

ВЫБОР СОРБЕНТА ДЛЯ ОЧИСТКИ СУЛЬФАТНЫХ ЦИНКОВЫХ РАСТВОРОВ ОТ ФТОРИД-ИОНОВ

© 2020 г. С.В. Мамяченков, Э.Б. Колмачихина, Д.И. Блудова, О.С. Анисимова

Уральский федеральный университет (УрФУ)
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», г. Екатеринбург

Статья поступила в редакцию 18.03.20 г., доработана 11.04.20 г., подписана в печать 16.04.20 г.

Процесс очистки сульфатных цинковых растворов определяет технологические, экономические и экологические результаты производства. Поскольку в последнее время наблюдается постоянный рост содержания галогенидов в продуктивных растворах цинкового производства вследствие переработки техногенного цинксодержащего сырья, то становится особо актуален поиск способов очистки цинковых растворов от галогенидов, в частности от фтора, с помощью разнообразных методов. Цель данной работы состояла в исследовании эффективности акаганеита в качестве сорбента для очистки сульфатных растворов цинкового производства от фторид-ионов. При этом особенно важно выбрать носитель для сорбента, поскольку из-за наноразмерности частиц акаганеита фильтрация раствора от сорбента проблематична. По поверхностным характеристикам и физико-химическим свойствам наиболее подходящими носителями для этих целей являются гипс и красный шлам глиноземного производства. В экспериментах использовали сульфатный цинковый раствор ($100 \text{ г/дм}^3 \text{ Zn}^{2+}$, $\text{pH} = 4,5$), содержащий $26,8\text{--}111,4 \text{ мг/дм}^3 \text{ F}^-$. Максимальное значение емкости по фторид-иону показал красный шлам вследствие образования F-Al -комплексов. Наибольшее извлечение фтора продемонстрировал красный шлам с импрегнированным акаганеитом при повышенной температуре, позволяющей проявить свойства сорбента и ускорить поверхностный процесс обмена $\text{OH}^- \leftrightarrow \text{F}^-$. Сорбент на основе гипса успешно удалял фтор за счет высвобождения активных ионов кальция и образования фторида кальция. Количество удаленного фтора зависит от материала сорбента, его расхода, продолжительности и температуры сорбции. Определены оптимальные условия обработки (при $\text{pH} = 5,5$): температура – 60°C , продолжительность процесса – 120 мин, расход композитного сорбента – $20\text{--}30 \text{ г/дм}^3$. Показано, что для очистки цинковых растворов от галогенидов наиболее подходящими являются композитные сорбенты на основе красного шлама или гипса с импрегнированным акаганеитом ($\beta\text{-FeOOH}$). Их применение позволяет достичь в реальном диапазоне pH технологических растворов высоких значений емкости и глубины очистки от ионов фтора (до 98–99 %). Указанные сорбенты могут быть подвергнуты регенерации в растворе щелочи, после чего использованы повторно (до 3–4 циклов).

Ключевые слова: сульфатный цинковый раствор, сорбция, фторид-ион, композитные сорбенты, гипс, красный шлам, регенерация.

Мамяченков С.В. – докт. техн. наук, проф., зав. кафедрой металлургии цветных металлов (МЦМ) УрФУ (620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19). E-mail: s.v.mamiachenkov@urfu.ru.

Колмачихина Э.Б. – канд. техн. наук, вед. инженер кафедры МЦМ УрФУ. E-mail: e.b.khazieva@urfu.ru.

Блудова Д.И. – инженер-исследователь кафедры МЦМ УрФУ. E-mail: dana.bludova@urfu.ru.

Анисимова О.С. – канд. техн. наук, доцент кафедры МЦМ УрФУ. E-mail: osanis@mail.ru.

Для цитирования: Мамяченков С.В., Колмачихина Э.Б., Блудова Д.И., Анисимова О.С. Выбор сорбента для очистки сульфатных цинковых растворов от фторид-ионов. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2020. No. 4. С. 7–15. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2020-4-7-15.

Mamyachenkov S.V., Kolmachikhina E.B., Bludova D.I., Anisimova O.S.

Choosing sorbent for fluoride ion removal from zinc sulfate solutions

The process of zinc sulfate solution purification determines process, economic and environmental production results. Since recently there has been a constant increase in the content of halides in pregnant solutions of zinc production due to the processing of technogenic zinc-containing raw materials, it is relevant to search for methods for removing halides, in particular fluorine, from zinc solutions using a variety of materials. The purpose of this paper was to investigate the effectiveness of akaganeite as a sorbent for fluoride ion removal from zinc sulfate solutions. When using akaganeite, it is especially important to choose a carrier for the sorbent since the nanosized particles of akaganeite make it difficult to clean the solution from the sorbent. Most suitable carriers for this purpose in terms of surface characteristics and physicochemical properties are gypsum and red mud of alumina production. Experiments used a zinc sulfate solution ($100 \text{ g/dm}^3 \text{ Zn}^{2+}$, $\text{pH} = 4.5$) containing $26.8\text{--}111.4 \text{ mg/dm}^3 \text{ F}^-$. The maximum fluoride ion capacity was shown

by red mud due to the formation of F–Al complexes. The highest fluorine recovery was demonstrated by red mud with impregnated akaganeite at elevated temperature that facilitates showing akaganeite properties and accelerates the surface $\text{OH}^- \leftrightarrow \text{F}^-$ exchange process. The gypsum-based adsorbent successfully removed fluorine due to calcium ions released and calcium fluoride formed. The amount of fluorine removed depends on the sorbent material, its consumption, sorption duration and temperature. The optimal processing conditions were (at pH = 5.5): temperature – 60 °C, process duration – 120 min, composite sorbent consumption – 20±30 g/dm³. It was shown that composite sorbents based on red mud or gypsum with impregnated akaganeite ($\beta\text{-FeOOH}$) are most suitable for cleaning zinc solutions from halides. These adsorbents make it possible to achieve the greatest capacity and degree of fluoride ion removal (up to 98–99 %) in the actual pH range of process solutions. The abovementioned sorbents can be regenerated in an alkali solution, and then reused (up to 3–4 cycles).

Keywords: zinc sulfate solution, sorption, fluoride ion, composite sorbents, gypsum, red mud, regeneration.

Mamyachenkov S.V. – Dr. Sci. (Eng.), Prof., Head of the Department of metallurgy non-ferrous metals (MNFM), Ural Federal University (UrFU) (620002, Russia, Ekaterinburg, Mira str., 19). E-mail: s.v.mamyachenkov@urfu.ru.

Kolmachikhina E.B. – Cand. Sci. (Eng.), Senior engineer, Department of MNFM, UrFU. E-mail: e.b.khazieva@urfu.ru.

Bludova D.I. – Research engineer, Department of MNFM, UrFU. E-mail: dana.bludova@urfu.ru.

Anisimova O.S. – Cand. Sci. (Eng.), Associated prof., Department of MNFM, UrFU. E-mail: osanis@mail.ru.

Citation: Mamyachenkov S.V., Kolmachikhina E.B., Bludova D.I., Anisimova O.S. Choosing sorbent for fluoride ion removal from zinc sulfate solutions. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Universities' Proceedings. Non-Ferrous Metallurgy)*. 2020. No. 4. P. 7–15 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2020-4-7-15.

Введение

В настоящее время процесс электроэкстракции цинка из сульфатных растворов является наиболее распространенным способом получения металлического цинка. Для этого процесса крайне важна чистота используемого сульфатного цинкового раствора, поскольку от нее зависят состав, поверхность и структура катодного цинка, а также коэффициент использования тока, расход электроэнергии и другие показатели, определяющие себестоимость металла. Поэтому передел очистки электролита является одним из наиболее важных процессов в гидрометаллургии цинка.

В последнее десятилетие наблюдается постоянный рост содержания галогенидов в продуктивных растворах цинкового производства, что связано в первую очередь с вовлечением в переработку техногенного цинкосодержащего сырья, например пылей электродуговых сталеплавильных печей, которые характеризуются высоким содержанием галогенидов из-за присутствующих в сырье хлор- и фторорганических соединений (в виде полимерных изделий, лакокрасочных покрытий и т.п.) [1].

При подготовке подобных цинкосодержащих промпродуктов широко применяют вельц-процесс [2]. При этом в обогащенном цинком продукте в значительной степени концентрируются легко возгоняемые галогениды. Типичный состав вельц-возгонов после вельцевания пыли электродуговых печей следующий, мас. %: 78 Zn, 10 Cl, 6 Pb и 1 Fe [3].

Допустимая концентрация фторид-ионов в цинковом электролите при применении катодосиричных машин не должна превышать 30 мг/дм³. В результате присутствия сверхлимитного количества ионов F^- и Cl^- в электролите происходит коррозия цинкового осадка и особенно алюминиевых матриц [4]. Повышенное содержание фтора оказывает крайне негативное влияние на процесс электроэкстракции, проявляющееся в эффекте прилипания осаждающегося цинка к алюминиевым катодам [5], что нарушает режим работы электролизного цеха. Часть катодного цинка, не поддающегося отделению от алюминиевой основы, подвергают растворению и повторной электроэкстракции, а это снижает экономические показатели работы электролизного цеха.

В последние годы многие исследования посвящены разработке методов очистки цинковых растворов от галогенидов с использованием разнообразных материалов и реагентов. Вследствие высокой электроотрицательности и малого размера фторид-иона он обладает сильным сродством к ионам многовалентных металлов, включая Al (III), Fe (III) и Zr (IV) [6].

Из-за токсического воздействия фтора на здоровье человека были разработаны различные методы удаления избыточных ионов фтора из питьевой воды, традиционными из которых являются известкование и сопутствующее осаждение

флюорита [7]. Высокой осаждающей способностью обладает гипс, оптимальное значение pH для формирования фторида кальция составляет 4–5. Согласно результатам исследований большинство содержащих гипс материалов не могут эффективно удалять F^- при низких значениях pH, а следовательно, не все из них подходят для очистки сульфатных цинковых растворов, содержащих фторид-ион.

Широко исследованы процессы соосаждения с соединениями железа (III) [8], активированным глиноземом [9], глиноземным шламом [10] и оксидом кальция [11]. Кроме того, для удаления избыточного количества фтора из питьевой воды также были изучены ионный обмен [12–15], обратный осмос [16, 17] и электродиализ [18]. Однако недостатками большинства этих технологий являются высокие эксплуатационные расходы, образование токсичных осадков и сложная процедура обработки. Методы коагуляции обладают высокой эффективностью при дефторировании воды, но они не позволяют довести концентрацию фторид-иона до необходимого уровня ($<30 \text{ мг/дм}^3$) [19]. Мембранные процессы не требуют добавок реагентов, но они относительно дороги в эксплуатации, в том числе из-за частого разрушения мембран [19]. Электрохимические способы, как правило, затратны из-за высокой стоимости обслуживания и удельного расхода электроэнергии [19].

Сорбционная очистка от фтора возможна с применением анионообменных смол [20], однако их использование в масштабах действующего крупнотоннажного производства не только экономически не рентабельно, но и сопряжено с образованием большого количества слабokonцентрированных промывных вод, требующих утилизации.

Среди различных методов, используемых для извлечения фтора из воды, наиболее удовлетворительные результаты дает процесс сорбции. Кроме того, он является более привлекателен с точки зрения стоимости и простоты эксплуатации [21, 22]. Доказано, что сорбционные методы удаляют до 90 % фтора из воды [20, 23], однако при использовании комплексных сорбентов их отдельные составляющие положительно влияют на общую эффективность очистки [24, 25].

Емкость различных сорбентов зависит от величины pH, наличия конкурентно сорбирующихся анионов, ионной силы раствора, температуры, начальной концентрации фтора и т.д. [23]. При этом pH является ключевым параметром, влияющим

на сорбцию ионов фтора на границе раздела сорбент–вода [26]. Наиболее эффективное удаление ионов фтора происходит при $\text{pH} = 2\div 8$ [27, 28].

Стоимость сорбента — значимый фактор при осуществлении процессов очистки промышленных растворов, поэтому важной задачей является изучение новых доступных технологических материалов как альтернативы для реализации высокоэффективного и недорогого способа удаления фтора.

Из анализа литературных источников можно заключить, что для очистки цинковых растворов от галогенидов наиболее эффективными являются сорбенты на основе соединений железа, среди которых особый интерес представляет акаганеит ($\beta\text{-FeOOH}$), позволяющий достичь наибольших емкости и глубины очистки от ионов фтора при $\text{pH} = 4\div 5$. Его химическая формула может быть записана как $\text{FeOOH}[\text{H}_2\text{O}, \text{Cl}]_{0,25}$. В отличие от других форм оксигидрата железа, таких как гетит ($\alpha\text{-FeOOH}$) или лепидокрокит ($\gamma\text{-FeOOH}$), акаганеит содержит туннельные структуры, в которых ионы Cl^- стабилизированы водородной связью и при определенных условиях могут быть замещены на OH^- -группу [29, 30].

Акаганеит — естественный продукт коррозии железа в хлорсодержащих средах. Синтезированные мезопористые частицы $\beta\text{-FeOOH}$ имеют высокую площадь поверхности с иерархической древоподобной структурой за счет объединения и срастания наностержней акаганеита, что делает $\beta\text{-FeOOH}$ особенно интересным материалом в области катализа и ионного обмена. Кроме того, акаганеит может быть подвергнут регенерации в растворе NaOH при $\text{pH} = 11$, после чего использован повторно.

Важным аспектом сорбционной очистки растворов с применением акаганеита является выбор носителя, на котором возможно получить устойчивый слой сорбента, поскольку из-за наноразмерности частиц акаганеита отделение насыщенного фтором сорбента от раствора является проблематичным. В качестве наиболее подходящего по своим физико-химическим свойствам носителя для акаганеита рационально использовать материалы, содержащие оксиды и гидроксиды железа, в том числе техногенные отходы, например красный шлам — крупнотоннажный отход глиноземного производства, являющийся перспективным сырьем для извлечения металлов, получения катализаторов и новых сорбентов [31].

Целью данной работы являлось исследование эффективности акаганеита в качестве сорбента для очистки сульфатных растворов цинкового производства от фторид-ионов.

Материалы и методы исследования

Материалы

Согласно данным предварительных исследований наиболее подходящими по поверхностным характеристикам и физико-химическим свойствам для использования в качестве носителя для акаганеита при очистке сульфатных цинковых растворов от фтора являются гипс и красный шлам глиноземного производства.

Гипс готовили следующим образом: увеличивали концентрацию серной кислоты (ХЧ) до 90 г/дм³, добавляли к полученному раствору суспензию Са(ОН)₂ (37 г/дм³), все перемешивали в течение 8 ч, фильтровали, промывали и сушили гипсовый осадок. Согласно данным сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) частицы гипса имеют неправильную столбчатую форму с моноклинными кристаллами [32, 33].

Химический состав красного шлама — продукта производства глинозема одного из уральских заводов — приведен ниже, мас. %:

Fe.....	58,71	Si	2,57
Cr.....	0,2	S	0,04
Ti	4,84	Ca	0,30
Al.....	4,23	K.....	0,19
Mn.....	0,83	O.....	27,96
V.....	0,13		

Во всех опытах использовали сульфатный цинковый раствор (100 г/дм³ Zn²⁺, pH = 4,5), содержащий 26,8–49,0 мг/дм³ F⁻ и 500 мг/дм³ Cl⁻. В отдельной серии экспериментов концентрацию фторид-ионов в исследуемых растворах увеличивали до 111,4 мг/дм³ путем добавления NaF (ЧДА).

Для приготовления растворов, используемых при синтезе акаганеита, применяли FeCl₃·6H₂O (Ч) и бидистиллированную воду.

Синтез, регенерация акаганеита и композитного сорбента

Для синтеза акаганеита готовили 0,2 М раствор FeCl₃, который выдерживали на водяной бане в течение 12 ч при температуре 90 °С и постоянном

перемешивании. Полученный осадок многократно центрифугировали, промывали дистиллированной водой для удаления кислоты и сушили при 90 °С в течение 5 ч. В результате синтеза из 1 дм³ раствора FeCl₃ получали 3,8 г акаганеита.

Полученный образец исследовали на фазовый состав с помощью дифрактометра ДРОН-3М (НПП «Буревестник», Россия). Микроструктуру акаганеита изучали при помощи просвечивающего электронного микроскопа JEOL JSM-6460LV (Япония) с приставкой для микроанализа Oxford Inca (Великобритания).

При синтезе акаганеита отмечено преимущественное формирование продолговатых кристаллов длиной 300–400 нм и около 100 нм в поперечнике (рис. 1).

Также был проведен рентгенофазовый анализ образцов (рис. 2), в результате которого было подтверждено образование оксигидратов железа — преимущественно акаганеита (FeOОН[H₂O,Cl]_{0,25}) и ферроксигита (FeOОН).

Для импрегнирования акаганеита в структуру красного шлама и гипса (носителей) проводили синтез следующим образом. В раствор 0,2 М FeCl₃ вводили навеску красного шлама или гипса из расчета 10 г носителя на 1 дм³ раствора. Полученный материал промывали от избытка кислоты и сушили при 90 °С в течение 5 ч.

Регенерацию акаганеита и импрегнированных сорбентов «акаганеит — красный шлам» и «акаганеит — гипс» осуществляли путем распульповывания промытого образца в 0,1 М NaOH в течение 1 ч при соотношении Ж : Т = 10 : 1. Регенерированные сорбенты многократно промывали дистил-

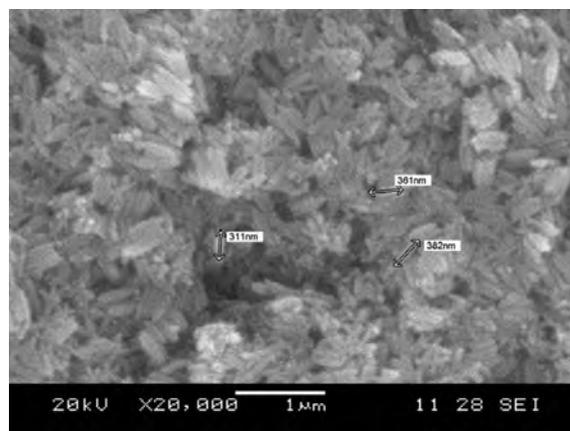


Рис. 1. Микрофотография синтезированного образца акаганеита, полученная методом сканирующей электронной микроскопии

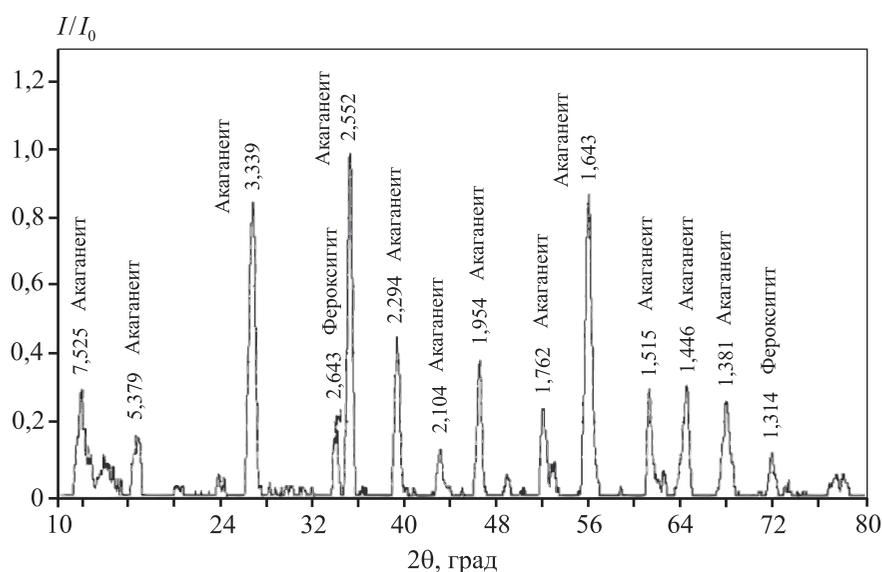


Рис. 2. Рентгенограмма образца акаганеита

лированной водой для удаления избытка щелочи, сушили и использовали в следующих опытах по сорбции фторид-иона.

Методика экспериментов

Исследование по удалению фтора из сульфатного цинкового раствора выполняли следующим образом: раствор ($V_{p-p} = 50 \text{ см}^3$) нагревали до заданной температуры (25–60 °С), предварительно установив холодильник для сбора конденсата, затем добавляли навеску сорбента и включали перемешивание. По завершении эксперимента пульпу фильтровали и охлаждали.

Для оптимизации условий извлечения фтора опыты по очистке раствора проводили при различных температуре (в диапазоне $t = 25 \div 60 \text{ °С}$), продолжительности сорбции ($\tau = 30 \div 120 \text{ мин}$) и расходе сорбентов (от 5 до 55,6 г/дм³ раствора). При этом анализировали влияние различных параметров процесса на степень удаления фтора, сохраняя постоянный объем раствора при рН = 5,5÷5,6.

Растворы до и после сорбции исследовали на содержание ионов фтора с помощью фторселективного электрода на иономере И-160 М по методике ПНД Ф 14.1:2.4.270-2012.

Результаты и их обсуждение

Применение чистого акаганеита при комнатной температуре в качестве сорбента фтора из технологических растворов (с начальной концентрацией фторид-иона $C_F^{\text{нач}} = 25 \div 111 \text{ мг/дм}^3$ показало доста-

точно низкое извлечение ($E_F \leq 11 \%$) и емкость по фтору ($q_F = 0,31 \div 0,5 \text{ мг/г}$). Помимо неудовлетворительных параметров возникла также проблема с фильтрацией раствора по окончании процесса сорбции. Отделение раствора от сорбента затруднялось ввиду мелкодисперсности полученного акаганеита (100–300 нм), что неприменимо в условиях производства. Поэтому последующие испытания проводили с разными типами композитных сорбентов на основе красного шлама и гипса с импрегнированным акаганеитом, с учетом данных литературного анализа.

Увеличение температуры сорбции до 60 °С при использовании композитного сорбента с импрегнированным акаганеитом позволило извлечь до 98 % фтора при емкости до 2 мг/г. Значительное влияние температуры на показатели сорбции отмечено также авторами работы [19].

Часть опытов проводили с искусственным введением дополнительных ионов фтора в раствор до $C_F^{\text{нач}} = 111 \text{ мг/дм}^3$, чтобы смоделировать опасную для производства ситуацию — скачкообразное повышение концентрации F^- в растворе, гарантированно приводящее к затруднению сдирки катодного цинка и, в худшем случае, — к остановке линии механической сдирки. В случае данной «аварийной» ситуации вывод части электролита на очистку от фтора с использованием композитного сорбента с импрегнированным акаганеитом позволит (при емкости адсорбента около 3 мг/г и его расходе 20–30 г/дм³) в короткое время нейтрализовать вредное влияние фтора на

процесс сдирки катодных листов и стабилизировать ситуацию.

Что касается работы электролизного производства в «штатном» режиме, то при $C_F^{нач} \sim 30 \text{ мг/дм}^3$ очистку части электролита от фтора можно проводить в непрерывном режиме со значительно меньшими расходами сорбента. Например, при исходном содержании фтора в растворе $C_F^{нач} = 30 \text{ мг/дм}^3$ добавка 10 г/дм^3 сорбента гарантированно обеспечит постоянную концентрацию фтора в конечном растворе (электролите) $C_F^{кон} < 10 \pm 15 \text{ мг/дм}^3$, что сохранит удовлетворительную сдирку катодов.

Выбор типа сорбента

Эксперименты по очистке цинковых растворов от фтора проводили с использованием в качестве сорбентов различных материалов:

- красного шлама,
- красного шлама с импрегнированным акаганеитом,
- гипса,
- гипса с импрегнированным акаганеитом.

Результаты исследований, представленные в табл. 1, показали эффективность использования акаганеита для очистки цинковых растворов от фтора. Использование в качестве носителя (для улучшения фильтрации пульпы) красного шлама может быть сопряжено с опасностью перехода в раствор на операции очистки микропримесей (например, ионов хрома или мышьяка), не характерных для

цинкового производства и способных негативно повлиять на качество катодного металла и технико-экономические показатели электролизного производства. Однако развернутый анализ красного шлама и данные литературных источников [23–28, 34] не подтверждают такую возможность.

Для исключения вероятности загрязнения электролита, особенно при непостоянстве состава красного шлама после недостаточной его отмычки, были проведены исследования с применением в качестве инертного носителя для акаганеита образующегося в технологической схеме цинкового завода гипсового осадка. Такое решение позволяет исключить переход инородных примесей в раствор. Кроме того, полезно использовать нетоварный гипс, тем самым значительно удешевить (или полностью исключить) операцию регенерации сорбента и получать гипсовые осадки, пригодные для длительного хранения.

Сорбент на основе гипса продемонстрировал отличные характеристики по удалению фтора. При его смешивании с раствором частично высвобождаются активные ионы кальция, которые объединяются с фтором с образованием фторида кальция. Остаточный фтор в растворе уменьшается с увеличением дозы сорбента с гипсом до достижения равновесия между осаждением и растворением фторида кальция, когда происходит наибольшее удаление фтора, а его концентрация в растворе уменьшается до минимума.

Таблица 1

Параметры сорбции фторид-ионов различными типами сорбентов при изменении их расхода ($\tau = 60 \text{ мин}$)

Сорбент	Расход, г/дм ³	$C_F^{нач}$, мг/дм ³	$C_F^{кон}$, мг/дм ³	E_F , %	q_F , мг/г
$t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$					
Красный шлам	10	111,4	74,1	33,5	3,7
	20	111,4	58,8	47,3	2,6
	40	111,4	59,8	46,4	1,3
$t = 60 \text{ }^\circ\text{C}$					
Красный шлам + акаганеит	5	26,8	19,1	28,9	1,5
	20	26,8	12,3	54,0	0,7
	50	26,8	1,0	96,4	0,5
$t = 60 \text{ }^\circ\text{C}$					
Гипс + акаганеит	10	49,0	23,8	51,4	2,5
	20	49,0	13,0	73,4	1,8
	30	49,0	2,2	95,5	1,6
	40	49,0	0,9	98,2	1,2

Влияние расхода сорбента

Как видно из табл. 1, для всех материалов характерно снижение емкости по фтору при увеличении расхода сорбента с одновременным повышением извлечения. Максимальное значение $q_F = 3,7$ мг/г достигнуто при использовании красного шлама при его расходе 10 г/дм³ и температуре процесса 25 °С, что, вероятно, вызвано активным образованием дополнительно F—Al-комплексов. Во всех случаях увеличение дозировки сорбента снижало его емкость по фтору.

Наиболее высокие показатели извлечения фтора продемонстрировали эксперименты с использованием в качестве сорбентов смесей красного шлама с акаганеитом и гипса с акаганеитом при $t = 60$ °С, что объясняется повышенной температурой, позволяющей в полной мере проявить свойства сорбента и ускорить поверхностный процесс обмена $\text{OH}^- \leftrightarrow \text{F}^-$.

Остальные условия процесса очистки растворов, фильтрации и других операций были одинаковыми во всех сериях экспериментов.

Влияние продолжительности процесса

В табл. 2 приведены параметры сорбции фторид-иона различными композитными сорбентами (красного шлама и гипса с импрегнированным акаганеитом) в зависимости от продолжительности процесса $\tau = 20\div 160$ мин при $t = 60$ °С. Видно, что при использовании красного шлама с акаганеитом увеличение времени эксперимента практически не оказало влияния на повышение извлечения

Таблица 2

Параметры сорбции фторид-ионов различными типами сорбентов при изменении продолжительности процесса

Сорбент	τ , мин	$C_F^{\text{кон}}$, мг/дм ³	E_F , %	q_F , мг/г
Красный шлам + акаганеит	20	10,6	60,4	0,8
	40	10,2	61,8	0,8
	60	10,5	60,8	0,8
	120	10,7	60,1	0,8
Гипс + акаганеит	30	14,3	70,8	1,7
	60	9,0	81,6	2,0
	120	4,9	89,9	2,2
Примечание. $t = 60$ °С, расход сорбента 20 г/дм ³ , $C_F^{\text{нач}} = 26,8$ мг/дм ³ .				

фтора. В случае же применения гипса и акаганеита процент извлечения и емкость по фтору возрастают линейно: максимальные значения $E_F = 89,9$ %, а $q_F = 2,2$ мг/г при длительности опытов 120 мин.

Влияние температуры процесса

В табл. 3 приведены параметры сорбции фтора красным шламом с акаганеитом в зависимости от температуры процесса при нагревании раствора от 25 до 60 °С; продолжительность процесса составила 60 мин. Замечено, что извлечение фтора выросло незначительно — с $37,5$ до $54,0$ %, в то время как емкость по фтору изменилась только с $0,5$ до $0,7$ мг/г. Как было отмечено в первой серии опытов, повышение температуры благоприятно влияет на процесс сорбции фтора из раствора данным типом сорбента.

Таблица 3

Параметры сорбции фторид-ионов композитным сорбентом красный шлам + акаганеит при изменении температуры раствора

t , °С	$C_F^{\text{кон}}$, мг/дм ³	E_F , %	q_F , мг/г
25	16,7	37,5	0,5
40	15,9	40,8	0,5
60	12,3	54,0	0,7
Примечание. $\tau = 60$ мин, расход сорбента 20 г/дм ³ , $C_F^{\text{нач}} = 26,8$ мг/дм ³ .			

Способность сорбента к регенерации

Экспериментально исследована способность к регенерации композитного сорбента — красного шлама с импрегнированным акаганеитом. Данные по глубине извлечения фтора из раствора после нескольких циклов показаны в табл. 4. Установлено, что значения E_F существенно снижаются на 2-м цикле регенерации — с $98,8$ до $74,3$ %, после 3 циклов этот показатель уменьшился почти в 2 раза от исходного (нулевой цикл — опыт со свежеприготовленным сорбентом). Подобная тенденция наблюдалась и применительно к емкости сорбента по фтору.

Повторив испытания с использованием в качестве сорбента красного шлама, получены аналогичные показатели. Начиная с 3-го цикла регенерации извлечение фтора значительно уменьшилось, как и емкость сорбента по фтору, что свидетельствует о необратимой химической реак-

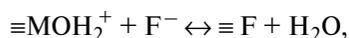
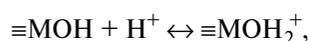
Таблица 4

Параметры сорбции фторид-ионов композитным сорбентом и красным шламом после регенерации

Сорбент	Цикл регенерации	$C_F^{\text{кон}}$, мг/дм ³	E_F , %	q_F , мг/г
Красный шлам + акаганеит	0	0,8	96,8	0,6
	1	0,3	98,8	0,6
	2	6,7	74,3	0,5
	3	11,4	56,7	0,4
Красный шлам	1	13,7	79,6	1,0
	2	13,6	79,7	1,0
	3	34,1	49,2	0,6
	4	39,8	40,7	0,5
	5	30,5	54,6	0,7

Примечание. $\tau = 60$ мин, $t = 60$ °С, расход сорбента 40 г/дм³, $C_F^{\text{нач}} = 26,2$ мг/дм³.

ции между ионами фтора и компонентами красного шлама с образованием фторсодержащих соединений по следующим реакциям [35]:



где М — Si, Fe или Al.

Заключение

Процесс очистки сульфатного цинкового раствора от галогенидов, в частности от фторид-ионов, играет важную роль, связанную с технологическими, экономическими и экологическими преимуществами в цинковом производстве. Этот процесс зависит от нескольких параметров, которые необходимо тщательно контролировать для улучшения показателей последующего электролитического получения цинка.

Метод очистки сульфатных цинковых растворов с помощью сорбции фтора на акаганеите, импрегнированном на определенный носитель, прост и показал свою эффективность для удаления ионов фтора из технологических растворов цинкового производства. Обнаружено, что количество удаленного фтора зависит от материала сорбента, его расхода, начальной концентрации фторида, продолжительности сорбции и температуры. Были конкретизированы условия очистки растворов

(при pH = 5,5): температура — 60 °С, время процесса — 120 мин, расход сорбента — 20±30 г/дм³.

Таким образом, из анализа результатов лабораторных исследований можно заключить, что для очистки цинковых растворов от галогенидов наиболее подходящими являются композитные сорбенты на основе красного шлама или гипса с импрегнированным акаганеитом (β -FeOOH), которые позволяют достичь в реальном диапазоне pH = 4÷5 технологических Zn-растворов наибольшие емкость и глубину очистки от ионов фтора (до 98—99 %). Немаловажно, что подобные сорбенты с акаганеитом могут быть подвергнуты регенерации в растворе щелочи, после чего использованы повторно (до 3—4 циклов).

Литература/References

1. Панышин А.М., Леонтьев Л.И., Козлов П.А., Дюбанов В.Г., Затонский А.В., Ивакин Д.А. Технология переработки пыли электродуговых печей ОАО «Северсталь» в вельцкомплексе ОАО «ЧЦЗ». *Экология и пром-сть России*. 2012. No. 11. С. 4—6.
Panshin A.M., Leontyev L.I., Kozlov P.A., Dyubonov V.G., Zatonsky A.V., Ivakin D.A. Reprocessing technology of electric arc furnace dust Join Stock Company «Severstal» in Waelz treating of complex Join Stock Company «Chelyabinsk Zink Plant». *Ekologiya i promyshlennost' Rossii*. 2012. No. 11. P. 4—6. (In Russ.)
2. Guezennec A.-G., Huber J.-C., Patisson F., Sessieq P., Birat J.-P., Ablitzer D. Dust formation in electric arc furnace: birth of the particles. *Powder Technology*. 2005. Vol. 157. No. 1-3. P. 2—11.
3. Toporkova Y., Mamyachenkov S., Anisimova O., Prodanova D. Ammonia leaching research of EAF dusts after Wealz-process. In: *Metal 2019: Mater. 28th Inter. Conf. on Metallurgy and Materials* (Brno, 22—24 May 2019). P. 1387—1392.
4. Nyirenda R.L. The processing of steelmaking flue-dust: A review. *Miner. Eng.* 1991. Vol. 4. No. 7-11. P. 1003—1025.
5. Pickles C.A. Thermodynamic analysis of the selective chlorination of electric arc furnace dust. *J. Hazard. Mater.* 2008. Vol. 166. No. 2-3. P. 1030—1042.
6. Luo F., Inoue K. The removal of fluoride ion by using metal (III) — loaded Amberlite resins. *Solv. Extr. Ion Exch.* 2004. Vol. 22. P. 305—322.
7. Sollo Jr. F.W., Larson T.E., Mueller H.F. Fluoride removal from potable water supplies. University of Illinois, 1978.
8. Alain Tressaud (Ed.). Advances in fluorine science, fluorine and the environment, agrochemicals, archaeology. In: *Green Chem. Water*. Vol. 2. Elsevier, 2006.

9. Ghorai S., Pant K.K. Equilibrium, kinetics and breakthrough studies for adsorption of fluoride on activated alumina. *Separat. Purific. Technol.* 2005. Vol. 42. No. 3. P. 265–271.
10. Sujana M.G., Thakur R.S., Rao S.B. Removal of fluoride from aqueous solution by using alum sludge. *J. Colloid. Interface Sci.* 1998. Vol. 206. P. 94–101.
11. Huang C.J., Liu J.C. Precipitate flotation of fluoride-containing wastewater from a semiconductor manufacturer. *Water Res.* 1999. Vol. 33. P. 3403–3412.
12. Popat K.M., Anand P.S., Dasare B.D. Selective removal of fluoride ions from water by the aluminium form of the aminomethylphosphonic acid-type ion exchanger. *React. Polym.* 1994. Vol. 23. P. 23–32.
13. Solangi I.B., Memon S., Bhangar M.I. Removal of fluoride from aqueous environment by modified Amberlite resin. *J. Hazard. Mater.* 2009. Vol. 171. P. 815–819.
14. Meenakshi S., Viswanathan N. Identification of selective ion-exchange resin for fluoride sorption. *J. Colloid Interface Sci.* 2007. Vol. 308. P. 438–450.
15. Viswanathan N., Meenakshi S. Role of metal ion incorporation in ion exchange resin on the selectivity of fluoride. *J. Hazard. Mater.* 2009. Vol. 162. P. 920–930.
16. Simons R. Trace element removal from ash dam waters by nanofiltration and diffusion dialysis. *Desalination.* 1993. Vol. 89. P. 325–341.
17. Sehn P. Fluoride removal with extra low energy reverse osmosis membranes: three years of large scale field experience in Finland. *Desalination.* 2008. Vol. 223. P. 73–84.
18. Adhikary S.K., Tipnis U.K., Harkare W.P., Govindan K.P. Defluoridation during desalination of brackish water by electrodialysis. *Desalination.* 1989. Vol. 71. P. 301–312.
19. Ayoob S., Gupta A.K., Bhat V.T. A conceptual overview on sustainable technologies for defluoridation of drinking water and removal mechanisms. *Environ. Sci. Technol.* 2008. Vol. 38. P. 401–470.
20. Samadi M.T., Zarrabi M., Sepehr M.N., Ramhormozi S.M., Azizian S., Amrane A. Removal of fluoride ions by ion exchange resin: Kinetic and equilibrium studies. *Environ. Eng. Managem. J.* 2014. Vol. 13. No 1. P. 205–214.
21. Mohapatra M., Anand S., Mishra B. K., Giles D. E., Singh P. Review of fluoride removal from drinking water. *J. Environ. Managem.* 2009. Vol. 91. No 1. P. 67–77.
22. Miretzky P., Cirelli A.F. Fluoride removal from water by chitosan derivatives and composites: A review. *J. Fluorine Chem.* 2011. Vol. 132. P. 231–240.
23. Bhatnagar A., Kumar E., Sillanpää M. Fluoride removal from water by adsorption: A review. *Chem. Eng. J.* 2011. Vol. 171. No. 3. P. 811–840.
24. Grassi M., Kaykioglu G., Belgiorno V., Lofrano G. Removal of emerging contaminants from water and wastewater by adsorption process. In: *Emerging Compounds Removal from Wastewater, Springer Briefs in Molecular Science.* Netherlands, Dordrecht: Springer, 2012. P. 15–37.
25. Daëbrowski A. Adsorption—from theory to practice. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2001. Vol. 93. No. 1-3. P. 135–224.
26. Vardhan V.M.C., K.J. Removal of fluoride from water using low cost materials. In: *Proc. Fifteenth Intern. Water Technol. Conf. (IWTC-15).* 2011.
27. Xu X., Li Q., Cui H., Pang J., An H., Wang W., Zhai J. Adsorption of fluoride from aqueous solution on magnetite-loaded fly ash cenospheres. *Desalination.* 2011. Vol. 272. No. 1-3. P. 233–239.
28. Chen N., Zhang Z., Feng C., Li M., Zhu D., Chen R., Sugiyara N. An excellent fluoride sorption behavior of ceramic adsorbent. *J. Hazard. Mater.* 2010. Vol. 183. No. 1-3. P. 460–465.
29. Narena G., Ohashi H., Okauea Y., Yokoyama T. Adsorption kinetics of silicic acid on akaganeite. *J. Colloid Interface Sci.* 2013. Vol. 399. P. 87–91.
30. Мамяченков С.В., Немчинова Н.В., Егоров В.В., Пазылхан Р.Н. Обзор перспективных способов выведения фторид- и хлорид-ионов из растворов для подготовки цинкового электролита к стадии электроэкстракции. *Вестник ИргТУ.* 2016. Т. 111. No. 4. С.155–169.
Mamyachenkov S.V., Nemchinova N.V., Egorov V.V., Pazylykhan R.N. Review of promising methods of fluoride and chloride ions removal from the solutions for zinc electrolyte preparation for the electroextraction stage. *Vestnik IrGTU.* 2016. Vol. 111. No. 4. P. 155–169. (In Russ.).
31. Trushko V.L., Utkov V.A., Bazhin V.Y. Topicality and possibilities for complete processing of red mud of aluminous production. *J. Mining Institute.* 2017. Vol. 227. P. 547–553.
32. Lei D., Guo L., Sun W., Liu J., Miao C. Study on properties of untreated FGD gypsum-based high-strength building materials. *Constr. Build. Mater.* 2017. Vol. 153. P. 765–773.
33. Sun M., Hou J., Cheng G., Baig S.A., Tan L., Xu X. The relationship between speciation and release ability of mercury in flue gas desulfurization (FGD) gypsum. *Fuel.* 2014. Vol 125. P. 66–72.
34. Tsai W.T., Lai C.W., Hsien K.J. Effect of particle size of activated clay on the adsorption of paraquat from aqueous solution. *J. Colloid Interface Sci.* 2003. Vol. 263. No. 1. P. 29–34.
35. Tor A., Danaoglu N., Arslan G., Cengeloglu Y. Removal of fluoride from water by using granular red mud: Batch and column studies. *J. Hazard. Mater.* 2009. Vol 164. P. 271–278.