



УДК 543.39: 665.081  
DOI: 10.21122/1683-6065-2018-4-32-37

Поступила 18.10.2018  
Received 18.10.2018

## СОВМЕСТНОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ НИТРАТ-ИОНОВ И ИОНОВ ЖЕЛЕЗА ФИЛЬТРУЮЩИМ МАТЕРИАЛОМ, ПОЛУЧЕННЫМ НА ОСНОВЕ СТАЛЕПЛАВИЛЬНОГО ШЛАКА

*А. С. ПАНАСЮГИН, А. И. ТЕРАН, С. В. ГРИГОРЬЕВ, 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*

*В данной работе изучено извлечение ионов  $Fe^{3+}$  и нитрат-ионов из водных растворов материалом, полученным на основе сталеплавильного шлака.*

*Остаточное содержание  $Fe^{3+}$  в режиме динамической фильтрации снизилось с 0,19 до 0,08 мг/дм<sup>3</sup>.*

**Ключевые слова.** Фильтрующая загрузка, сталеплавильный шлак, железо (III), нитрат-ионы, степень очистки.

**Для цитирования.** Панасюгин, А. С. Совместное извлечение нитрат-ионов и ионов железа фильтрующим материалом, полученным на основе сталеплавильного шлака / А. С. Панасюгин, А. И. Теран, С. В. Григорьев, В. Н. Ануфриев, А. Р. Цыганов, Н. П. Машерова // *Литье и металлургия*. 2018. № 4. С. 32–37. DOI: 10.21122/1683-6065-2018-4-32-37.

## JOINT EXTRACTION OF NITRATE IONS AND OF IRON IONS BY THE FILTER MATERIAL OBTAINED ON BASE OF STEEL SLAG

*A. S. PANASYUGIN, A. I. TERAN, S. V. GRIGOR'EV, 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 extraction of  $Fe^{3+}$  ions and ion nitrate from aquatic solutions by a material obtained on the base of steel slag is studied in the article.*

*The residual content of  $Fe^{3+}$  ions in the dynamic filtration mode decreased from 0.19 mg/dm<sup>3</sup> to 0.08 mg/dm<sup>3</sup>.*

**Keywords.** Filter download, steelmaking slag, iron (III), nitrate ions, degree of purification.

**For citation.** Panasyugin A. S., Teran A. I., Grigor'ev S. V., Anufriev V. N., Tsyganov A. R., Masherova N. P. Joint extraction of nitrate ions and of iron ions by the filter material obtained on base of steel slag. *Foundry production and metallurgy*, 2018, no. 4, pp. 32–37. DOI: 10.21122/1683-6065-2018-4-32-37.

### Введение

При очистке воды методом коагуляции ионы тяжелых металлов извлекаются из воды образующимися осадками гидроксида алюминия и железа, т. е. соосаждаются с оксигидратными коллекторами. Этот процесс представляет собой чрезвычайно сложное явление. Чаще всего поглощение ионов осадками гидроксида из растворов объясняется сорбционными и ионообменными процессами, образованием химических соединений и твердых растворов, коллоидно-химическим взаимодействием [1].

В настоящее время в окружающей среде нитраты чаще всего можно обнаружить в атмосфере, продуктах питания, а также во многих водных источниках. Использование удобрений, бытовые стоки, про-

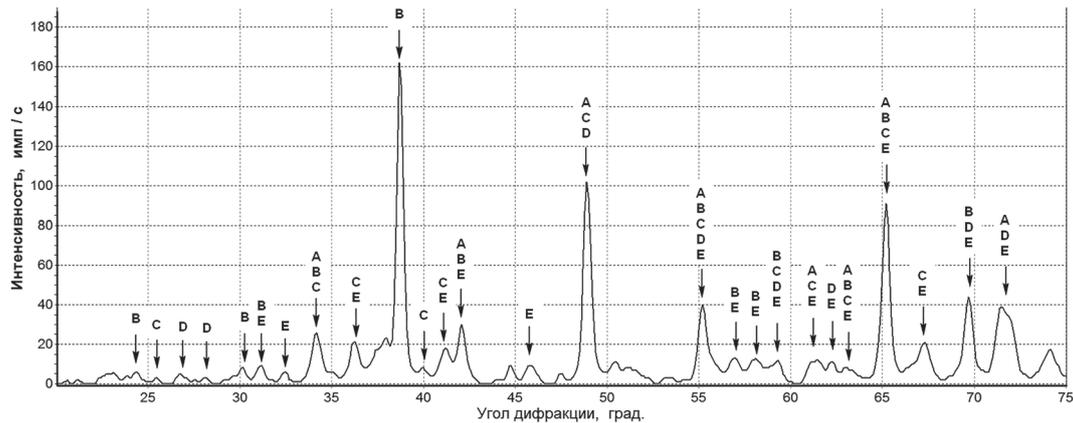


Рис. 1. Спектр изученного материала: А – FeO; В –  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ ; С –  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ; D –  $\text{Ca}_2\text{Mg}_{0,2}\text{AlFe}_{0,6}\text{Si}_{0,2}\text{O}_5$ , E –  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$

мышленные сбросы, гниение природного материала – факторы, являющиеся источником поступления в воду нитратов. Следует отметить, что в природных водах содержание нитратов невысокое, однако в грунтовых водах, где в непосредственной близости находятся промышленные предприятия, населенные пункты, где почва долгое время загрязняется, содержание нитратов может быть высоким. Их наличие вызвано поступлением в воду хозяйственно-бытовых и промышленных стоков, а также стоков воды с сельскохозяйственных угодий, обрабатываемых азотсодержащими удобрениями, и с атмосферными осадками. В связи с этим концентрация нитратов часто наиболее высока в воде колодцев, неглубоких скважин, рек и озер. Поэтому при использовании воды из поверхностных и неглубоких подземных источников необходимо сделать анализ воды и на нитраты. Опасность нитратов обусловлена их токсичным действием на организм. Различают первичную токсичность нитратов и вторичную, возникающую при образовании нитритов, и третичную, связанную с образованием нитрозаминов. Накапливаясь в организме человека, нитраты вызывают метгемоглобинемию, т. е. реагируют с гемоглобином крови, образуя метгемоглобин. Это вещество в отличие от гемоглобина не переносит кислород, что приводит к кислородному голоданию тканей. В результате ухудшается самочувствие, появляется вялость [2, 3]. При содержании метгемоглобина 20–50% появляются одышка, тахикардия, потеря сознания, при метгемоглобинемии свыше 50% наступает смерть. Нитраты губительно воздействуют на нервную, сердечно-сосудистую систему, желудочно-кишечный тракт и другие органы. Особую опасность они представляют для маленьких детей, у которых еще не сформирована восстанавливающая ферментная система.

По этим причинам необходимо ограничивать поступление нитратов в организм – минимизировать потребление нитратсодержащих продуктов и не употреблять воду с повышенной концентрацией нитратов (более 45 мг/л). Содержание нитратов в питьевой воде регламентируется СанПиН 2.1.4.1074-01.

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

В исследовании использовали следующие приборы.

Остаточное содержание железа (III) и нитратов в растворах определяли на спектрометре Solar PV 1251C<sup>1</sup>. Значения показателя pH определяли на прецизионном цифровом pH метре HANNA–HI 8314m, калибровку которого проводили по буферным стандартным растворам в интервале 1,68–12,30 ед. pH по методике [№ 2.2.36.3 МВИ концентрации нитратов фотометрическим методом с салициловой кислотой. Минск, 1997. Ч. 1. С. 209]. Для определения удельной поверхности образцов по низкотемпературной адсорбции азота использовали экспресс-анализатор Micromeritics 2200. Для анализа элементного состава образцов применяли сканирующий электронный микроскоп Vega II LMU с микроанализатором Inca Energy. Фазовый состав образцов определяли на дифрактометре ДРОН-3 ( $\text{Co-K}_\alpha$ -излучение).

С использованием рентгенофазового анализа был определен фазовый состав исследуемого материала, результаты которого приведены в табл. 1, 2 и на рис. 1.

В табл. 1 представлены данные, использованные для идентификации кристаллографических фаз, в табл. 2 – обнаруженные кристаллографические фазы с указанием учетных карточек в базах данных PDF.

На рис. 1 изображен спектр изученного материала.

<sup>1</sup> Методика № 2.2.16.2 МВИ концентрации железа фотометрическим методом с о-фенантролином. Минск, 1997. Ч. 2. С. 205–209.

Таблица 1. Данные, использованные для идентификации кристаллографических фаз

2-θ	Межплоскостное расстояние, нм	Интенсивность пика, импульса	Фаза
24,401	0,42325	2	B
25,461	0,40591	2	C
26,737	0,38686	3	D
28,139	0,36795	2	D
30,146	0,34397	4	B
31,128	0,33338	5	BE
32,435	0,32028	4	E
34,166	0,30450	17	ABC
36,231	0,28768	13	CE
38,728	0,26977	153	B
40,011	0,26146	1	C
41,172	0,25439	8	CE
42,098	0,24904	22	ABE
45,815	0,22980	5	E
48,918	0,21604	98	ACD
55,192	0,19309	31	ABCDE
56,942	0,18764	4	BE
58,070	0,18430	2	BE
59,328	0,18074	5	BCDE
61,169	0,17580	4	ACE
62,273	0,17299	3	DE
65,202	0,16602	83	ABCE
67,314	0,16139	9	CE
69,704	0,15653	33	BDE
71,425	0,15324	14	ADE

Таблица 2. Кристаллографические фазы

Учетная карточка	Формула	Фаза
89–690	Fe O	A
88–640	Ca <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	B
24–34	Ca <sub>2</sub> Si O <sub>4</sub>	C
44–603	Ca <sub>2</sub> Mg <sub>0,2</sub> Al Fe <sub>0,6</sub> Si <sub>0,2</sub> O <sub>5</sub>	D
83–1818	Ca Mg Si <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	E

Исходя из приведенных выше данных, можно констатировать, что фазовый состав материала представлен следующими фазами: FeO, Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, Ca<sub>2</sub>Mg<sub>0,2</sub>Al Fe<sub>0,6</sub>Si<sub>0,2</sub>O<sub>5</sub>, CaMgSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>.

Метод электронной микроскопии позволил определить микроструктуру образцов на высоком разрешении и получить информацию о структуре образца.

Изображения сталеплавильного шлака приведены на рис. 2.

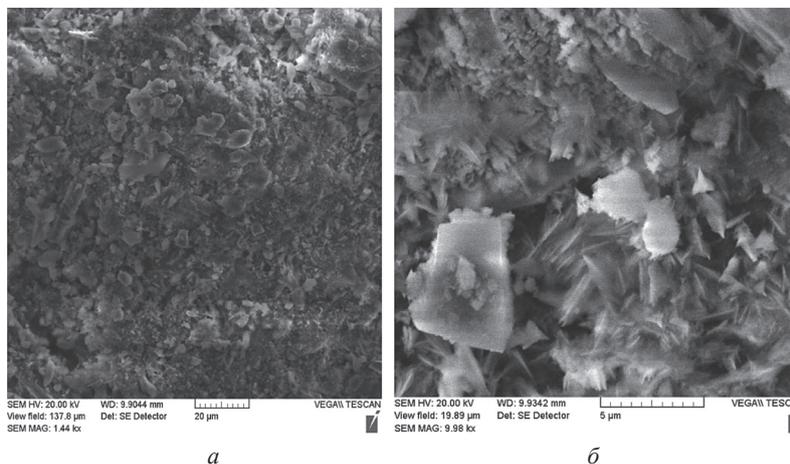


Рис. 2. Исходный шлак: а – ×1500; б – ×10000

Далее был проведен химический анализ сталеплавильного шлака, состав которого приведен в табл. 3.

Т а б л и ц а 3. Химический состав сталеплавильного шлака

Шлак		Шлак	
элемент	мас. %	элемент	мас. %
C	8,86	K	0,13
O	43,97	Ca	22,15
Na	0,25	Ti	0,22
Mg	1,94	Cr	0,38
Al	2,34	Mn	1,73
Si	6,98	Fe	10,85
S	0,21	Итого	100%

Материал, полученный на основе сталеплавильного шлака, перспективен для решения поставленной задачи. Он способен выполнять как роль осаждающего реагента для гидроксида железа, являющегося одним из основных коллекторов, применяемых в практике водоподготовки и водоочистки, так и роль механического фильтра, способного задерживать частицы образующего осадка.

Для моделирования реальных условий использовали водопроводную воду, химический состав которой приведен в табл. 4.

Т а б л и ц а 4. Химический состав воды

Показатель	Содержание, мг/л	Показатель	Содержание, мг/л
pH	7,45	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	43,35
Na <sup>+</sup>	7,31	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	5,11
K <sup>+</sup>	1,31	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	167,5
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0,19	Br <sup>-</sup>	0,15
Ca <sup>2+</sup>	42,5	F <sup>-</sup>	0,11
Mg <sup>2+</sup>	7,0	Содержание водорастворимых соединений в пересчете SiO <sub>2</sub>	10,33
Cl <sup>-</sup>	31,25	Общая жесткость, мг-экв/л	2,85

Эффективность извлечения ионов железа (III) в статических условиях определяли следующим образом: к 0,1 г исследуемого образца добавляли 200 мл водного раствора Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, содержащего 10 мг/л Fe (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.

### Результаты и обсуждение

На рис. 3 приведены значения pH водной вытяжки в процессе протекания извлечения катионов Fe<sup>3+</sup> и нитрат-ионов материалом, полученным на основе сталеплавильного шлака.

Процесс извлечения ионов Fe (III) протекает в основном по хемосорбционному механизму. В этом случае эффективность удаления ионов в большей степени зависит от произведения 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 [4], где показано, что в интервале концентраций 40–50 мг Fe<sup>3+</sup>/г при pH 2,7–2,8 Fe<sup>3+</sup> находится в различных ионных формах, в основном в виде комплексных катионов 2[Fe<sub>2</sub>(OH)]<sup>5+</sup> и 2[Fe<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>]<sup>4+</sup>.

При гидролизе более разбавленных растворов солей Fe (III) в составе гидроксокомплексов может находиться от 1 до 50 ионов железа (III). Следовательно, железо (III) находится в предкоагуляционном состоянии. Достаточно одного осаждающего иона, чтобы связать сразу несколько ионов железа (III). Поэтому взаимодействие больших количеств кислого раствора Fe<sup>3+</sup> с силикатом кальция практически не снижает щелочность сорбента.

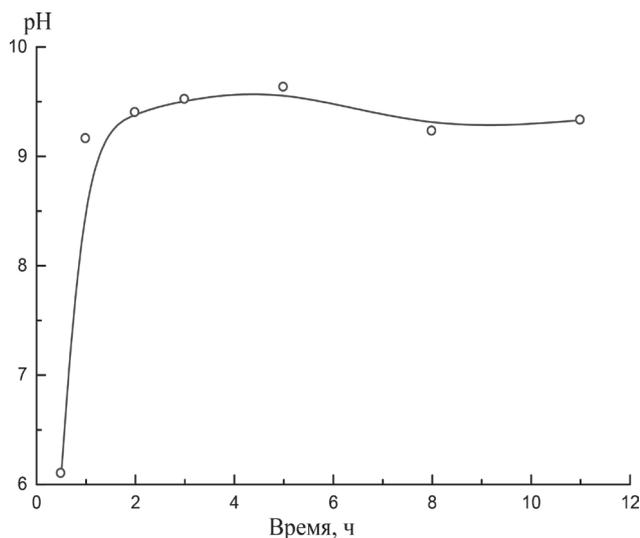
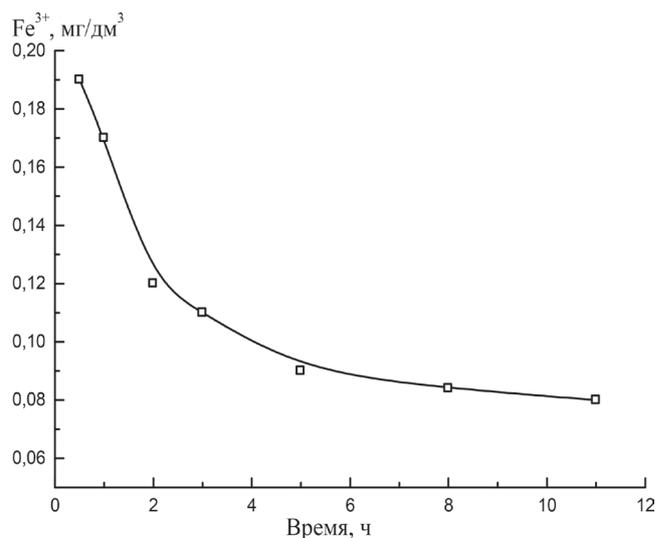


Рис. 3. pH водной вытяжки

Рис. 4. Выходная кривая остаточного содержания Fe<sup>3+</sup> в режиме динамической фильтрации

Процесс концентрирования ионов Fe<sup>3+</sup> протекает по смешанному механизму: как за счет образования нерастворимых силикатов железа, так и за счет образования гидроксида железа.

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 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. Выходная кривая остаточного содержания Fe<sup>3+</sup> в режиме динамической фильтрации представлена на рис. 4. 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.

С учетом того, что в реальных водных растворах содержание ионов железа Fe (III) находится в концентрациях, не превышающих 1 мг/л, то предполагается, что в данных условиях фильтроцикл загрузки будет доходить до 4–5 тыс. колоночных объемов.

Ранее было рассмотрено влияние коллоидно-химического состояния ионов тяжелых металлов на морфологию и фазовый состав их оксидных форм [5].

В работе [6] изучен процесс щелочного гидролиза железа III в нитратных растворах. В зависимости от  $n$  (количество OH-групп на один ион Fe<sup>3+</sup>) определен ряд стадий при его гидролитическом осаждении из растворов. На первой стадии ( $0 < n < 0,65$ ) по мере увеличения  $n$  наблюдается рост свободных ионов NO<sub>3</sub><sup>-</sup> в растворе, что свидетельствует о формировании биядерных гидроксоаквакомплексов Fe<sup>3+</sup>. В интервале  $0,65 < n < 1,3$  происходит поликонденсация биядерных комплексов с образованием полигидроксикомплексов (ПГК), имеющих цепочечную структуру. Этот процесс сопровождается связыванием анионов NO<sub>3</sub><sup>-</sup>.

По данным [7, 8], при гидролизе разбавленных растворов солей железа III образуется биядерный комплекс состава Fe<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub><sup>4+</sup>aq. В [9] указывается на возможность формирования наряду с би- и трех-ядерного гидроксоаквакомплекса состава Fe<sub>3</sub>(OH)<sub>4</sub><sup>5+</sup>aq. Исследования показали, что в концентрированных растворах присутствует непрерывный ряд полигидроксикомплексов железа III, содержащих от одного до 50 атомов железа. Растворы солей железа III при добавлении щелочного агента становятся нестабильными. В них наблюдается с течением времени образование осадка из различных оксигидрокси-дов железа III. В частично нейтрализованных растворах нитрата железа III авторами [10] обнаружен ПГК состава [Fe<sub>4</sub>O<sub>3</sub>(OH)<sub>5</sub>]NO<sub>3</sub>, в [11] указывается на формирование в близких условиях стабильного по химическому составу полимерного соединения, имеющего сферическую форму частиц размером ~7 нм, следующего состава: [Fe(OH)<sub>x</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>3-x</sub>]<sub>n</sub>, где  $x = 2,3-2,5$ , а  $n = 900$ . При этом предполагается, что рост полимерных частиц осуществляется путем присоединения биядерных гидроксоаквакомплексов.

### Выводы

Установлено, что материал, полученный на основе сталеплавильного шлака, способен выполнять не только роль осаждающего реагента для гидроксида железа, являющегося одним из основных коллекторов, применяемых в практике водоподготовки и водоочистки, но и роль механического фильтра, способного задерживать частицы образующего осадка.

С учетом того, что в реальных водных растворах содержание ионов железа Fe (III) находится в концентрациях, не превышающих 1 мг/л, то предполагается, что в данных условиях фильтроцикл загрузки будет доходить до 4–5 тыс. колоночных объемов.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Кузнецов Ю. В., Щebetковский В. Н., Трусов Ф. Г. Основы очистки воды от радиоактивных загрязнений. М.: Атомиздат, 1974. 360 с.
2. Кульский Л. А. Теоретическое обоснование технологии очистки воды. Киев: Наукова думка, 1968. 127 с.
3. Кульский Л. А. Химия и технология обработки воды. Киев: Академия наук Украинской ССР, 1960. 360 с.
4. 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.
5. Панасюгин А. С. Влияние коллоидно-химического состояния ионов тяжелых металлов на морфологию и фазовый состав их оксидных форм (Fe) / А. С. Панасюгин, Д. П. Михалап, В. Л. Трибушевский, С. Л. Римошевский, В. С. Зинченко // Литье и металлургия. 2006. № 1. С. 44–51.
6. Lewis D. The hydrolysis of iron (III) and iron (II) ions between 25°C and 375°C // Trans. Roy. Inst. Techn. Stockholm. 1972. no. 252. Vol. 58. P. 473–481.
7. Siddal T. H., Vosburg W. C. A Spectrophotometric Study of the Hydrolysis of Iron (III) Ion // J. Amer. Chem. Soc. 1951. Vol. 73. no. 9. P. 4270–4272.
8. Flynn C. M. Hydrolysis of Inorganic Iron (III) Salts // Chem. Rev. 1984. Vol. 84. P. 31–41.
9. Arnek R., Schylter K. Thermochemical studies of hydrolytic reactions. A recalculation of calorimeter data on iron (III) hydrolysis // Acta Chim. Scand. 1968. Vol. 22. no. 4. P. 1327–1330.
10. Звягинцев О. Е., Лопатто Ю. С. Четырехъядерные оксигидроксиокомплексные соединения трехвалентного железа // ЖНХ. 1961. Т. 6. № 4. С. 863–869.
11. Spiro T. G., Allerton S. E., Renner J. et al. The Hydrolytic Polymerization of Iron(III) // J. Amer. Chem. Soc. 1966. Vol. 88. no. 12. P. 2721–2726.

### REFERENCES

1. Kuznetsov Yu. V., Shhebetkovskij V. N., Trusov F. G. *Osnovy ochistki vody ot radioaktivnykh zagryaznenij* [Basics of water purification from radioactive contamination.] Moscow, Atomizdat Publ., 1974. 360 p.
2. Kul'skij L. A. *Teoreticheskoe obosnovanie tekhnologii ochistki vody* [Theoretical substantiation of water purification technology.] Kiev, Naukova Dumka Publ., 1968, 127 p.
3. Kul'skij L. A. *Khimiya i tekhnologiya obrabotki vody* [Chemistry and water treatment technology.] Kiev, Academy of Sciences of the Ukrainian SSR Publ., 1960, 360 p.
4. Rat'ko A. I., Kolos E. A., Panasyugin A. S. Izvlechenie iz vodnykh rastvorov ionov zheleza (III) silikatami kal'tsiya [Extraction of iron (III) ions from calcium silicates from water solutions by calcium silicates]. *Zhurnal prikladnoy khimii = Journal of Applied Chemistry*, 1998, vol. 71, no. 10, pp. 1638–1642.
5. Panasyugin A. S., Mikhalap D. P., Tribushevskij V. L., Rimoshevskiy S. L., Zinchenko V. S. Vliyanie kolloidno-khimicheskogo sostoyaniya ionov tyazhelykh metallov na morfologiyu i fazovyj sostav ikh oksidnykh form [Effect of the colloidal-chemical state of heavy metal ions on the morphology and phase composition of their oxide forms]. *Lit'e i metallurgiya = Foundry production and metallurgy*, 2006, no. 1, pp. 44–51.
6. Lewis D. The hydrolysis of iron(III) and iron(II) ions between 25°C and 375°C. *Trans. Roy. Inst. Techn., Stockholm*, 1972, no. 252, vol. 58, pp. 473–481.
7. Siddal T. H., Vosburg W. C. A Spectrophotometric Study of the Hydrolysis of Iron (III) Ion. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1951, vol. 73, no. 9, pp. 4270–4272.
8. Flynn C. M., JR. Hydrolysis of Inorganic Iron (III) Salts. *Chem. Rev.*, 1984, vol. 84, pp. 31–41.
9. Arnek R., Schylter K. Thermochemical studies of hydrolytic reactions. A recalculation of calorimeter data on iron (III) hydrolysis. *Acta Chim. Scand.*, 1968, vol. 22, no. 4, pp. 1327–1330.
10. Zvyagintsev O. E., Lopatto Yu. S. Chetyrekh'yadernye oksidgidroksokompleksnyye soedineniya trekhvalentnogo zheleza [Quad core oxyhydroxocomplex compounds of ferric iron]. *Zhurnal neorganicheskoy khimii = Journal of Inorganic Chemistry*, 1961, vol. 6, no. 4, pp. 863–869.
11. Spiro T. G., Allerton S. E., Renner J. et al. The Hydrolytic Polymerization of Iron(III) // *J. Amer. Chem. Soc.*, 1966, vol. 88, no. 12, pp. 2721–2726.