

УДК 628.337

В.Л. Филипчук, д.т.н.
Л.В. Филипчук

ОСОБЛИВОСТІ ВИЛУЧЕННЯ ІОНІВ ЗАЛІЗА ЗІ СТІЧНИХ ВОД ПРОМИСЛОВИХ ПІДПРИЄМСТВ

Національний університет водного господарства та природокористування, Рівне, e-mail: elfi@fokom.rv.ua

Наведені результати досліджень по очищенню виробничих стічних вод з високою концентрацією іонів заліза шляхом їх окислення, осадження та фільтрування.

Ключові слова: очищення води, іони заліза, окислення, фільтрування.

Вступ

Характерною особливістю багатьох категорій промислових стічних вод металургійних, радіотехнічних, гальванічних та інших виробництв є підвищена концентрація іонів заліза, які переважно знаходяться у двовалентному стані. Крім того, концентрація іонів заліза може коливатись у широких межах, що утруднює встановлення оптимальних параметрів очищення стічної води. Наприклад, у стічній воді від операцій травлення залізних матеріалів у розчині соляної кислоти в цехах прокатки металу, при виробництві залізного дроту концентрація іонів заліза(II) коливається в межах 3-12 г/л. Підвищені концентрації іонів заліза(II) в промислових стічних водах (від 10-15 до 30-50 г/л) спостерігаються також під час очистки хроммістких стоків із застосуванням для відновлення хрому(VI) сульфату заліза(II) або електрокоагуляції із залізними електродами [1-3]. Вимоги по вмісту заліза до очищених стічних вод при їх скиді в системи комунальної каналізації або водоймища коливаються в межах від 0,1 до 0,5 мг/л, що потребує розробки відповідних технологічних схем для вилучення цього металу, як основного забруднюючого компоненту.

Аналіз досліджень і публікацій

Відомо, що хімічні властивості іонів заліза(II) і заліза(III) та їх гідроксидів розрізняються. Так, повне осадження заліза(II) у вигляді гідроксиду (залишкова концентрація менше 10^{-5} М) протікає при величині рН більше 9,7, а заліза(III) при величині рН більше 4,1. Крім того, пластівці $\text{Fe}(\text{OH})_2$ більш розчинні у воді (добуток розчинності $L = 1 \times 10^{-15}$), ніж $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ($L = 3.2 \times 10^{-38}$) [4]. Тому повне вилучення заліза(II) безпосереднім осадженням за рахунок підвищення рН є нераціональним, оскільки потрібно застосовувати надлишкову кількість лужного реагенту, що однак не дає можливості досягти потрібного ступеня очистки води від заліза у порівнянні з осадженням у вигляді $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

У більшості випадків для очистки стічної води, що вміщує іони заліза(II) у малих концентраціях, застосовують їх окислення у залізо(III) за допомогою таких окисників, як кисень (повітря), активний хлор, перманганат калію та інші з подальшим осадженням у вигляді $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Аерацію переважно використовують для знезалізнення підземних вод, а більш сильніші окисники - для вилучення заліза, яке знаходиться у вигляді органічних комплексів або при низьких значеннях рН середовища [5].

Тобто, вилучення заліза(II) із стічної води пов'язано з двома хімічними процесами: регулюванням активної реакції рН та окисно-відновного потенціалу Eh водного середовища, які згідно діаграми Пурбе пов'язані між собою, оскільки окислення заліза(II) протікає тільки при збільшенні Eh за рахунок введення окисників [6].

Постановка завдання

Метою даної роботи є теоретична оцінка процесів осадження іонів заліза різного ступеня окислення за рахунок зміни рН і Eh водного середовища та розробка технологічної схеми очистки виробничих стічних вод з високою концентрацією заліза(II).

Основний матеріал досліджень

Теоретичну оцінку можливої зміни Eh водного середовища при заданій величині рН під час окислення заліза(II), можна провести згідно рівняння Нернста-Петерса [7], вважаючи, що у водному середовищі може бути присутня деяка концентрація заліза(III). Тоді до рН

гідратоутворення гідроксиду $\text{Fe}(\text{OH})_2$ вплив на Eh середовища мають тільки співвідношення концентрації іонів $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$.

$$\text{Eh} = 0.771 + 0.059 \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

При підвищенні рН до гідратоутворення $\text{Fe}(\text{OH})_3$ величина Eh буде визначатись співвідношенням концентрацій частинок $\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}^{2+}$. Використовуючи для $\text{Fe}(\text{OH})_3$ значення добутку розчинності $L_{\text{Fe}(\text{OH})_3}$ величину Eh можна виразити залежністю, яка показує, що до рН гідратоутворення $\text{Fe}(\text{OH})_2$ Eh залежить від концентрації іонів заліза(II) та рН середовища:

$$\text{Eh} = 0.771 + 0.059 \lg \frac{L_{\text{Fe}(\text{OH})_3} [\text{H}^+]^3}{10^{-42} [\text{Fe}^{2+}]} = 1.041 - 0.177 \text{pH} - 0.059 \lg [\text{Fe}^{2+}]$$

Після рН гідратоутворення заліза(II) зміна Eh визначається співвідношенням концентрацій частинок $\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}(\text{OH})_2$ або добутків розчинності $L_{\text{Fe}(\text{OH})_3}$ та $L_{\text{Fe}(\text{OH})_2}$, тобто тільки величиною рН середовища:

$$\text{Eh} = 0.771 + 0.059 \lg \frac{L_{\text{Fe}(\text{OH})_3} [\text{H}^+]^3}{L_{\text{Fe}(\text{OH})_2} [\text{H}^+]^2} = 1.28 - 0.118 \text{pH}$$

Підвищуючи значення величини Eh середовища за рахунок введення окисників можна досягти при заданих рН повного окислення іонів заліза(II) в залізо(III) з осадженням останнього у вигляді гідроксиду. І навпаки, вимірюючи значення Eh та рН води можна оцінити можливість знаходження у воді заліза різного ступеня окислення та напрямок зміни цих параметрів для очищення води від зазначеного металу.

Згідно проведених дослідів при аерації водних розчинів, що вміщують іони заліза (II) в концентрації 10-50 мг/л, незалежно від рН середовища величина Eh підвищується і стабілізується після закінчення процесу окислення (рис.1). При цьому кінцеве значення величини Eh і тривалість її стабілізації залежить, в першу чергу, від вихідної концентрації іонів заліза (II). Одночасно із величиною Eh дещо знижується і надалі стабілізується рН водного середовища. Зниження величини рН пояснюється гідролізом утвореного заліза(III) згідно реакції:

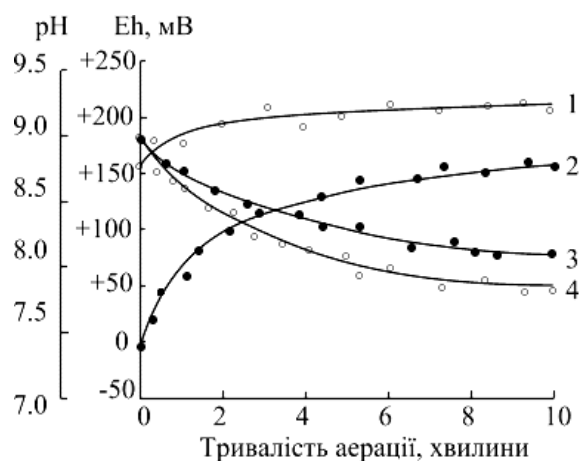
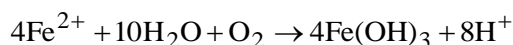


Рис. 1. Зміна окисно-відновного потенціалу Eh (1,2) і активної реакції рН (3,4) водного розчину з концентрацією іонів заліза (II) 10 мг/л (1,4) і 50 (2,3) мг/л від тривалості його аерації.

Застосування величини Eh для контролю за закінченням процесу окислення в даному випадку досить складно. Це пояснюється тим, що зміна Eh при окисленні не носить стабільного характеру. Наприклад, при підвищенні рН розчину FeSO_4 величина Eh середовища знижується до $-(0,45-0,60)\text{В}$. Додаткова аерація призводить до деякого підвищення Eh, однак стрибок

цього параметру по закінченні окислення практично не фіксується. Кінцеве значення величини Eh середовища досить нестабільне, може коливатись при різних концентраціях заліза(II) у широких межах (від -0,1 до + 0,3 В і більше) і рівновага окислювально-відновної реакції встановлюється на протязі тривалого часу.

Лабораторні і промислові дослідження показують, що при високій концентрації заліза(II) попереднє окислення його киснем (аерація стічної води) малоєфективне у зв'язку з низькими значеннями рН, а введення більш сильного окисника (гіпохлориту натрію) потребує значних його витрат, що економічно недоцільно.

Підлужування стічної води з наступним відстоюванням і фільтруванням дозволяє вилучити основну кількість іонів заліза(II), але внаслідок значної розчинності гідроксидів заліза(II) в очищеній стічній воді навіть при рН 9,5 його концентрація складає 2,2-2,5 мг/л (табл.1). Характерним є те, що після підлужування стічної води і утворення гідроксидів процес гідролізу іонів заліза (II) продовжується як при фільтруванні води безпосередньо після підлужування, так при подальшому відстоюванні і фільтруванні. Наприклад, якщо після підлужування стічної води до рН 8,0 фільтрат очищеної води мав рН 6,0 і концентрацію заліза 2,24 г/л, то після повторного відстоювання і фільтрування значення рН знизилось до 5,1 і концентрація заліза - до 2,07 г/л. При підлужуванні вихідної води до рН 8,3 у фільтраті рН складало 6,48 і концентрація заліза 0,68 г/л, а після повторного відстоювання і фільтрування відповідно рН 5,5 і концентрація заліза 0,45 г/л.

Таблиця 1

Залежність концентрації іонів заліза(II) від рН підлужування при очищенні стічної води виробництва залізного дроту

| | | | | | | | | |
|--|------|------|------|------|-----|-----|-----|-----|
| рН стічної води після седиментації, од. | 1,6 | 7,5 | 7,8 | 8,0 | 8,3 | 8,5 | 8,7 | 9,5 |
| рН стічної води після фільтрації, од. | 1,6 | 5,6 | 5,8 | 6,0 | 6,5 | 6,8 | 7,6 | 9,3 |
| Концентрація заліза після фільтрації, мг/л | 9800 | 6500 | 5260 | 2240 | 680 | 162 | 38 | 2,5 |

Для вилучення із стічної води після відстоювання залишкової концентрації заліза(II) проводилось його окислення гіпохлоритом натрію і киснем повітря з наступним фільтруванням. При витраті активного хлору 0,58-1,09 мг/мг заліза(II) залишкова концентрація загального заліза при рН 6,55 склала 0,85 мг/л, при рН 7,4 – 0,1 мг/л, при рН 7,85 – 0,05 мг/л. При аерації окислення іонів заліза(II) найкраще проходить у присутності осаду, ніж безпосередньо у фільтраті стічної води. Так, залишкова концентрація загального заліза у першому випадку складала 0,19-0,33 мг/л, тоді як у другому випадку – 0,77-1,54 мг/л (табл. 2), що вказує на каталітичну дію гідроксиду заліза на процес окислення киснем.

Таблиця 2

Результати доочищення стічної води від іонів заліза(II)

| Показник | Од. виміру | Технологія доочищення стічної води | | |
|------------------|------------|------------------------------------|-----------------------------------|--|
| | | Підлужування-фільтрування | Підлужування-аерація-фільтрування | Підлужування-фільтрування-аерація-фільтрування |
| рН | Од. | 7,6 | 7,95 | 8,25 |
| Fe ²⁺ | Мг/л | 6,65 | 0,185 | 0,37 |
| Fe ³⁺ | Мг/л | 0,47 | 0,145 | 0,67 |
| рН | Од. | 7,6 | 8,27 | 8,70 |
| Fe ²⁺ | Мг/л | 16,9 | 0,152 | 0,19 |
| Fe ³⁺ | Мг/л | 0,42 | 0,27 | 1,35 |
| рН | Од. | 8,21 | 8,05 | 8,50 |
| Fe ²⁺ | Мг/л | 24,15 | 0,125 | 0,125 |
| Fe ³⁺ | Мг/л | 0,65 | 0,062 | 0,587 |

Підвищення рН при підлужуванні стічної води інтенсифікує окислення заліза(II). В той же час, підтверджуються отримані вище дані про позитивний вплив на окислення наявності осаду гідроксиду заліза. При аерації стічної води разом з осадом при рН 8,5-9,0 залишкова концентрація загального заліза знижується до 0,35-0,18 мг/л. Аерація призводить до деякого підвищення рН стічної води (на 0,3-0,7 од.) при початковій нейтральній реакції середовища (рН 6-8), яке практично непомітно при слаболужній початковій реакції (рН 8,5-9,5).

Виходячи з отриманих вище даних розроблена технологічна схема очищення виробничих стічних вод з високим вмістом заліза(II), яка наведена на рис.2. Її особливістю є те, що рекомендується застосування механічних або гідравлічних змішувачів-реакторів для підвищення рН середовища та утворення пластівців гідроксиду заліза, відстійників (прояснювачів) з рециркулятором осаду для інтенсифікації коагуляції пластівців гідроксиду заліза, а також двоступеневе фільтрування на фільтрах з пінополістирольним завантаженням: на першому ступені фільтрування зверху-вниз з аерацією у надфільтровому просторі для окислення залишкових іонів заліза(II), на другому ступені фільтрування знизу-вверх. В умовах постійної зміни концентрацій іонів заліза(II) та лужності води доцільним є регулювання величини рН за ПІД-законом із використанням принципу динамічних коефіцієнтів, що дозволяє точніше підтримувати необхідне значення цього параметру за короткі проміжки часу.

Висновки

Таким чином, при високих концентраціях відновленої форми заліза найбільш раціональною технологією очищення є осадження його основної маси шляхом підлужування до відповідних величин рН з наступним розподілом твердої і рідкої фаз за допомогою осадження. Така обробка дозволяє отримати очищену воду з сумарною концентрацією іонів важких металів до 6-9 мг/л, а при додатковому фільтруванні освітленої води та її аерації - до 0.1-0.3 мг/л. Розроблена технологічна схема була впроваджена на підприємстві з виробництва залізного дроту „Drotovnyu” (м. Глоговець, Словачина), металургійному комбінаті ZDB (м. Богумін, Чехія), підприємстві з гальванічного виробництва (м. Мелітополь, Україна). Подальшим напрямком досліджень є дослідження систем автоматизованого дозування луку для забезпечення стабільності величини рН в умовах значного коливання вихідних параметрів стічної води.

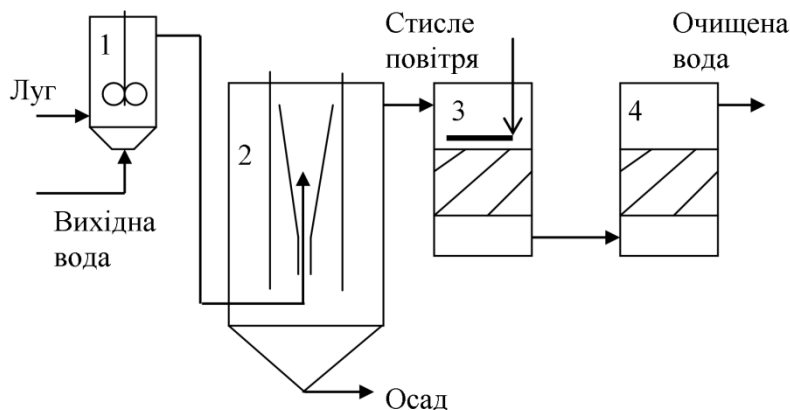


Рис.2. Принципова технологічна схема очищення виробничих стічних вод з високим вмістом заліза: 1- механічний змішувач-реактор, 2 – прояснювач із завислим шаром осаду і рециркулятором осаду, 3 - пінополістирольний фільтр першого ступеня, 4 - пінополістирольний фільтр другого ступеня.

Список літературних джерел

1. Проскуряков В.А. Очистка сточных вод в химической промышленности / В.А. Проскуряков, Л.И. Шмидт. – Л.: Химия, 1977. – 464 с.
2. Филипчук В. Л. Очищення багатоконпонентних металовміщуючих стічних вод промислових підприємств: Монографія. – Рівне: УДУВГП, 2004. - 232 с.
3. Смирнов Д.Н. Очистка сточных вод в процессах обработки металлов / Д.Н. Смирнов, В. Е. Генкин. – М.: Металлургия, 1989. – 224 с.
4. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии / Лурье Ю. Ю. -М. : Химия, 1971. – 454 с.
5. Золотова Е. Ф. Очистка воды от железа, фтора, марганца и сероводорода / Е.Ф. Золотова, Г. Ю. Асс. - М. : Химия, 1975. - 176 с.
6. Алексеев В.Н. Количественный анализ / Алексеев В.Н. - 4-е изд.- М.: Химия, 1972. - 504 с.
7. Рогов В. М. Электрохимическая технология изменения свойств воды / В. М. Рогов, В. Л. Филипчук. – Львов : Вища школа, 1989. - 121 с.