



УДК 543.39: 665.081  
DOI: 10.21122/1683-6065-2018-92-3-58-62

Поступила 08.06.2018  
Received 08.06.2018

## ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ИОНОВ ЖЕЛЕЗА И СВИНЦА ФИЛЬТРУЮЩЕЙ ЗАГРУЗКОЙ, СОЗДАННОЙ НА ОСНОВЕ СТАЛЕПЛАВИЛЬНОГО ШЛАКА

*А. С. ПАНАСЮГИН, С. В. ГРИГОРЬЕВ, А. И. ТЕРАН, В. Н. АНУФРИЕВ, Белорусский национальный технический университет, г. Минск, Беларусь, пр. Независимости, 65. E-mail: niilogaz@tut.by, А. Р. ЦЫГАНОВ, Белорусский государственный технологический университет, г. Минск, Беларусь, ул. Свердлова, 13а. E-mail: tziganov@belstu.by, Н. П. МАШЕРОВА, Военная академия Республики Беларусь, г. Минск, Беларусь, пр. Независимости, 220. E-mail: masherov.petr@mail.ru*

*Изучено извлечение катионов  $Fe^{3+}$  и  $Pb^{2+}$  из водных растворов материалом, полученным на основе сталеплавильного шлака. Установлено, что процесс очистки воды от ионов  $Fe^{3+}$  и  $Pb^{2+}$  данным материалом происходит по смешанному механизму как за счет образования труднорастворимых силикатов, так и за счет образования гидроксидов. При изменении скорости фильтрации от 2 до 10 колоночных объемов в час процент сорбции остается в пределах 91,5–99,8. По эффективности извлечения наиболее оптимальной является скорость фильтрации, равная 6 колоночным объемам в час. Материал на основе сталеплавильного шлака способен поглощать ионы Fe (III) до 5 мг-экв/г и при совместном осаждении 0,64–1,27 мг-экв/г ионов Pb (II).*

**Ключевые слова.** Фильтрующая загрузка, сталеплавильный шлак, железо (III), свинец (II), степень очистки.

**Для цитирования.** Панасюгин А. С. Извлечение из водных растворов ионов железа и свинца фильтрующей загрузкой, созданной на основе сталеплавильного шлака / А. С. Панасюгин, С. В. Григорьев, А. И. Теран, В. Н. Ануфриев, А. Р. Цыганов, Н. П. Машерова // *Литье и металлургия*. 2018. Т. 92. № 3. С. 58–62. DOI: 10.21122/1683-6065-2018-92-3-58-62.

## EXTRACTION FROM AQUEOUS SOLUTIONS IONS OF IRON AND LEAD BY FILTER LOADING, CREATED ON THE BASIS OF STEEL MELTING SLAG

*A. S. PANASYUGIN, S. V. GRIGOR'EV, A. I. TERAN, V. N. ANUFRIEV, Belarusian National Technical University, Minsk, Belarus, 65, Nezavisimosti ave. E-mail: niilogaz@tut.by, А. R. TSYGANOV, Belarusian State Technological University, Minsk, Belarus, 13A, Sverdlova str. E-mail: tziganov@belstu.by, N. P. MASHEROVA, Military Academy of the Republic of Belarus, Minsk, Belarus, 220, Nezavisimosti ave. E-mail: masherov.petr@mail.ru*

*The aim of the present paper is investigation of removal of  $Fe^{3+}$  and  $Pb^{2+}$  ions from aqueous media by material on the basis of steel melting slag. It has been established that the process of water purification from  $Fe^{3+}$  and  $Pb^{2+}$  ions by this material proceeds by a mixed mechanism both due to the formation of slightly soluble silicates and also due to the formation of hydroxides. When the filtration rate varies from 2 to 10 column volumes per hour, the percentage of sorption remains within 91,5–99,8%. The most optimal filtration rate is 6 column volumes per hour. Material on the basis of steel melting slag absorbs of Fe (III) up to 5 mg-eq/g and Pb (II) 0.64–1.27 mg-eq/g.*

**Keywords.** Filter loading, steel melting slag, iron (III), lead (II), degree of purification.

**For citation.** Panasyugin A. S., Grigor'ev S. V., Teran A. I., Anufriev V. N., Tsyganov A. R., Masherova N. P. Extraction from aqueous solutions ions of iron and lead by filter loading, created on the basis of steel melting slag. *Foundry production and metallurgy*, 2018, vol. 92, no. 3, pp. 58–62. DOI: 10.21122/1683-6065-2018-92-3-58-62.

В настоящее время реализуется достаточно большое количество процессов нанесения на поверхность стальных изделий защитных покрытий – бронзирование, латунирование и др. Такие операции выполняются путем термokatалитического нанесения на поверхность стальных изделий соединений свинца с последующей надежной фиксации на данной подложке слоя бронзы, латуни и др. [1].

С учетом последующих технологических операций образуется значительное количество оборотных, промывных и сточных вод, содержащих растворенные соединения железа и свинца.

Известно большое количество сорбционно-активных материалов, применяемых для очистки водных сред и концентрирования ионов многовалентных металлов. Наиболее характерными сорбентами для указанных целей являются соединения на основе фосфата циркония, силикагель, сополимеры сурьмы-титана, сурьмы-олова, кристаллические оксиды пентавалентной сурьмы, ионообменные смолы Dowex и т. д. [2]. Однако при решении конкретных задач, связанных с концентрированием или извлечением ионов многовалентных металлов из вод различного происхождения, возникает ряд трудностей. Следует отметить, что значимость литературных данных о степени и коэффициенте очистки часто теряется, если не указаны конкретные условия постановки эксперимента [3]. В первую очередь это относится к химическому составу исследуемой воды.

Целью данной работы было изучение извлечения катионов  $Fe^{3+}$  и  $Pb^{2+}$  из водных сред материалом, полученным на основе сталеплавильного шлака, и оптимизация условий процесса очистки.

Материал, полученный на основе сталеплавильного шлака ( $SiO_2$  – 21,1 мас.%;  $CaO$  – 39,2;  $MgO$  – 6,2;  $Al_2O_3$  – 6,5;  $FeO$  – 22,6;  $MnO$  – 2,98;  $P_2O_5$  – 0,3;  $Cr_2O_3$  – 0,8;  $S$  – 0,23 мас.%), перспективен для решения поставленной задачи, способен выполнять роль как осаждающего реагента для гидроксида железа, являющегося одним из основных коллекторов, применяемых в практике водоподготовки и водоочистки, так и механического фильтра, способного задерживать частицы образующегося осадка.

В исследовании использовали следующие методы и приборы.

Остаточное содержание железа (III) и свинца (II) в растворах определяли на спектрометре Solar PV 1251C\*. Методика значения показателя pH – на прецизионном цифровом pH метре HANNA–HI 8314m, калибровку которого проводили по буферным стандартным растворам в интервале 1,68–12,30 ед. pH [№ 2.2.15 МВИ pH потенциометрическим методом. Минск, 1997. Ч. 2. С. 201–204]. Взвешивание реагентов и образцов проводили на электронных весах OHAUS Explorer Pro. Фазовый состав образцов определяли на дифрактометре ДРОН-3 ( $Cu-K_{\alpha}$ -излучение).

ИК спектры снимали на ИК спектрометре UR-50 (образцы для исследования готовили с использованием  $KBr$ ). Адсорбционно-структурные характеристики материала, полученного на основе сталеплавильного шлака, изучали методом адсорбции азота. Полученный материал имеет удельную поверхность ( $S_{уд}$ ) 5,5  $m^2/g$  и сорбционный объем ( $V_s$ ) 0,15  $cm^3/g$ .

Рентгенофазовый анализ с использованием базы данных JCPDS PDF-1 [4] показал присутствие в образцах фаз диоксида алюминия  $Ca(Mg, Fe, Al)(Si, Al)_2O_6$  (карточка 38-466), диоксида  $CaMg(SiO_3)_2$  (карточка 11-654), диоксида, обогащенного кальцием  $CaMgSi_2O_6$ , (карточка 41-1370), а также незначительного количества кварца  $SiO_2$ , маргарита  $Ca_{0,88}Na_{0,12}Al_2(Si_{2,12}Al_{1,88}O_{10})(OH)_2$ , альбита  $NaAlSi_3O_8$ , иллита  $K(Al_4Si_2O_9(OH)_3)$ . Массовое содержание диоксидной фазы составляет 94,7%, кварца – 3,2, маргарита – 0,7, иллита – 1,0, альбита – 0,4%.

В работе было изучено извлечение катионов железа (III) и катионов свинца (II) как при их индивидуальном присутствии, так и при совместном нахождении в растворе.

Для моделирования реальных условий использовали водопроводную воду, химический состав которой приведен ниже.

Показатель	Содержание, мг/л	Показатель	Содержание, мг/л
pH	7,87	$SO_4^{2-}$	44,2
$Na^+$	7,49	$NO_3^-$	5,03
$K^+$	1,24	$HCO_3^-$	167,0
$NH_4^+$	0,27	$Br^-$	0,12
$Ca^{2+}$	41,4	$F^-$	0,1
$Mg^{2+}$	6,9	Содержание водорастворимых соединений, в пересчете $SiO_2$	10,44
$Cl^-$	30,17	Общая жесткость, мг-экв/л	2,65

Эффективность извлечения ионов железа (III) в статических условиях определяли следующим образом: к 0,1 г исследуемого образца добавляли 200 мл водного раствора  $Fe(NO_3)_3$ , содержащего 10 мг/л  $Fe$

\* Методика № 2.2.16.2 МВИ концентрации железа фотометрическим методом с о-фенантролином. Минск, 1997. Ч. 2. С. 205–209. Методика № 2.1.32.2 МВИ концентрации свинца фотометрическим методом с дитизоном. Минск, 1997. Ч. 2. С. 155–158.

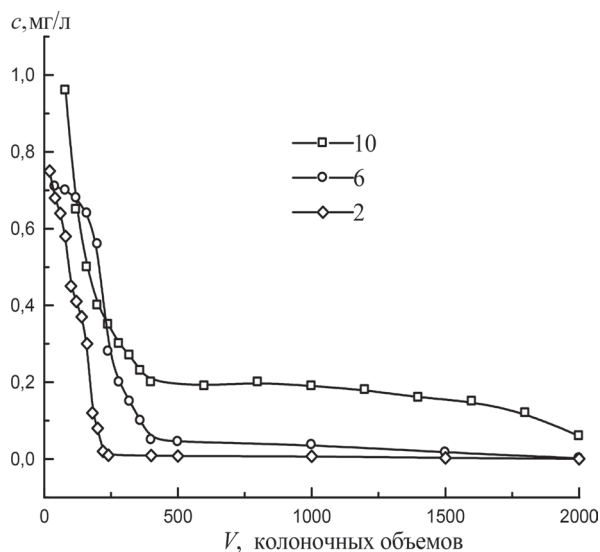


Рис. 1. Зависимость остаточного содержания ионов  $Fe^{3+}$  ( $c$ , мг/л) от скорости фильтрации (2, 6, 10 колоночных объемов в 1 ч)

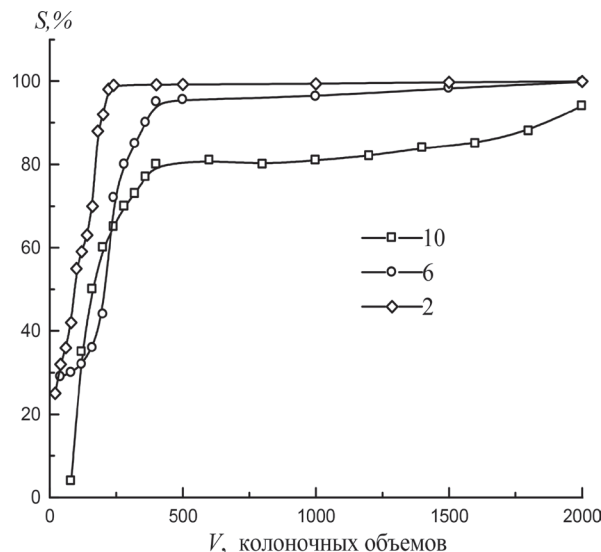


Рис. 2. Эффективность извлечения ионов  $Fe^{3+}$  ( $S$ , %) от скорости фильтрации (2, 6, 10 колоночных объемов в 1 ч)

(III), выдерживали 24 ч при постоянном перемешивании, затем раствор отделяли от фильтрующей загрузки. Время выдержки загрузки под маточным раствором было определено предварительными исследованиями, в ходе которых установлено, что равновесие загрузка – раствор устанавливается за 22–24 ч, дальнейшее увеличение времени контакта не приводит к росту степени осаждения ионов железа (III) из раствора.

Изучение сорбции  $Fe$  (III) в динамических условиях проводили в колонке диаметром 10 мм с высотой слоя фильтрующей загрузки 50 мм. Скорость фильтрования раствора, содержащего 10 мг/л железа (III), составляла 2–10 колоночных объемов в 1 ч через один объем материала. Фильтрацию проводили до проскока ионов железа (III) в фильтрат.

Использовали фракцию загрузки 1,0–1,5 мм. В ходе предварительных экспериментов было установлено, что размер гранул 1,0–1,5 мм является оптимальным, так как позволяет работать в течение наибольшего промежутка времени до наступления кальматации. В процессе работы, после прохождения примерно 350–500 колоночных объемов раствора, объем межгранульного пространства становится меньшим и процесс осаждения гидроксида железа начинает эффективно протекать даже при высоких скоростях фильтрации (до 6 колоночных объемов в 1 ч).

В динамических условиях образец проявил высокую извлекающую способность по ионам  $Fe$  (III) – 5,17 мг-экв/г материала, что очень близко к значениям, полученным в статических условиях – 4,89 мг-экв/г образца.

Результаты зависимости остаточного содержания ( $c$ , мг/л) и эффективности извлечения ( $S$ , %) ионов  $Fe^{3+}$  от скорости фильтрации приведены на рис. 1, 2.

Из рисунков видно, что сорбция извлечения  $Fe^{3+}$  при скорости фильтрации 6 колоночных объемов в 1 ч составляет 97,5–99,8%.

Были проведены исследования по извлечению катионов  $Pb^{2+}$  в отсутствие ионов  $Fe^{3+}$ . Установлено, что в отсутствие в растворе ионов железа степень извлечения  $Pb^{2+}$  не превышает 15–17% от общего его количества в исходном растворе.

Следующим этапом исследования было изучение совместного извлечения ионов  $Fe^{3+}$  и  $Pb^{2+}$ . Раствор, содержащий катионы свинца (II), готовили растворением свинца в азотной кислоте. Этот раствор добавляли к модельному раствору из расчета, чтобы соотношение  $Pb$ :  $Fe$  составило 1: 100.

Результаты зависимости остаточного содержания ( $c$ , мкг/л) и эффективности извлечения ( $S$ , %) ионов  $Pb^{2+}$  от скорости фильтрации при содержании в воде соединений железа 10,0 мг/л в качестве коллектора приведены на рис. 3, 4.

Как видно из рисунков, при изменении скорости фильтрации от 2 до 10 колоночных объемов в 1 ч сорбция свинца остается в пределах 91,5–99,8%.

При сопоставлении показателей эффективности извлечения и скорости протекания процесса извлечения соединений свинца наиболее оптимальной является скорость фильтрации, равная 6 колоночным

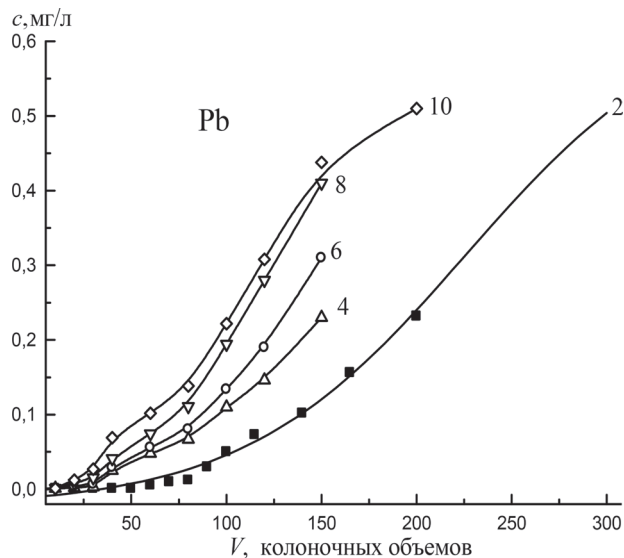


Рис. 3. Зависимость остаточного содержания ионов  $Pb^{2+}$  (с, мг/л) от скорости фильтрации (2, 4, 6, 8, 10 колоночных объемов в 1 ч)

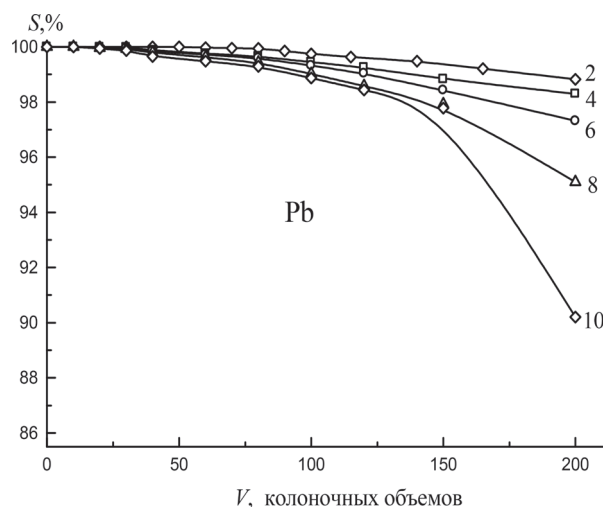


Рис. 4. Зависимость эффективности извлечения ионов  $Pb^{2+}$  (S, %) от скорости фильтрации (2, 4, 6, 8, 10 колоночных объемов в 1 ч)

объемам в 1 ч. В данном режиме при совместном осаждении полученный материал способен поглощать Fe(III) до 5,17 мг-экв/г и Pb (II) 0,64–1,27 мг-экв/г.

Следует отметить, что ионный обмен не вносит значительного вклада в процесс извлечения железа (III). Вследствие малой степени диссоциации OH-групп, входящих в состав материала, обменная сорбция ионов металлов очень мала и составляет не более  $(1-3) \cdot 10^{-3}$  мг-экв/г.

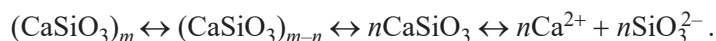
Процесс извлечения ионов Fe (III) протекает в основном по хемосорбционному механизму. В этом случае эффективность удаления ионов в большей степени зависит от растворимости образующихся соединений и в меньшей – от удельной поверхности образцов.

Чтобы лучше понять процесс концентрирования Fe (III), необходимо рассмотреть состояние ионов железа (III) в водных растворах.

Достаточно детально изучен механизм концентрирования ионов железа на кальций-силикатных сорбентах [5], где показано, что в интервале концентраций 40–50 мг  $Fe^{3+}$ /г при pH 2,7–2,8  $Fe^{3+}$  находится в различных ионных формах, в основном в виде комплексных катионов  $2[Fe_2(OH)]^{5+}$  и  $2[Fe_2(OH)_2]^{4+}$ .

При гидролизе более разбавленных растворов солей Fe (III) в составе гидрокомплексов может находиться от 1 до 50 ионов железа (III). Следовательно, железо (III) находится в предкоагуляционном состоянии и достаточно одного осаждающего иона, чтобы связать сразу несколько ионов железа (III). Поэтому взаимодействие больших количеств кислого раствора  $Fe^{3+}$  с силикатом кальция практически не снижает щелочность сорбента.

Процесс концентрирования ионов  $Fe^{3+}$  протекает по смешанному механизму: как за счет образования нерастворимых силикатов железа, так и за счет образования гидроксида железа. В работе [5] отмечалось, что в ходе концентрирования трехвалентного железа протекает ряд химических превращений, которые можно описать следующими уравнениями:



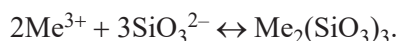
Гидролиз перешедшего в водный раствор силикат-иона:



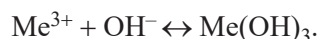
Взаимодействие ионов с кристаллическим осадком:



Взаимодействие ионов металлов с силикат-ионами в водном растворе:



Образование гидроксидов металлов:



ИК спектроскопия подтверждает образование труднорастворимых соединений (по механизму хемосорбции) в процессе извлечения ионов многовалентных металлов. На это указывает наличие характеристических полос поглощения в области  $487\text{ см}^{-1}$ ,  $501\text{ см}^{-1}$  и плеча при  $522\text{ см}^{-1}$ , что соответствует колебаниям связей Fe-O-Si, O-Pb-O и Fe-O-Fe [6, 7].

Таким образом, в процессе изучения сорбции микроколичеств свинца показано, что в отсутствие в растворе ионов железа степень извлечения  $\text{Pb}^{2+}$  не превышает 15–17% от общего его количества в исходном растворе.

При совместном присутствии в растворе катионов  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$  материал на основе сталеплавильного шлака способен поглощать Fe (III) до 5,17 мг-экв/г и Pb (II) 0,64–1,27 мг-экв/г.

При изменении скорости фильтрации от 2 до 10 колоночных объемов в 1 ч сорбция остается в пределах 91,5–99,8%. По эффективности извлечения наиболее оптимальной является скорость фильтрации, равная 6 колоночным объемам в 1 ч.

Установлено, что процесс очистки воды от ионов  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$  данным материалом идет по смешанному механизму как за счет образования труднорастворимых силикатов, так и за счет образования гидроксидов.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Шпагин А. И. Антифрикционные сплавы. М.: Металлургия, 1956. 314 с.
2. Clearfield Ab. Inorganic Ion Exchange Materials. Florida, CRC Press, Inc. 1982. 290 p.
3. Кузнецов Ю. В., Щebetковский В. Н., Трусов Ф. Г. Основы очистки воды от радиоактивных загрязнений. М.: Атомиздат, 1974. 360 с.
4. JCPDS PDF-1 File. International Committee for Diffraction Data, release 1994. PA, USA. www.ICDD.com
5. Плюснина И. И. Инфракрасные спектры минералов. М.: МГУ, 1977, 175 с.
6. Ратько А. И., Колос Е. А., Панасюгин А. С. Извлечение из водных растворов ионов железа (III) силикатами кальция // ЖПХ. 1998. Т. 71. № 10. С. 1638–1642.
7. Закирьянов Д. О., Чернышев В. А., Закирьянова И. Д., Ярославцева Т. В. Ab initio-расчет структуры и оптических свойств оксигалогенидов свинца  $\text{Pb}_3\text{O}_2\text{X}_2$  (X = Cl, Br, I) // Физика твердого тела. 2017. Т. 59. Вып. 4. С. 695–705.

### REFERENCES

1. Shpagin A. I. *Antifrikcionnye splavy* [Antifriction alloys]. Moscow, Metallurgija Publ., 1956, 314 p.
2. Clearfield Ab. Inorganic Ion Exchange Materials. Florida, CRC Press, Inc. 1982. 290 p.
3. Kuznetsov Ju. V., Shhebetkovskij V. N., Trusov F. G. *Osnovy ochistki vody ot radioaktivnyh zagrjaznenij* [Basics of water purification from radioactive contamination]. Moscow, Atomizdat Publ., 1974. 360 p.
4. JCPDS PDF-1 File. International Committee for Diffraction Data, release 1994. PA, USA. www.ICDD.com
5. Pljusnina I. I. *Infrakrasnye spektry mineralov* [Infrared spectra of minerals]. Moscow, MGU Publ., 1977. 175 p.
6. Rat'ko A. I., Kolos E. A., Panasjugin A. S. Izvlechenie iz vodnyh rastvorov ionov zheleza (III) silikatami kal'cija [Extraction of iron (III) ions from water solutions by calcium silicates]. *Zhurnal prikladnoy khimii = Journal of Applied Chemistry*, 1998, vol. 71, no. 10, pp. 1638–1642.
7. Zakir'janov D. O., Chernyshev V. A., Zakir'janova I. D., Jaroslavceva T. V. Raschet struktury i opticheskikh svojstv oksigalogenidov svinca  $\text{Pb}_3\text{O}_2\text{X}_2$  (X = Cl, Br, I) [Calculation of the structure and optical properties of lead oxyhalides  $\text{Pb}_3\text{O}_2\text{X}_2$  (X = Cl, Br, I)]. *Fizika tverdogo tela = Solid State Physics*, 2017, vol. 59, vyp. 4, pp. 695–705.