

УДК 669.743.27: 669.054.83

ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПЕРЕРАБОТКИ ТЕХНОГЕННЫХ ВОД С ЦЕЛЮ ИЗВЛЕЧЕНИЯ МЕДИ, МАРГАНЦА И ЖЕЛЕЗА

Мишурина О.А.

ФГБОУ ВПО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова»,
Магнитогорск, e-mail moa_1973@mail.ru

В работе проведены исследования по разработке технологии осаждения ионов Mn^{2+} из сточных вод, которая предусматривает комплекс последовательно выполняемых операций, включающий процессы предварительного стадийного извлечения ионов меди и железа. Предлагаемая комплексная технология поэтапного выделения ионов меди, железа и марганца достаточно проста, эффективна, не требует сложного аппаратного оформления и может использоваться как самостоятельно, так и в системе существующих очистных сооружений. Полученные по технологии продукты, являются кондиционным сырьем для металлургической промышленности. Внедрение данной технологии позволит существенно снизить экологическую нагрузку в регионе.

Ключевые слова: марганец, медь, железо, очистка, переработка, технология, электрокоагуляция, электрофлотация, цементация, кислотно-основное осаждение, рациональные параметры

CHEMICAL LAWS PROCESSING OF INDUSTRIAL WATER TO THE RECOVERY OF COPPER, MANGANESE AND IRON

Mishurina O.A.

Magnitogorsk state technical university named after G.I. Nosov, Magnitogorsk,
e-mail: moa_1973@mail.ru

In-process conducted research on development of technology of besieging of ions of Mn^{2+} from effluents, that envisages the complex of consistently executable operations, including the processes of preliminary stadial extraction of ions of copper and iron. Developing the technology of deposition of Mn^{2+} ions from wastewater a set of sequentially executed operations, including pre-staged extraction of copper ions and iron. The suggested complex technology of the gradual recovery of copper, iron and manganese ions is quite simple, efficient; it does not require sophisticated equipment and can be used both separately and as a part of the existing system of wastewater treatment facilities. The products produced by this technology can be used as high quality raw material for metallurgy. The introduction of this technology will significantly reduce the environmental burden in the region.

Keywords: manganese, copper, iron, cleaning, processing, technology, electrocoagulation, electroflotation, cementation, acid and main sedimentation, rational parameters

Накопленные и постоянно образующиеся на территории ГОКов техногенные водоемы по объемам и концентрациям тяжелых и цветных металлов можно классифицировать как техногенное гидроминеральное сырье, переработка которого позволит более полно использовать природные минеральные ресурсы и повысить рентабельность горнопромышленных производств [2].

Проведенные аналитические исследования кислых рудничных вод горнопромышленного комплекса Южного Урала показали, что наряду с высоким содержанием таких металлов как медь, цинк и железо, данные воды характеризуются так же и высоким содержанием ионов марганца (до 250 мг/дм³), что позволяет считать данные воды техногенными источниками соединений марганца. Целесообразность селективной переработки техногенных марганецсодержащих гидроресурсов ГОКов обусловлена тем, что после распада СССР основные месторождения многих видов минерального сырья, в частности богатые месторождения марганца, остались за пределами России (Украина, Грузия и др.). В связи с этим на сегод-

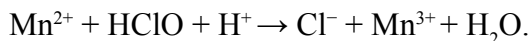
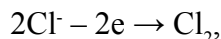
нящий день в России остро стоит вопрос об изыскании дополнительных источников получения различных соединений марганца, широко используемых в металлургической и других областях промышленности.

Наиболее перспективным направлением в технологии водоочистки являются электрохимические методы. Данные методы позволяют максимально концентрировать и извлекать ценные компоненты из технических растворов. При этом, они являются экологически чистыми, исключаящими «вторичное» загрязнение воды анионными и катионными остатками, характерными для реагентных методов [1, 5].

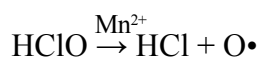
Авторами данной работы для извлечения Mn (II) из кислых рудничных вод, исходя из количественного Cl^- анионного состава рудничных вод (C_{Cl^-} до 690 мг/дм³), предлагается сочетание двух электрохимических методов – электрокоагуляции и электрофлотации.

Сущность предлагаемого метода заключается в следующем: при электрообработке хлоридсодержащих растворов, образуется молекулярный хлор, который взаимодей-

ствуя с водой, образует активные формы хлорсодержащих окислителей, так называемый «активный хлор» [3]. Далее, при контакте «активного хлора» с $Mn(II)$ протекает окислительно-восстановительный процесс в ходе, которого ионы Mn^{2+} окисляются до нерастворимых форм Mn^{3+} и Mn^{4+} :



Анализ опыта использования «активного хлора» в качестве окислителя при окислении переходных металлов показал, что процесс окисления протекает под действием атомарного кислорода, образующегося при восстановлении «активного хлора» ионами Mn^{2+} [6, 7, 8]:



Выбор электрофлотационного метода для извлечения образующегося марганецсодержащего осадка обусловлен отличительными особенностями извлекаемых

катионов марганца, а именно: хрупкостью коллоидных хлопьев марганца, способностью к передиспергированию при интенсивном перемешивании суспензии, необходимостью проведения флотации при низкой скорости газового потока [2, 4]. С этой точки зрения электрофлотационный процесс, отличающийся высокой степенью дисперсности выделяющихся пузырьков, отсутствием в аппаратах движущихся частей, а так же возможностью плавного регулирования скорости изменения степени насыщения пульпы газовыми пузырьками, имеет явные преимущества по сравнению с другими флотационными методами извлечения металлсодержащих осадков. Кроме того, сочетание процессов осаждение – флотация позволяет достигать высоких показателей извлечения марганца из растворов в виде кондиционного сырья [1, 2].

Экспериментальные исследования по извлечению марганца из растворов в двухкамерном бездиафрагменном электролизере (рис. 1) на модельных растворах $Mn(II)$ с исходным содержанием хлорид-ионов 600 мг/дм^3 .

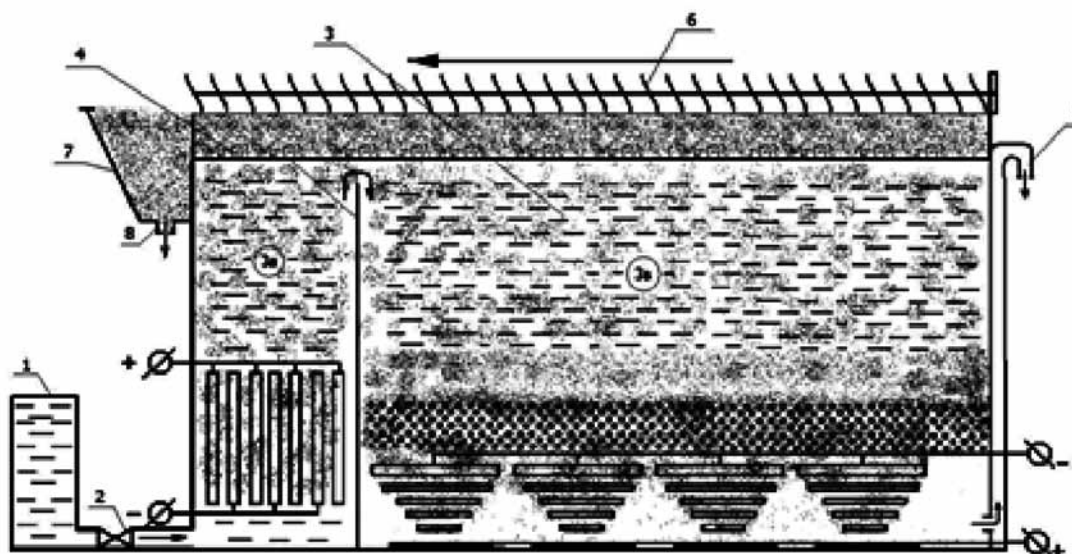


Рис. 1. Конструкция электрофлотатора:

1 – емкость для перерабатываемых растворов; 2 – насос; 3 – электрофлотатор; 3а, 3в – первая и вторая камеры аппарата; 4 – перегородка, разделяющая первую и вторую камеры; 5 – патрубок для стока отработанного раствора; 6 – скребок транспортер; 7 – пеносорбник; 8 – патрубок для удаления флотошлама

В первой камере аппарата протекает процесс окисления Mn^{2+} в Mn^{3+} и Mn^{4+} и последующего электрокоагуляционного осаждения соединений марганца. Во вто-

рой камере аппарата осуществляли процесс электрофлотационного извлечения дисперсной фазы марганца из водных растворов.

При проведении исследований было установлено, что в первой камере аппарата полное извлечение ионов Mn^{2+} из раствора в процессе окислительного осаждения наблюдается в интервале pH системы от 4,5 до 10,5. Однако следует учесть, что при электролизе хлоридсодержащих растворов на аноде возможно образование несколько активных формы хлорсодержащих окислителей: Cl_2 , $HClO$, ClO^- , окислительная активность которых будет зависеть от pH растворов. Максимальная окислительная активность характерна для хлорноватистой кислоты ($HClO$), накопление которой наблюдается в диапазоне pH 3,5 – 7,5, т.е. в слабокислой и нейтральной областях. Следовательно, исходя из интервала pH, при котором возможно образование дисперсной фазы Mn, а так же учитывая окислительную активность, образующихся хлорсодержащих соединений процесс окислительного осаждения Mn (II) рекомендуется осуществлять в диапазоне pH от 4,5 до 7,5.

Экспериментальные исследования оптимальных параметров работы электролизера при электрокоагуляционном извлечении Mn (II) позволили установить, что процесс электрокоагуляции в диапазоне pH 4,5 – 7,5 при электрообработке в течении 1 минуты более рационально проводить при концентрации ионов Cl^- в растворе не менее 600 мг/дм³ и плотности тока на анодах 300 А/м².

Экспериментальные исследования процесса электрофлотационного извлечения дисперсной фазы Mn (III,IV), протекающего во второй камере аппарата, показали что, максимальное извлечение осадка из растворов (до 98,9%) наблюдаются в интервале pH 4,5 – 8,0. Оценка влияния на процесс флотации токовой нагрузки подаваемой на электроды, показала, что в диапазоне плотностей тока на катодах ($I_{с\kappa}$) 80 – 100 А/м² после десяти минут проведения процесса электрофлотации наблюдается максимальное извлечение дисперсной фазы марганца – 98,9% [2, 4].

Результаты исследования процесса электрокоагуляционного извлечения Mn (II) из многокомпонентных водных систем, содержащих ионы: Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} и Cu^{2+} показали, что процесс не является селективным по отношению к катионам железа и меди. Поэтому, при разработке технологии селективного извлечения ионов Mn^{2+} из кислых рудничных вод ГОК медноколчеданных месторождений необходимо предусмотреть комплекс последовательно выполняемых

операций, включающий процессы предварительного стадийного извлечения ионов меди и железа [4].

Для извлечения ионов меди целесообразно использовать гальванические процессы, которые в виду существенной разницы в значениях стандартных электродных потенциалов данных металлов ($\varphi_{Mn}^0 = -1,18В$, $\varphi_{Cu}^0 = + 0,34В$) позволяют селективно извлечь медь из кислых подотвальных вод ГОКов не изменяя при этом концентрацию ионов Mn^{2+} в водных системах. Для извлечения железа эффективно применение метода кислотно-основного осаждения, т.к. при pH = 4,0 железо практически полностью осаждается в виде гидроксида.

Анализ данных полученных в результате применения комбинированной технологии на реальных кислых подотвальных водах ГОКа Южного Урала позволил сделать следующие выводы: предлагаемая комплексная технология достаточно проста, эффективна, не требует сложного аппаратного оформления; может использоваться как самостоятельно, так и в системе существующих очистных сооружений. Предлагаемая технология может быть использована для организации замкнутого цикла водоснабжения на ГОКах медно-колчеданного комплекса.

Список литературы

1. Красноборошко И.Г., Яковлев С.В. Технология электрохимической очистки воды. – Л.: Стройиздат, Ленингр. отд-е, 1987. –312 с.
2. Мишурина О.А. Технология электрофлотационного извлечения марганца в комплексной переработке гидротехногенных георесурсов медноколчеданных месторождений. – автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук // Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова. Магнитогорск, 2010.
3. Мишурина О.А., Чупрова Л.В., Муллина Э.Р. Деманганация сточных вод растворами хлорной извести // Альманах современной науки и образования, 2013. № 9 (76). С. 115-118.
4. Мишурина О.А., Муллина Э.Р. Химические закономерности процесса селективного извлечения марганца из техногенных вод // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. 2012, № 3. С. 58-62.
5. Мишурина О.А., Чупрова Л.В., Муллина Э.Р. Особенности химических способов извлечения марганца из технических растворов // Молодой учёный. 2013, № 3 С. 84-86.
6. Мишурина О.А., Чупрова Л.В., Муллина Э.Р. Химические превращения кислород-содержащих ионов хлора растворов при разных значениях диапазона pH // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2014. № 2-2. С. 43-46.
7. Никитин И.В. Химия кислородных соединений галогенов. – М.: Наука, 1986. – 104 с.
8. Туманова Т.А. Исследование окислительных свойств водных растворов хлора и его кислородных соединений в связи с отделкой целлюлозы. – Дисс.д-ра... хим.наук. – Л.: ЛТА им. Кирова, 1974. – 519 с.