

УДК 504.4.062.2

Василенко Татьяна Григорьевна⁽¹⁾, доцент, кандидат химических наук
Добровольская Оксана Григорьевна⁽¹⁾, доцент, кандидат технических наук
Коляда Валентина Павловна⁽¹⁾, доцент, кандидат химических наук
Сокольник Владимир Иванович^(1,2), профессор, кандидат технических наук

ХИМИКО-АНАЛИТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПРЕВРАЩЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ ЖЕЛЕЗА В СТОЧНЫХ ВОДАХ ШЛАМОНАКОПИТЕЛЯ ПАО «ЗАПОРОЖСТАЛЬ»

⁽¹⁾ Запорожская государственная инженерная академия

⁽²⁾ ПАО «Металлургический комбинат «Запорожсталь»

Выполнены аналитические исследования содержания общего железа и форм его существования в сточных водах шламонакопителя ПАО «Металлургический комбинат «Запорожсталь». Установлены факторы, влияющие на устойчивость и превращения соединений железа в исследуемой воде.

Ключевые слова: сточные воды, шламонакопитель, соединения железа, коллоидная система, окислительно-восстановительный интервал

Состояние проблемы. На металлургические предприятия Украины приходится 15...20 % воды, потребляемой промышленностью, в частности, на производство одной тонны стального проката расходуется 180...200 м³ воды. В современных условиях металлургического производства воду используют в качестве охладителя (50...70 %), растворителя (20...30 %) и транспортного агента (10...20 %) [1].

Большое количество потребляемой воды требует создания на данных предприятиях эффективных систем водоочистки и внедрения современных схем оборотного водоснабжения. Однако, несмотря на успешное применение на предприятиях существующих схем водоотведения, количество сбрасываемых в природные водоемы вод остается значительным [2,3]. Из них лишь 60...70 % относится к «условно-чистым» металлургическим стокам, единственным загрязняющим фактором которых является повышенная температура, остальная часть стоков (30...40 %) содержит примеси тяжелых металлов и целого ряда других токсичных соединений [4,5].

Что касается ПАО «Металлургический комбинат «Запорожсталь», то его отработанные воды прежде всего поступают в шламонакопитель, в котором доля сбросов данного предприятия, составляет 84 % [6].

Шламонакопитель ПАО «Запорожсталь» расположенный в границах г. Запорожье, сформирован на протяжении многих десятилетий сточными водами нескольких металлургических предприятий и на сегодняшний день представляет собой одну из главных экологических проблем города. Данная проблема связана с переработкой, как твердого осадка шламов, так и над-

шламовой воды. Надшламовые стоки, попадая сначала в р. Мокрая Московка, которая непосредственно впадает в р. Днепр, ухудшают качество поверхностных и подземных природных вод и сопровождаются фильтрационным загрязнением почвы солями тяжелых металлов.

Шламовая пульпа имеет сложный химический состав: механические примеси органического и минерального происхождения, нефтепродукты, токсичные соединения. Необходимо отметить, что на долю железа приходится до 53 % мас. (в пересчете на Fe₂O₃), большая часть которого переходит в практически нерастворимое соединение Fe(OH)₃. Однако, установлено, что гидроксид железа в присутствии гуминовых кислот и силикат-ионов переходит в раствор, образуя устойчивое растворимое в воде коллоидное соединение, частицы которого при естественной фильтрации могут попадать со сточными водами в природные водные объекты [7,8].

Для решения проблем, связанных со шламонакопителем металлургических предприятий, чрезвычайно актуально понимание процессов химического преобразования твердых шламов и сточных вод шламонакопителей, попадающих в водные объекты.

Постановка задачи. Цель данной работы – определение содержания общего железа в воде р. Мокрая Московка в присутствии стоков шламонакопителя ПАО «Запорожсталь», изучение форм существования соединений железа в данном объекте и установление факторов, влияющих на устойчивость и преобразование соединений железа в сточных и природных водах.

Методика исследования. Отобранные пробы воды р. Мокрая Московка в присутствии стоков шламонакопителя двадцатикратно концентрировали с последующим растворением полученного сухого остатка в нитратной кислоте. После раст-

ворения остатка на дне стакана появлялись частички геля силикатной кислоты, что указывает на присутствие кремния в исследуемой воде. При выполнении качественных реакций на железо с роданидом калия и с гексацианоферрат(II) калия в растворе концентрата выявлено наличие катионов Fe^{3+} , которые в исследуемой воде, до ее концентрирования, определить не удавалось.

Количественное содержание общего железа в концентрате определяли с использованием фотоэлектроколориметра КФК-2. Водородный показатель рН и окислительно-восстановительный потенциал E_h воды измеряли при помощи универсального иономера ЭВ-74 с использованием электрода сравнения – проточного стандартного хлорсеребряного электрода, а в качестве индикаторных электродов – стеклянного (на измерение рН) и платинового (на измерение E_h). Методами титриметрии определяли перманганатную окисляемость воды (по Кубелю), а общую жесткость воды трилометрическим методом. Результаты исследования представлены в табл. 1.

Таблица 1 – Показатели качества воды р. Мокрая Московка в присутствии стоков шламонакопителя ПАО комбината «Запорожсталь»

Показатель	Значение
железо общее*, мг/л	0,7...0,875
рН	6,5...8,25
E_h , В	+0,235
Перманганатная окисляемость, мг O_2 /л	46,0
Общая жесткость, ммоль-экв/л	4,0

Примечание: *ПДК железа в природной воде по нормам САНПиН – 0,3 мг/л

Обсуждение результатов. Полученные данные свидетельствуют о том, что, несмотря на разбавление стоков шламонакопителя природной водой р. Мокрая Московка, наблюдается превышение в 2,3...2,9 раз ПДК по железу, которое находится во взвешенной коллоидной форме. На образование коллоидов указывают результаты ранее выполненных электрокинетических исследований шламовой воды [9]. Так, при измерении электрокинетического ζ -потенциала шламовой воды установлено наличие в растворе отрицательно заряженных коллоидных частиц с численным значением ζ -потенциала превышающим 25 мВ, что указывает на агрегативную устойчивость железосодержащей коллоидной системы, существующей в растворе.

Численное значение ζ -потенциала, как и заряд коллоидной частицы, зависит от ряда взаимосвязанных факторов: природы зародыша первичных кристаллов, качественного состава дей-

ствующих в растворе потенциал определяющих ионов и рН дисперсионной среды. Так, оксиды основной природы (например, FeO) адсорбируют катионы водорода, ядро и гранула соединения при этом получают положительный заряд:

$$\left\{ \left[(FeO)_m \cdot n \cdot H^+ \right]^{\delta+} \cdot (n-\alpha) \cdot OH^- \right\}^{\delta+} \cdot \alpha \cdot OH^{\delta-},$$

где α – степень диссоциации воды; δ – условный заряд гранулы коллоидной частицы; nOH^- – адсорбционный слой потенциалоопределяющих ионов; $(n-\alpha)H^+$ – первый адсорбционный слой противоионов, плотный; αH^+ – второй адсорбционный слой противоионов, диффузный.

Гидроксильные ионы адсорбируются поверхностью зародыша первичных кристаллов оксида с выражено кислотными свойствами (например, SiO_2), заряжая ядро и гранулу коллоидной частицы отрицательно:

$$\left\{ \left[(SiO_2)_m \cdot n \cdot OH^- \right]^{\delta-} \cdot (n-\alpha) \cdot OH^+ \right\}^{\delta-} \cdot \alpha \cdot H^{\delta+}.$$

Что касается соединения, образованного на основе малорастворимого гидроксида, например, $Fe(OH)_3$, то заряд ядра частицы зависит от значения рН гидроксида в изоэлектрической точке ($pH_{из}$) и наличия в растворе ионов, одноименных с осадком, например, Fe^{3+} или OH^- . Но, если ядро коллоидной частицы электронейтрально, то соединение прекращает существование и гидроксид из раствора полностью переходит в осадок. Очевидно, что вне предела $pH_{из}$ ядро соединения может заряжаться как положительно, так и отрицательно.

Известно, что для $Fe(OH)_3$ $pH_{из} = 4$, поэтому в кислой среде, при $pH < 4$, данный гидроксид растворяется с образованием ионов Fe^{3+} и только при $pH > 4$ начинает происходить формирование осадка гидроксида, а, следовательно, коллоидной частицы. Причем, в воде потенциалоопределяющими ионами будут ионы гидроксида и ядро соединения, образованного на основе $Fe(OH)_3$, при pH 6,5...8,5 всегда заряжается отрицательно:

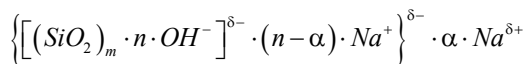
$$\left\{ \left[(Fe(OH)_3)_m \cdot nOH^- \right]^{\delta-} \cdot (n-\alpha) \cdot H^+ \right\}^{\delta-} \cdot \alpha \cdot H^{\delta+}.$$

Аналогично протекает процесс формирования соединения, полученного на основе оксида Fe_2O_3 : $\left\{ \left[(Fe_2O_3)_m \cdot nOH^- \right]^{\delta-} \cdot (n-\alpha) \cdot H^+ \right\}^{\delta-} \cdot \alpha \cdot H^{\delta+}$.

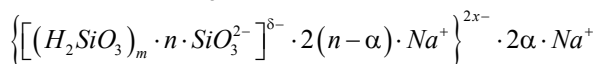
Коллоидные системы устойчивы благодаря силам межмолекулярного и электростатического взаимодействия. Ключевое влияние на устойчивость железосодержащей коллоидной системы оказывает ряд факторов:

– содержание в воде органических примесей; так, согласно данным табл. 1, окисляемость анализируемой воды имеет высокое значение, что указывает на существенное присутствие в воде органических соединений;

– наличие в воде силикат-ионов; известно, что содержание кремния в твердом шламе, в пересчете на SiO_2 , составляет порядка 10 % (масс.), для кремниевой кислоты $pH_{из} = 2$, поэтому и в нейтральной среде и в щелочном растворе $NaOH$ происходит образование только отрицательно заряженных ядер соединений, полученных на основе SiO_2 :



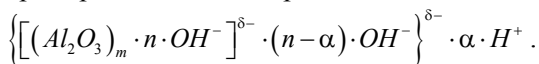
или на основе H_2SiO_3 :



;

– присутствие в растворе соединений, формирующихся на основе оксида алюминия; характерно то, что $pH_{из}$ оксида алюминия находится вблизи точки нейтральности ($pH = 7$) и имеет диапазон ($pH_{из} = 7,6 \dots 8,2$). Это означает, что при $pH \leq 7,6$ зародыш частицы проявляет основные свойства и адсорбирует на своей поверхности потенциалоопределяющие катионы водорода, а ядро и гранула частицы при этом заряжаются положительно:

$\left\{ \left[(Al_2O_3)_m \cdot n \cdot H^+ \right]^{\delta+} \cdot (n-\alpha) \cdot OH^- \right\}^{\delta+} \cdot \alpha \cdot OH^{\delta-}$. В слабощелочной среде при $pH \geq 8,2$ зародыш Al_2O_3 адсорбирует ионы гидроксидов и частица приобретает отрицательный заряд:



Таким образом, шламовая вода и стоки, сформированные при ее разбавлении природной водой, образуют многокомпонентную систему с преобладающим числом отрицательно заряженных коллоидных частиц. Кулоновское притяжение частиц с противоположным знаком заряда (их намного меньше) способствует укрупнению коллоидов и, следовательно, ведет к уменьшению их устойчивости, что, в конечном итоге, служит причиной появления новых донных отложений.

Кроме коллоидообразования в сточных (и природных) водах самопроизвольно протекают

окислительно-восстановительные реакции, изменяющие степень окисления железа и, соответственно, формы его существования, которые зависят от соотношения значений окислительно-восстановительного потенциала $E_h(V)$ и pH воды, характеризующих ее химическую активность.

Для вод различного состава величина E_h колеблется в широких пределах (от $-0,7$ до $+1,2$ В) и зависит от содержания восстановителей либо окислителей. Воды хозяйственно-бытового назначения характеризуются интервалом E_h от $-0,4$ до $+0,7$ В. Внутри условных границ интервала выделяют три области: восстановительную ($-0,4 \dots -0,1$ В); промежуточную – окислительно-восстановительную ($-0,1 \dots +0,1$ В) и окислительную ($+0,1 \dots +0,7$ В). По величине измеренного на практике E_h можно судить о степени окисления железа и форме нахождения соединений в растворе.

Высокое, измеренное на практике, значение $E_h = +0,235$ В для воды со шламовыми стоками, (табл. 1) указывает на нахождение в ней железа только в окисленной форме.

Выводы.

1. Определено общее содержание железа(III) в воде р. Мокрая Московка в присутствии стоков шламонакопителя ПАО «Металлургический комбинат «Запорожсталь»; превышение ПДК составляет 2,9 раз.

2. Установлено, что железо в шламовой и природной воде, полученной смешением со шламовыми стоками, находится в коллоидной форме. Ядро и гранула соединения заряжены отрицательно и система пребывает в агрегативно-устойчивом состоянии.

3. Показано, что на устойчивость железосодержащих коллоидных форм оказывает влияние присутствие в воде органических примесей, силикат-ионов и соединений алюминия, также образующих соединения железа с разным зарядом коллоидных частиц.

4. Определено влияние кислорода на степень окисления и формы нахождения железа в воде. Указаны условные границы восстановительной, промежуточной и окислительной областей потенциала E_h , значения которых позволяют судить о присутствии в воде окислителей.

Библиографический список

1. Пашков, А. П. Проблеми забруднення поверхневих, підземних і стічних вод та заходи щодо їх ліквідації і запобігання в Україні [Текст] / А. П. Пашков // Екологічна безпека. – 2011. – № 4. – С. 10-16.
2. Филипчук, В. Л. Очистка промислових стічних вод від іонів заліза / В. Л. Филипчук // Труды Одесского политехнического университета. – 2002. – Вып. 2(18). – С. 232-236.

3. **Филипчук, В. Л.** Рационализация технологических схем очистки металлосодержащих многокомпонентных сточных вод промышленных предприятий / В. Л. Филипчук // Химия и технология воды. – 2002. – Т. 24, № 6. – С. 567-577.
4. **Волкова, Т. П.** Аналіз та оцінка впливу металургійних підприємств на забруднення ґрунтів Донецької області [Текст] / Т. П. Волкова, І. С. Сніжок // Наукові праці Донецького національного технічного університету. Серія «Гірничо-геологічна». – 2012. – Вип. 16(206). – С. 73-78.
5. **Савицький, В. М.** Відходи виробництва і споживання та їх вплив на ґрунти і природні води [Текст] / В. М. Савицький, В. К. Хільчевський, О. В. Чунарьов, М. В. Яцюк. – Навчальний посібник за ред. В. К. Хільчевського. – Київ : Видавничо-поліграфічний центр «Київський університет», 2007. – 152 с. – ISBN 966-594-9152.
6. **Регіональна доповідь** про стан навколишнього природного середовища у Запорізькій області у 2016 р. – Запорізька обласна державна адміністрація. Департамент екології та природних ресурсів. – Запоріжжя. – 2017. – 323 с.
7. **Шиян, Л. Н.** Механизм образования коллоидных соединений железа в процессе водоподготовки [Текст] / Л. Н. Шиян, К. И. Мачехина, Н. В. Кончакова // Научное обозрение. – Химические науки. – 2014. – № 1. – С. 34-39.
8. **Сериков, Л. В.** Коллоидно-химические свойства соединений железа в природных водах [Текст] / Л. В. Сериков, Л. Н. Шиян, Е. А. Тропина и др. // Известия Томского политехнического университета. – 2010. – Т. 316, № 3. – С. 28-33.
9. **Разгонова, О. В.** Вивчення впливу електрокінетичних явищ на зневоднення червоних шламів [Текст] / О. В. Разгонова, В. П. Коляда, В. І. Сокольник // Науковий вісник будівництва. – 2016. – № 2. – С. 319-323.
10. **Кульський, Л. А.** Справочник по свойствам, методам анализа и очистке воды [Текст] / Л. А. Кульський, И. Т. Гороновский, А. М. Когановский, М. А. Шевченко. – В двух частях. Ч. 1. – Киев : Наукова думка, 1980. – 1206 с.

Василенко Тетяна Григорівна, кандидат хімічних наук, доцент кафедри раціонального використання водних ресурсів, Запорізька державна інженерна академія (Запоріжжя, Україна). E-mail: tatyana.vasilenko2012@gmail.com

Добровольська Оксана Григорівна, кандидат технічних наук, доцент кафедри раціонального використання водних ресурсів, Запорізька державна інженерна академія (Запоріжжя, Україна). E-mail: dogoks@gmail.com

Коляда Валентина Павлівна, кандидат хімічних наук, доцент кафедри раціонального використання водних ресурсів, Запорізька державна інженерна академія (Запоріжжя, Україна). E-mail: kolyadavalex@ukr.net

Сокольник Володимир Іванович, кандидат хімічних наук, професор кафедри раціонального використання водних ресурсів, Запорізька державна інженерна академія (Запоріжжя, Україна). E-mail: sokolnik56@ukr.net

ХІМІКО-АНАЛІТИЧНІ АСПЕКТИ ПЕРЕТВОРЕННЯ СПОЛУК ЗАЛІЗА В СТОЧНИХ ВОДАХ ШЛАМОНАКОПИЧУВАЧА ПАТ «ЗАПОРІЖСТАЛЬ»

Виконано хіміко-аналітичні дослідження вмісту загального заліза та форм його існування у стічних водах шламонакопичувача ПАТ «Металургійний комбінат «Запоріжсталь». Встановлено чинники, що впливають на стійкість і перетворення сполук заліза у воді, яку досліджували.

Ключові слова: стічні води, шламонакопичувач, сполуки заліза, колоїдна система, окисно-відновний інтервал

Vasylenko Tetiana, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor of Department of Rational Use of Water Resources, Zaporizhzhia State Engineering Academy (Zaporizhzhie, Ukraine). E-mail: tatyana.vasilenko2012@gmail.com

Dobrovol's'ka Oksana, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of Department of Rational Use of Water Resources, Zaporizhzhia State Engineering Academy (Zaporizhzhie, Ukraine). E-mail: dogoks@gmail.com

Kolyada Valentina, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor of Department of Rational Use of Water Resources, Zaporizhzhia State Engineering Academy (Zaporizhzhie, Ukraine). E-mail: kolyadavalex@ukr.net

Sokolnik Volodimir, Candidate of Technical Sciences, Professor of Department of Rational Use of Water Resources, Zaporizhzhia State Engineering Academy (Zaporizhzhie, Ukraine). E-mail: dogoks@gmail.com

CHEMICAL AND ANALYTICAL ASPECTS FOR TRANSFORMATIONS IRON COMPOUNDS IN WASTE WATERS OF SLUDGE COLLERTOR OF PJSC «ZAPOROZHSTAL»

Chemical and analytical study of the common iron content and its forms in waste waters of PJSC «Zaporozhstal» is performed. The factors influencing the stability and transformations of iron compounds in the water are established.

Key words: waste waters, sludge collector, iron compounds, colloidal system, oxidation and reduction interval.

Стаття надійшла до редакції 19.09.2018 р.
Рецензент, проф. Г.Б. Кожемякін

Текст даної статті знаходиться на сайті ЗДІА в розділі Наука
<http://www.zgia.zp.ua>