УДК 669.743.27: 669.054.83

ИЗУЧЕНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЦИНКА ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ В ПОЛЕ ГАЛЬВАНОПАРЫ ЖЕЛЕЗО-УГЛЕРОД

Орехова Н.Н., Чалкова Н.Л., Чалкова К.Д.

Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова, Магнитогорск, e-mail: chalkova-mgn@mail.ru

Статья посвящена вопросу переработки гидротехногенных образований ГОКов медноколчеданных месторождений с целью извлечения ионов цинка в виде кондиционного продукта. Рассмотрена актуальность переработки техногенных вод, формирующихся на территории горных предприятий, занимающихся переработкой медно-цинковых руд. Исследована возможность применения метода гальванокоагуляции для селективного извлечения Zn из техногенных вод медноколчеданных месторождений. Представлены результаты влияния кинетических и физико-химических факторов на селективность и полноту извлечения цинка из растворов. Выявлены зависимости влияния pH, концентрации на показатели извлечения цинка. Установлено эффективное соотношение гальванопары Fe:C, обеспечивающее максимальные показатели извлечения цинка из водных растворов. Представлены кинетические зависимости протекания процесса гальванокоагуляционного извлечения цинка в области получения рациональных продуктов. Дана характеристика фазового состава образующегося цинксодержащего продукта. Рассмотрен механизм гальванокоагуляционного извлечения цинка с использованием гальванопары Fe:C. Определены рациональные параметры селективного извлечения цинка из технических растворов.

Ключевые слова: цинк, факторы, техногенные воды, условия, процесс, гальванокоагуляция, параметры

STUDY OF THE REGULARITIES OF EXTRACTION OF ZINC FROM AQUEOUSSOLUTIONS IN THE FIELD OF GALVANIC COUPLES OF IRON-CARBON

Orekhova N.N., Chalkova N.L., Chalkova K.D.

Nosov Magnitogorsk State Technical University, Magnitogorsk, e-mail: chalkova-mgn@mail.ru

The article is devoted to the processing of waste waters at formations GOK copper-pyrite deposits with the purpose of extraction of zinc ions in the form of the commercial product. Considers the relevance of the processing waste waters originating in the territory of the mining enterprises engaged in processing of copper-zinc ores. We investigated the possibility of application of the method of galvanic coagulation for selective extraction of Zn from waste waters of copper-pyrite deposits. The effect of kinetic and physico-chemical factors on the selectivity and completeness of extraction of zinc from solutions. Identified based on the effect of pH, concentration on the indices of zinc extraction. Set the ratio between the galvanic couples of Fe:C, providing the maximum rate of extraction of zinc from aqueous solutions. The kinetic dependencies of the process galvanocoagulation of zinc extraction in the field of rational products. The characteristic of the phase composition of the formed zinc-containing product. Galvanocoagulation the mechanism of zinc extraction with the use of galvanic couples Fe:C. Defined rational parameters for the selective extraction of zinc from technological solutions.

Keywords: zinc, factors, waste water, conditions, process, galvanocoagulation, options

Технологический процесс разработки и переработки рудных месторождений сопровождается образованием значительного количества техногенных вод. Учитывая объемы гидротехногенных образований, а также высокие концентрации ионов тяжелых и цветных металлов, данные воды можно классифицировать как техногенное гидроминеральное сырье, переработка которого позволит более полно использовать природные ресурсы. Кроме того, ужесточение экологической политики государства выводит на ведущие позиции решение вопросов по переработке техногенных образований с целью снижения концентраций канцерогенных веществ до норм ПДК и организации цикла оборотного водоснабжения на предприятиях [5–9, 14].

Кислые подотвальные воды горных предприятий Южного Урала по концентрации ионов цинка (до 900 мг/дм^3), объемам (до 2000 м^3/сут.) и возможности их переработки можно отнести к категории «жидких» техногенных цинксодержащих ресурсов. В настоящее время эффективные технологии, позволяющие селективно извлекать цинк в виде товарного продукта, отсутствуют. В современных условиях целесообразно получение рациональных продуктов, утилизируемых в металлургическом переделе, с массовой долей цинка 6–7 %, в соответствии с нижним пределом, содержащим для рентабельной переработки в металлургическом переделе. Рациональным продуктом является продукт с содержанием ценного компонента, в осадке позволяющего

переработать в металлургическом переделе. Поэтому разработка технологии, позволяющей в комплексе селективно извлечь цинк и другие ценные металлы из кислых рудничных вод с одновременным снижением их концентраций в стоке до норм ПДК, является актуальной научно-практической задачей [2, 12, 13, 14].

Наиболее перспективно для переработки цинксодержащих техногенных вод использовать метод гальванокоагуляции. Эффективность данного метода обусловлена простотой аппаратурного оформления, дешевизной используемых материалов, а также возможностью селективного извлечения ионов цинка из высокоминерализованных кислых растворов [3, 4, 10, 11].

Метод гальванокоагуляции основан на использовании эффекта короткозамкнутых контактов гальванического элемента, образуемого гальванопарами «железо – кокс» и «алюминий – кокс», помещаемыми в очищаемый раствор. За счет разности электрохимических потенциалов железо анодно поляризуется и переходит в раствор [10, 11]. Метод гальванокоагуляции эффективен в результате действия пяти механизмов: катодного осаждения ионов металлов, образования ферритов, клатратов, коагуляции и сорбции примесей на свежеобразованных микрокристаллах оксидных форм железа. Железосодержащий осадок, образующийся в процессе очистки, может использоваться как вторичное сырье. Метод гальванокоагуляции применяется для вод с различным диапазоном концентраций, pH, солесодержания.

Изучение закономерностей извлечения цинка из однокомпонентных растворов проводилось в несколько этапов. На первом этапе исследований изучены кинетические закономерности извлечения цинка из однокомпонентных растворов с концентрацией от 250 до 750 мг/дм^3. Результаты исследований представлены на рис. 1.

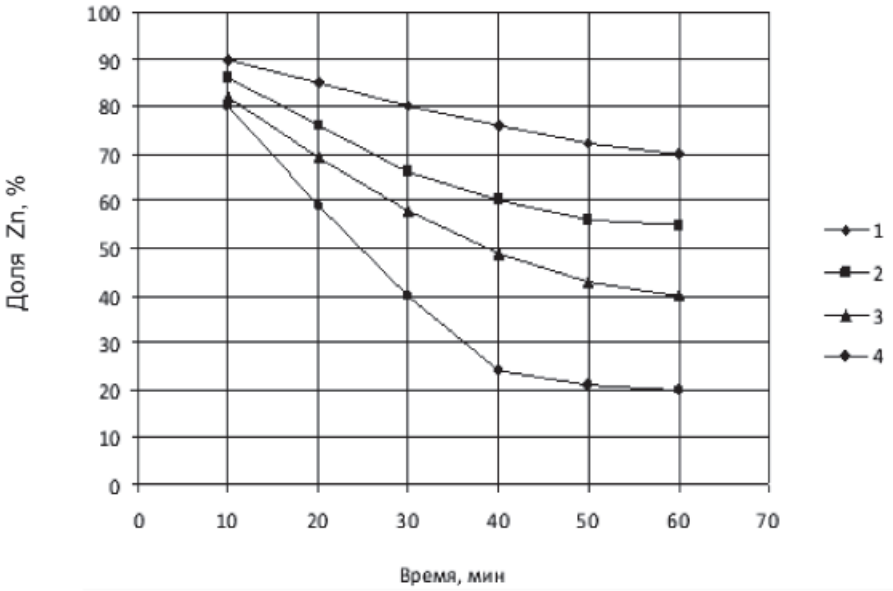

Рис. 1. Зависимость показателей извлечения цинка от начальной концентрации цинка в растворе: ***1*** *– 750;* ***2*** *– 500;* ***3*** *– 350;* ***4*** *– 250 мг/дм^3*

Анализ полученных результатов показал, что при 10-минутной обработке растворов происходит снижение концентрации в сливе гальванокоагулятора на 10–20%. При этом отмечено, что чем меньше исходная концентрация, тем более эффективно происходит удаление цинка из раствора за один и тот же промежуток времени.

Для концентрации 500 мг/дм^3 изучена кинетика извлечения в промежутке времени до трех минут. В сливе одновременно с цинком определяли концентрацию железа. Отмечено, что рост концентрации железа не является эквивалентным снижению концентрации цинка, а при увеличении времени обработки до одной минуты происходит одновременное снижение концентраций металлов, что видимо, является следствием связывания их в ферриты.

Это предположение подтверждается ростом удельного веса ферритного осадка (рис. 2) при увеличении времени обработки раствора.

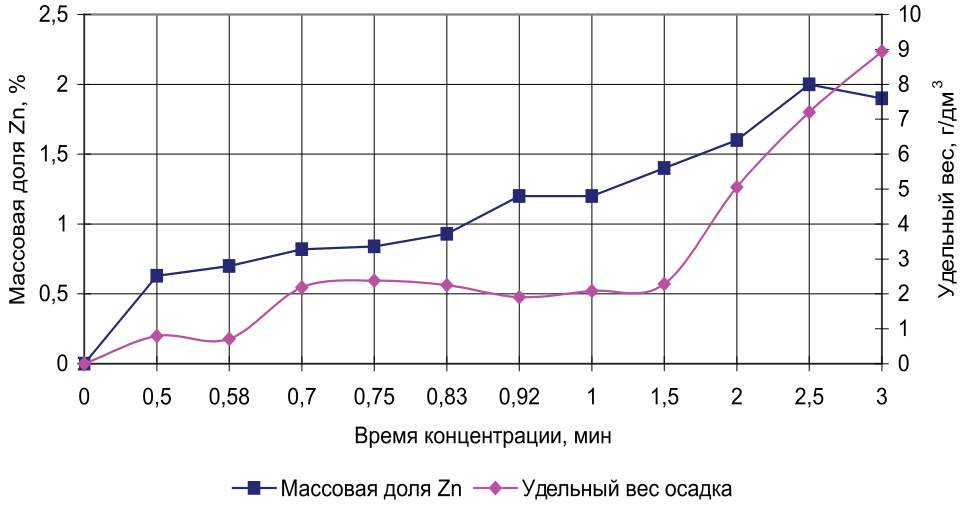

Рис. 2. Влияние времени обработки на удельный выход и массовую долю цинка в осадке

За одну минуту обработки при содержании цинка в растворе 500 мг/дм^3 выход ферритного осадка составил 2,0 г/дм^3, а за три минуты увеличился до 8,6 г/дм^3. Рост массовой доли цинка в осадке наблюдается в течение 2,5 минут и затем стабилизируется в области 1,7–1,9%.

Эту закономерность нельзя объяснить тем, что в растворе содержится повышенное количество железа в растворенной форме, которое, с увеличением времени очистки, как в первом, так и во втором случае, окисляясь кислородом воздуха, переходит в гидратную форму и выпадает в осадок. В этом случае происходило бы разубоживание осадка по цинку. Вероятнее всего за промежуток времени 2,5 минуты в системе достигается некое равновесие между переводом в жидкую фазу железа вследствие растворения анода и связывания его в ферриты совместно с цинком.

Результаты исследования влияния температуры раствора на показатели извлечения цинка показали, что отклонение температуры раствора от 20 градусов в ту или иную сторону приводит к повышению концентрации железа в сливе гальванокоагулятора. Концентрация цинка снижается до температуры 30–40 градусов, а затем начинает возрастать, что является следствием повышения растворимости образующихся цинксодержащих соединений при повышении температуры.

При анализе влияния pH на показатели гальванокоагуляционного извлечения ионов цинка установлено, что с увеличением исходного значения pH раствора с 5,2 до 6,5 возрастает извлечение ионов цинка с 75 до 87%, массовая доля цинка увеличивается с 5,5 до 6,78% и наблюдаются максимальные значения удельного выхода осадка и массовой доли цинка. Максимальное извлечение ионов цинка характерно для области pH более 8,5. Это объясняется протеканием процесса кислотно-основного осаждения ионов цинка в виде гидроксида $Zn(OH)_2$. Следовательно, для гальванокоагуляционного извлечения цинка оптимальная область pH обрабатываемых растворов от 5,2 до 6,5.

Сравнительный анализ скорости перевода цинка и железа в осадок (рис. 3) позволил утверждать, что в предварительно аэрированном растворе происходит интенсификация процесса растворения и окисления анодного железа, однако скорость перехода в осадок железа повышается незначительно (от 0,55 до 0,57 мг/с). Скорость перехода цинка в ферритный осадок повышается после предварительной аэрации более значимо с 0,50… до 0,59 мг/с.

Повышение скорости перехода цинка в осадок в случае предварительной аэрации растворов подтверждено изучением кинетических закономерностей – изменения остаточной концентрации цинка в процессе гальванокоагуляции при обработке раствора сульфата цинка различных концентраций. Установлено, что скорость снижения остаточной концентрации цинка в растворе заметно возрастает после аэрации в первые четыре минуты контакта раствора с гальванопарой.

Изучение фазового состава образующейся дисперсной фазы проводили рентгеноструктурным методом.

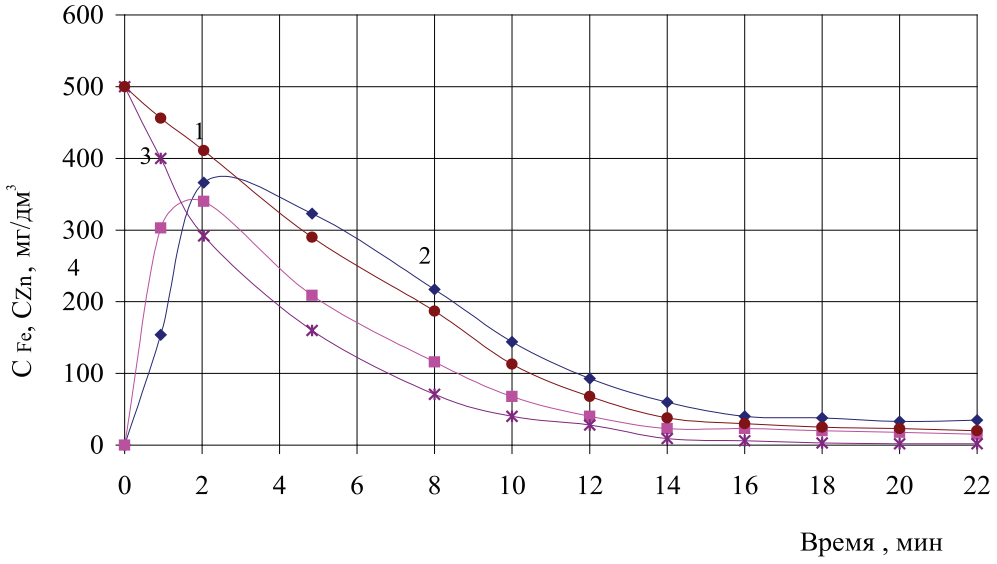

Рис. 3. Кинетика изменения концентрации ионов железа 2, 4 и цинка 1, 2 в растворах с концентрацией C_{Zn}^{2+} = 500 мг/дм³ в процессе гальванокоагуляции с предварительной аэрацией 3, 4 и без предварительной аэрации 1, 2

В качестве образцов исследования были взяты представительные пробы осадков, полученных при одинаковой длительности контакта раствора с гальванопарой и предварительной аэрацией раствора. Анализ проб показал, что значительная масса осадка приходится на долю мелкодисперсного кокса, который вымывается из гальванокоагулятора в результате истирания при непрерывном вращении барабана.

Обработанные результаты рентгенофазового анализа цинксодержащего осадка, полученного из сульфатсодержащих растворов, приведены в таблице.

Рентгенофазовым анализом осадков, полученных при обработке однокомпонентного раствора, не подверженного предварительной аэрации, содержащего ионы цинка, фиксируется наличие фаз магнетита Fe_3O_4, франклинита $ZnFe_2O_4$, гематита Fe_2O_3, лепидокрокита FeOOH, гидроксидов цинка и железа(III) $Zn(OH)_2$ и $Fe(OH)_3$, вюстита FeO, цинкита ZnO. В осадках, полученных при обработке раствора цинкового купороса с концентрацией 500 мг/дм³ и pH 5,5, обнаружена фаза смитсонита $ZnCO_3$.

Учитывая рыхлую поверхность образующегося $Fe(OH)_3$, процесс сорбции при гальванокоагуляционной обработке раствора, теоретически может протекать с захватом как катионов Zn^{2+}, $ZnOH^+$, так и ZnO, $Zn(OH)_2$.

Фазовые составы осадков, полученных без предварительной аэрации / с аэрацией

№ п/п	Фазовый состав в порядке убывания количества фаз		№ п/п	Фазовый состав в порядке убывания количества фаз	
	формула	название фазы		формула	название фазы
	без предварительной аэрации			с предварительной аэрацией	
1	Fe_3O_4	магнитит	1	ZnO	цинкит
2	$Fe(OH)_3$	гидроксид	2	FeO	вюстит
3	$ZnCO_3$	смитсонит	3	Fe_3O_4	магнитит
4	$ZnFe_2O_4$	франклинит	4	Fe_2Oз	гематит
5	Fe_2O_3	гематит	5	$Fe(OH)_3$	гидроксид
6	$Zn(OH)_2$	гидроксид	6	$ZnFe_2O_4$	франклинит
7	FeOOH	лепидокрокит	7	$Fe(OH)_2$	гидроксид
8	FeO	вюстит	8	$ZnCO_3$	смитсонит
9	ZnO	цинкит			

Выводы

Метод гальванокоагуляции, основанный на использовании эффекта короткозамкнутых контактов гальванического элемента, образуемого гальванопарами «железо-кокс» и «алюминий-кокс», позволяет эффективно извлекать катионы цинка из техногенных гидроминеральных образований.

Установлено что с уменьшением концентрации возрастает доля цинка, удалённая из раствора переводом в труднорастворимые соединения за один и тот же промежуток времени обработки в поле гальванопары «железо-кокс». Смещение pH раствора в более щелочную область значений приводит к увеличению удельного выхода и массовой доли цинка в осадке.

Данные рентгенофазового анализа указывают на то, что на поверхности образующего золя $Fe(OH)_3$ происходит процесс сорбции преимущественно в виде соединений ZnO.

Гальванокоагуляционная обработка цинксодержащих растворов с дополнительной аэрацией и подщелачиванием до pH 6,5–7,5 позволяет извлечь из раствора цинк до 65,14 % в виде ферритов цинка.

Эффективное время обработки растворов составляет 12 минут.

Список литературы

1. Алкацев М.И. Процессы цементации в цветной металлургии. – М.: Металлургия, 1981. – 113 с.

2. Баранов Э.Н., Куликовский В.Е. Морфогенез колчеданных залежей Верхнеуральского рудного района Южного Урала // Придонные гидротермальные постройки. – Свердловск: УрО АН СССР, 1988. – С. 43–68.

3. Виноградова О.О., Погорелов В.И., Феофанов В.А. Применение гальванокоагуляции для очистки промышленных сточных вод // Цветные металлы. – 1993. –№ 11. – С. 59–60.

4. Зозуля В.В., Прокопенко В.А., Лавриненко Е.Н., Перцов Н.В. О механизме процессов в гальванопаре железо-углерод (кокс) в аэрированном растворе, содержащем ионы тяжелых металлов Укр. хим. журн. – 2002. – Т. 66, № 7. – С. 48–50.

5. 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.

6. Мишурина О.А. Электрофлотационное извлечение марганца из гидротехногенных ресурсов горных предприятий // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. – 2009. – № 3. – С. 72–74.

7. 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.

8. 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.

9. Мишурина О.А., Чупрова Л.В., Муллина Э.Р. Химические превращения кислород-содержащих ионов хлора при разных значения диапазона pH // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2014. – № 2–2. – С. 43–46.

10. Прокопенко В.А, Лавриненко Е.Н., Перцов Н.В. Роль гальванического контакта железа с углеродом в образовании дисперсных оксидов-гидроксидов железа в воде и растворах электролитов // Коллоид, журн. – 2001. – Т. 63, № 4. – С. 505–509.

11. Прокопенко В.А., Лавриненко Е.Н., Мамуня С.В. Влияние формы катиона на процесс формирования дисперсных фаз ферритов тяжёлых металлов в гальваноконтакте железо-углерод // Вісnик ОНУ. – 2005. – Т. 10. Вып. 2. – С. 155–164.

12. Рязанцев А.А., Батоева А.А., Батоев В.Б., Тумурова Л.В. Гальванокоагуляционная очистка сточных вод // Химия в интересах устойчивого развития. – 1996. – Т. 4, № 3. – С. 233–241.

13. Чантурия В.А. Соложенкин П.М. Гальванохимические методы очистки техногенных вод Теория и практика. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2005. – 186 с.

14. Чантурия В.А., Шадрунова И.В., Медяник Н.Л., Мишурина О.А. Технология электрофлотационного извлечения марганца из техногенного гидроминерального сырья медноколчеданных месторождений Южного Урала // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. – 2010. – № 3. – С. 89–96.