

Известно, что при увеличении температуры увеличивается растворимость нитратных солей, а процесс выщелачивания азотной кислотой железа из железосодержащих осадков является экзотермическим. На рис. 4 представлены результаты изменения температуры в ходе процесса выщелачивания в зависимости от концентрации азотной кислоты.



Из рисунка 4 видно, что в течение первых ~4 мин температура возрастает с 23 до 36 °С (30% азотная кислота) и до 28,1 °С (15% азотная кислота). Тепловой эффект реакции составил 81,2 Дж/(1 г осадка). При увеличении температуры до 40 °С потеря массы осадка увеличивается на 2,7%.

Заключение. Полученный прекурсор железа может быть использован при получении наноразмерных соединений железа различного функционального назначения, например, железосодержащих фотокатализаторов и каталитических материалов органического синтеза, магнитных сорбентов, железосодержащих покрытий различных материалов и др. Остаточное содержание других компонентов в продуктах выщелачивания составляет менее 3%.

СПИСОК ЦИТИРОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Усова, Н. Т. Утилизация отходов водоподготовки станций обезжелезивания / Н. Т. Усова [и др.] // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. – 2011. – № 2. – С. 113–123.
2. Romanovskii, V. I. One-step synthesis of polymetallic nanoparticles in air environment / V. I. Romanovskiy [et. al.] // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2018. – V. 61. – N 9–10. – P. 43–48.
3. Romanovskii, V. I. Modified Anthracites for Deironing of Underground Water / V. I. Romanovskii, A. A. Khort // Journal of Water Chemistry and Technology, 2017. – Vol. 39. – Issue 5. – P. 299–304.
4. Романовский, В. И. Получение каталитических материалов для водоподготовки и очистки сточных вод из отходов станций обезжелезивания / В. И. Романовский, Д. М. Куличик, П. А. Клебеко, Е. В. Крышилович // Вода magazine. – 2017. – № 6(118). – С. 12–15.
5. Varma, A. Solution combustion synthesis of nanoscale materials / A. Varma [et al.] // Chemical reviews. – 2016. – Т. 116. – № 23. – С. 14493–14586.
6. Лукашевич, О. Д. Технология и высокоэффективное оборудование для удаления железа и марганца из маломинерализованных подземных вод / О. Д. Лукашевич [и др.] // Водоочистка. – 2015. – № 10. – С. 54–63.

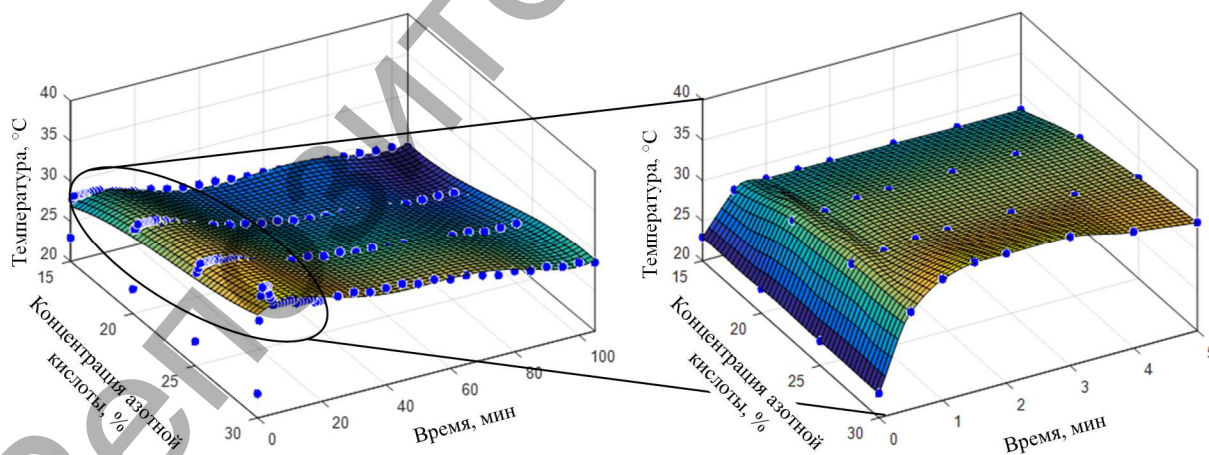


Рисунок 4 – Изменение температуры во время процесса выщелачивания при механическом перемешивании

Материал поступил в редакцию 13.02.2019

KYLICHIK D. M., ROMANOVSKII V. I., LYKHAVITSKI V. V. Acid leaching of iron from iron-containing sludge of defferisation stations

The analyses the phase and elemental composition of iron-containing waste of iron deferrization stations are presented in the paper. The results of acid leaching of iron from them are presented when changing such factors as acid concentration in the range of 15–30% and leaching time – 5–30 min, under the mechanical mixing and ultrasonic treatment, on the basis of which modeling of leaching process was carried out. The directions of use the obtained iron precursor are considered.