УДК 669.743.27: 669.054.83

ОБОСНОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНЫХ ПАРАМЕТРОВ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИОНОВ ЦИНКА ИЗ РУДНИЧНЫХ ВОД ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Шадрунова И.В., Чалкова Н.Л., Орехова Н.Н., Чалкова К.Д.

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

В статье представлены результаты теоретического и экспериментального обоснования рациональных параметров селективного извлечения цинка из техногенных гидроминеральных ресурсов медноколчеданных месторождений путем сочетания химических и электрохимических методов. Изучены основные закономерности процесса селективного извлечения цинка из кислых рудничных вод методом гальванокоагуляции. Исследован фазовый состав извлекаемого цинксодержащего продукта и закономерности изменения в нем массовой доли цинка в зависимости от физических и физико-химических параметров системы. Вскрыт механизм гальванокоагуляционного извлечения ионов цинка с применением гальванопары «железо-углерод» и «алюминий-углерод». Разработаны эффективные параметры извлечения ионов цинка из рудничных вод в виде утилизируемого в металлургическом производстве сырья. Разработаны технологические рекомендации по рациональному проведению гальванокоагуляционного извлечения Zn^{2+} и Cu^{2+} из техногенных гидроминеральных ресурсов. Установлен технологический режим каждой стадии изучаемого процесса. Представлен рентгенофазовый анализ извлекаемых осадков. Получено уравнение регрессии, адекватно описывающее исследуемую область. Получены кинетическе закономерности изменения массовой доли цинка в осадке в зависимости от исходной концентрации, pH и времени обработки растворов.

Ключевые слова: цинк, факторы, гидротехногенные образования, процесс, гальванокоагуляция, параметры

USTIFICATION OF THE EFFECTIVE PARAMETERS OF ZINC IONS REMOVAL FROM MINE WATER BY ELECTROCHEMICAL METHOD

Shadrunova I.V., Chalkova N.L., Orekhova N.N., Chalkova K.D.

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

The article presents the results of theoretical and experimental substantiation of rational parameters of selective extraction of zinc from technogenic hydromineral resources of copper deposits by combination of chemical and electrochemical methods. We studied the main regularities of the process of selective recovery of zinc from acidic mine waters by galvanic coagulation method are represented. The phase composition of zinc-containing recoverable product and regularities of change of the mass fraction of zinc, depending on physical and physico-chemical parameters of the system. Galvanocoagulation uncovered the mechanism of extraction of zinc ions with the use of galvanic couples «iron-carbon» and «aluminum carbon». Developed effective parameters of zinc ions removal from mine waters in the form utilized in production of raw materials. Technologic recommendations are developed for rational conduct galvanocoagulation extraction of Zn^{2+} and Cu^{2+} from technogenic hydromineral resources. Installed operating each stage of the process under study. Presents x-ray phase analysis of the retrieved precipitation. The resulting regression equation adequately describing the investigated area. The obtained kinetic regularities of change of the mass fraction of zinc in the sediment depending on the initial concentration, pH and time of treatment solutions.

Keywords: zinc, factors, waste waters at the education, process, galvanocoagulation, options

Горнодобывающая промышленность является источником образования большого количества отходов, не только твердых (отвалы, хвосты), но и жидких природно-техногенных (подотвальные и рудничные воды). Значительные объемы вод и высокие концентрации в них цинка позволяют рассматривать этот вид отходов в качестве сырья для извлечения металла. Переработка цинксодержащих природно-техногенных вод позволит более полно использовать природные ресурсы. В микрокомпонентном катионном составе подотвальных и рудничных вод горных предприятий Южного Урала преобладают железо, медь и цинк. В макрокомпонентном анионном составе преобладает сульфат-ион. Концентрация цинка достигает 1800 мг/дм^3. Ежегодно с техногенными водами только Учалинского ГОКа безвозвратно теряется 372,29 т цинка. Используемые сегодня технологии переработки таких вод преимущественно направлены на извлечение меди. В настоящее время эффективные технологии, позволяющие селективно извлекать цинк в виде товарного продукта, отсутствуют.

Наиболее перспективно для переработки цинксодержащих техногенных вод использовать метод гальванокоагуляции с применением гальванопары «железо-углерод» и «алюминий-углерод». Эффективность данного метода обусловлена простотой аппаратурного оформления, дешевизной используемых материалов,

а также возможностью селективного извлечения ионов цинка из высокоминерализованных кислых растворов.

В работе использованы общенаучные и специальные методы исследования. При реализации экспериментов применяли комплекс физических и физико-химических методов: химический, рентгенофазовый, элементный электронный, минералографический, pH-метрия, термодинамический, симплекс-центроидный методы анализа. Измерение контрольных параметров исследуемых процессов проводилось с использованием стандартных методик. Обработку экспериментальных данных проводили на основе методов математической статистики с применением программного обеспечения Statistika 6.0 и Microsoft Excel.

Основная задача работы заключается в исследовании закономерностей и механизма гальванокоагуляционного извлечения цинка из техногенных гидроресурсов и оптимизации технологических параметров для селективного извлечения цинка в продукт с массовой долей металла выше нижнего предела рентабельной металлургической переработки.

Для уточнения механизма перевода растворенных металлов в твердую фазу более детально изучено распределение ионных форм цинка, присутствующих в сульфатном растворе. Термодинамическим моделированием системы «Zn^{2+}–SO_4^{2}–H_2O–H^+–OH^-» с изменением температуры от 4 до 30 °C и концентрации цинка от 10 до 2000 мг/дм^3 сульфат иона и гидроксил иона от 10 до 2000 мг/дм^3 установлено, что в диапазоне значений pH 1,2–4,3 цинк находится в форме Zn^{2+} (99,8–99,9 %). При pH 4,6–6,5 цинк находится в форме Zn^{2+} (92,4–99,8 %) и $Zn(OH)^+$ (0,2–7,6 %). Результаты термодинамического расчета коррелируют с мембранным анализом, которым установлено, что в металлоносных водах с pH 2,5–4,5 для цинка основной формой миграции является растворенная, в которой находится 92,4–99,5 % металлов, а железо с содержанием от 36 до 64 % находится во взвешенной форме.

Распределение цинка по ионным формам учтено при термодинамическом анализе приоритетности протекания реакций в гальванокоагуляционной системе «$Fe^0_{(анод)}$–H^+–Zn^{2+}–SO_4^{2-}–H_2O–OH^-–$C^0_{(катод)}$», для которой в межэлектродном пространстве существует градиент значений pH.

Расчеты показали, что наиболее энергетически выгодными реакциями, после реакции (1) с участием негидратированных ионов, является окислительно-восстановительная с участием тригидроксокомплексного катиона железа (реакция (2)) и ионов двухвалентного железа и цинка:

реакция 1

$$2Fe^{2+} + Zn^{2+} + 2H^+ + 5O^{2-} =$$

$$= ZnFe_2O_4 + H_2O + 2e - 1039{,}40\ \Delta G,\ кДж/моль;$$

реакция 2:

$$2[Fe_3(OH)_4]^{5+} + 3Zn^{2+} + 4O^{2-} =$$

$$= 3ZnFe_2O_4 + 8H^+ - 806{,}30\ \Delta G,\ кДж/моль.$$

Анализом состава цинксодержащих соединений в образующейся на поверхности катодной частицы пленке на рентгенограмме зафиксированы отражения, принадлежащие фазам $ZnFe_2O_4$, ZnO и $Zn(OH)_2$, а также – следы элементного цинка.

Теоретическое обоснование параметров селективного выделения цинка из раствора в присутствии меди проведено с применением программного комплекса «селектор С» методом минимизации свободной энергии в гетерогенной многокомпонентной системе, включающей компоненты гальванопары и модельного стока. Матрица просчета для системы $CuSO_4$–$Cu(OH)_2$–$ZnSO_4$, $Zn(OH)_2$–Fe–C–O_2–H_2SO_4–H_2O состояла из 7 независимых и 125 зависимых компонентов, в том числе 39 твердых фаз и 77 компонентов водных растворов электролитов. Установлено, что в области значений характерных для кислых вод горных предприятий в зависимости от кислотности и соотношения железо-кислород, медь в равновесном осадке находится в виде феррита, гидроксосульфата, цементной меди и оксида. Цинк переходит в осадок в виде феррита, а селективное осаждение и отделение цинка от меди с образованием нерастворимых цинксодержащих соединений термодинамически наиболее вероятно в окислительных условиях при pH равновесных растворов выше 5,2 и Eh 0,57–0,60 В и концентрации сульфатов менее 0,045 моль/дм^3. Теоретическая массовая доля цинка в селективных осадках, полученных в оптимальных областях параметров при пересчете фазового состава в элементный, составила от 6,28 до 11,78 %. С увеличением концентрации кислорода в системе содержание цинка в осадке увеличивается. При pH жидкой фазы в системе 6,5 и соотношении $Fe:O_2 = 1:1$ теоретическая массовая доля феррита цинка в осадке составляет 43 %, а при соотношении $Fe:O_2 = 1:1{,}5$ составляет 76 %.

Предварительная аэрация раствора сульфата цинка приводит к его помутнению в результате образования коллоидного гидроксида цинка, что подтверждено результатами фазового анализа выпадающего осадка.

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.

Изучением кинетических закономерностей изменения массовой доли цинка в осадке в зависимости от исходной концентрации установлено, что при гальванокоагуляционном процессе оптимальное время извлечения цинка составляет 20 минут.

В результате проведенного эксперимента по плану Бокса и Уилсона 2^3 получено уравнение регрессии, адекватно описывающего исследуемую область. В качестве факторов эксперимента приняты: x – pH; x_2 – концентрация ионов цинка, мг/дм; x_3 – время, мин. Предполагаемые наилучшие значения факторов эксперимента, то есть нулевые уровни, таковы: $x_{10} = 4$, $x_{20} = 400$ мг/дм^3, $x_{30} = 12$ мин. Выбраны следующие шаги варьирования факторов: $\Delta x_1 = 1{,}5$; $\Delta x_2 = 100$ мг/дм^3; $\Delta x_3 = 3$ мин. Интервалы варьирования факторов x_1, x_2 и x_3 ($x_{jo} \pm \Delta x_j$) приняты такими, при которых заметно изменяется массовая доля цинка.

Уравнение модели процесса с кодированными факторами эксперимента имеет вид

Массовая доля цинка в осадке, полученном в лабораторном эксперименте на гальванокоагуляционной установке в области оптимальных параметров процесса составляет 6,8–8,7 %.

По результатам лабораторных исследований отработаны оптимальные режимы двухстадиальной гальванокоагуляционной технологии извлечения меди и цинка с последующей доочисткой воды. Технология включает гальванокоагуляционную обработку воды с pH 2–3,5 в течение 4–6 минут в поле гальванопары «железный скрап: кокс» = 3:1 для перевода меди в ферритный осадок, отстаивание слива с подачей флокулянта «Магнафлок» с расходом 0,7 г/м^3 в течение 30–45 мин, подщелачивание обезмеженной осветленной воды до pH 5,2–6,2, и аэрацию в течение 20–25 мин с расходом воздуха 5 м^3/м^3 в мин, гальванокоагуляционную обработку подготовленной обезмеженной воды в течение 14–16 мин в поле гальванопары железный скрап: кокс = 1:1 для перевода цинка в ферритный осадок и отстаивание слива с подачей флокулянта «Магнафлок» с расходом 1,0 г/м^3 в течение 30–45 мин, фильтрование осветленной воды после второй стадии через двухслойную загрузку цеолит $H = 400$ мм и известняк $H = 700$ мм со скоростью 3,0–3,4 м/ч.

Проведенные исследования показали, что гальванокоагуляционным способом возможно эффективное извлечение ионов Zn^{2+} из техногенных гидроминеральных ресурсов в виде товарной продукции.

Разработаны технологические рекомендации по рациональному проведению гальванокоагуляционного извлечения Zn^{2+} и Cu^{2+} из техногенных гидроминеральных ресурсов. Установлен технологический режим каждой стадии технологического процесса. На первой стадии использовали гальванопару Fe:C в объемном соотношении 3:1. На второй – гальванопару Fe:C в объемном соотношении 1:1. Время обработки воды в поле гальванопары составило, соответственно для I и II стадии 5 и 12 минут.

$$\varepsilon = 6{,}57 + 0{,}1487X_1 + 0{,}5987X_2 + 0{,}185X_1X_2 + 0{,}1175X_1X_2X_3;$$

$$\varepsilon = 6{,}57 + 0{,}1487\frac{pH-4}{1{,}5} + 0{,}5987\frac{C-400}{100} + 0{,}185\frac{pH-4}{1{,}5}\frac{C-400}{100} + 0{,}1175\frac{pH-4}{1{,}5}\frac{C-400}{100}\frac{T-12}{3}.$$

Выводы

1. Форма нахождения цинка в кислых сульфатных водах позволяет выделять его методом гальванокоагуляции не только в форме адсорбтива на оксогидроксосоединениях железа и ферритов цинка, но и богатой по цинку фазы – цинкита, что способствует обогащению осадка цинком.

2. Рациональные параметры процесса гальванокоагуляционного извлечения цинка: pH 5,2–6,5, t = 14–16 минут, после предварительной аэрации раствора в течение 20–25 минут обеспечивают получение продукта с массовой долей цинка, пригодного для утилизации в металлургическом переделе.

3. Селективное выделение цинка из поликомпонентного раствора обеспечивается электрохимическим приоритетом цинка, позволяющим вытеснять медь из растворов её солей, и повышением скорости перехода цинка в ферритный осадок после предварительной аэрации в первые 4 минуты контакта раствора с гальванопарой на 14–53 % при одновременном незначительном повышении скорости перехода в осадок железа (от 0,55 до 0,57 мг/с).

4. Применение двух стадий гальванокоагуляции с соотношением железо: углерод в загрузке соответственно 3:1 и 1:1 в области значений pH соответственно 2,0–3,5 и 5,5–6,5 и последующая очистка вод сорбцией на геохимическом барьере позволяет получить дополнительные металлсодержащие продукты и нормативно очищенную воду.

Список литературы

1. 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.

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

3. 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.

4. Мишурина О.А. Технология электрофлотационного извлечения марганца в комплексной переработке гидротехногенных георесурсов медноколчеданных месторождений: автореф. дис. ... канд. техн. наук // Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова. – Магнитогорск, 2010.

5. 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.

6. 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.

7. 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.

8. 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.

9. 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.

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

11. 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.

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

13. 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.