

УДК 669.743.27: 669.054.83

**ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПРОЦЕССА ДЕФЕРРИТИЗАЦИИ
КИСЛЫХ РУДНИЧНЫХ ВОД****Мишурина О.А., Муллина Э.Р.***Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова, Магнитогорск,
e-mail: olegro74@mail.ru*

Статья посвящена актуальному вопросу извлечения ионов железа из кислых рудничных вод горных предприятий. Предложен эффективный способ деферритизации кислых рудничных вод горных предприятий медноколчеданного комплекса. Рассмотрены основные химические аспекты процесса окислительного осаждения железа в виде твердой фазы с использованием раствора осадителя – суспензии хлорной извести. Проанализировано влияние основных параметров процесса окислительного осаждения на эффективность извлечения ионов железа из технических растворов. Представлены результаты влияния pH среды на полноту осаждения ионов железа (II и III). Получены кинетические зависимости протекания процесса окислительного осаждения ионов железа. Отмечено, что с увеличением концентрации железа в системе значительно сокращается время протекания процесса осаждения. Рассмотрена возможность селективного разделения поликатионных растворов методом кислотно-основного осаждения. Разработаны технологические параметры процесса деферритизации кислых рудничных вод. Представлен химический состав железосодержащих осадков, образующихся при переработке кислых рудничных вод, подтверждающий, что осадки нейтрализации возможно использовать как исходное сырье в металлургической отрасли, а также для производства строительных материалов.

Ключевые слова: рудничные воды, металлы, переработка, извлечение, железо, окислительное осаждение**CHEMICAL ASPECTS OF THE PROCESS OF DEFERRISATION
ACIDIC MINE WATERS****Mishurina O.A., Mullina E.R.***Nosov Magnitogorsk State Technical University, Magnitogorsk, e-mail: olegro74@mail.ru*

The article is devoted to the extraction of iron ions from acid mine waters of mining enterprises. Proposed effective way of deferrisation acidic mine waters of mining enterprises copper-complex. Describes the main chemical aspects of the process for oxidative deposition of iron in the solid phase using a solution of precipitator – suspension of chloride of lime. Analyzed the influence of the main parameters of the oxidative deposition on the extraction efficiency of iron ions from industrial solutions. The effect of pH on the completeness of the precipitation of iron ions (II and III). The obtained kinetic dependencies of the process for oxidative deposition of iron ions. It is noted, that with increase of iron concentration in the system significantly reduced the time of occurrence of the deposition process. The possibility of selective separation polycationic solutions method acid-base deposition. The technological parameters of the process of deferrisation acidic mine waters. Presents the chemical composition of iron-bearing sludges in the processing of acidic mine waters, confirming that neutralization precipitation, may be used as a feedstock in the metallurgical industry and for production of construction materials.

Keywords: mine waters, metals, processing, extraction, iron, oxidative deposition

Урал является крупнейшей колчеданной провинцией мира. Здесь более сотни месторождений и рудопроявлений, насчитывающих более 1,8 млрд тонн медных и медноцинковых руд.

Южный Урал, являясь важнейшей составляющей Уральского промышленного региона, имеет наиболее явно выраженную техногеосферу, так как характеризуется чрезвычайно высокой концентрацией промышленного производства.

Медно-цинковый комплекс Южного Урала, представленный такими предприятиями, как ОАО «Гайский ГОК», ОАО «Учалинский ГОК», ОАО «Бурибаевский ГОК», ОАО «Башкирский медно-серный комбинат», ОАО «Александринская горно-рудная компания» и др., занимается разработкой и переработкой медноколчеданных месторождений [10–12].

Горнодобывающая промышленность является источником образования большого количества отходов, не только твердых, но и жидких природно-техногенных. В результате деятельности ГОКов, помимо добычи и обогащения полезных ископаемых, происходит образование специфического сернокислого техногенного ландшафта, который приводит к загрязнению атмосферы, почвы, поверхностных и подземных вод, накоплению твердых и жидких отходов [5]. Жидкие отходы характерно образуются из отработанных хвостов, карьеров, рудных отвалов [11, 12].

Сброс неочищенных техногенных стоков на земную поверхность приводит к накоплению в окружающих водных объектах тяжелых металлов, таких как медь, цинк, железо, марганец, кадмий, никель и др., многие из которых обладают кумулятив-

ным действием, а также общетоксичными, эмбриотропными и мутагенными свойствами [10]. Значительное количество техногенных вод имеют высокую техногенную нагрузку.

Современная экологическая политика государства выводит на ведущие позиции решение вопросов переработки техногенных образований с целью снижения концентраций канцерогенных веществ в окружающей среде до норм ПДК. Значительные объемы вод и высокие концентрации в них металлов позволяют рассматривать этот вид отходов в качестве сырья для получения различных видов металлосодержащей продукции [2, 3, 5].

составила (в среднем): по Cu 541,5 мг/дм³, по Fe 880,4 мг/дм³, по Zn 687,5 мг/дм³ и по Mn 187,9 мг/дм³, что естественным образом негативно сказалось на качестве воды прилегающих поверхностных водоемов [5–7].

Таким образом, очевиден вывод о необходимости вовлечения кислых рудничных вод в переработку и разработки новых инновационных технологий извлечения катионных форм металлов из техногенного гидроминерального сырья, обеспечивающих предотвращение сброса токсичных гидроминеральных стоков в природные водоемы.

В работе представлены результаты исследований процесса извлечения ионов железа (II, III) из кислых рудничных вод ЗАО

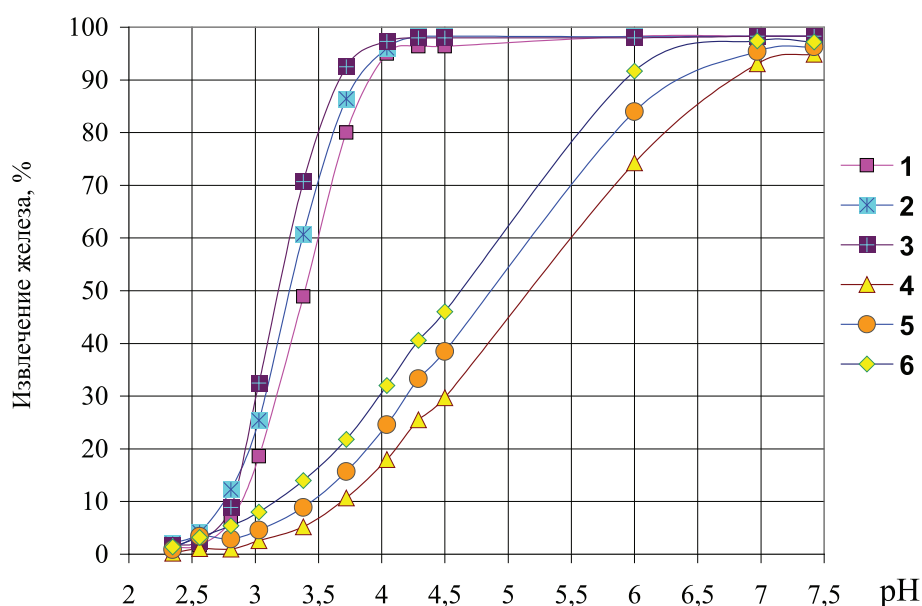


Рис. 1. Влияние pH раствора на извлечение ионов Fe²⁺ и Fe³⁺ из кислых вод методом кислотно-основного осаждения: 1 – исходная концентрация Fe³⁺ = 300 мг/дм³; 2 – исходная концентрация Fe³⁺ = 500 мг/дм³; 3 – исходная концентрация Fe³⁺ = 750 мг/дм³; 4 – исходная концентрация Fe²⁺ = 300 мг/дм³; 5 – исходная концентрация Fe²⁺ = 500 мг/дм³; 6 – исходная концентрация Fe²⁺ = 650 мг/дм³

Переработка металлосодержащих 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 ионов железа достигает 2100 мг/дм³.

Анализ техногенных водных объектов, формирующихся на территории ГОКов Южного Урала, показал, что концентрация основных металлов в рудничных кислых водах

«Бурибаевский ГОК» методом кислотно-основного осаждения.

На начальном этапе исследования процесса кислотно-основного осаждения железа проводились на модельных растворах с исходной концентрацией ионов Fe³⁺: 300, 500, 750 мг/дм³ и ионов Fe²⁺: 300, 400, 650 мг/дм³ (исходные концентрации железа были смоделированы на растворах кислых подотвальных вод Бурибаевского ГОКа). В качестве реагента-осадителя использовали раствор известкового молока. Процесс осаждения железа проводили в изотермических условиях при перемешивании в тече-

ние 20 минут. Известковое молоко вводили дозировано в виде 1% водной суспензии, контролируя значения pH обрабатываемого раствора до и после введения. По истечении 20 минут определяли остаточное содержание ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} фотометрическим методом с использованием сульфосалициловой кислоты. Полученные результаты эксперимента представлены на рис. 1.

Согласно полученным зависимостям (рис. 1) осаждение ионов Fe^{3+} наблюдается после pH от 2,5 до 4,1. Показатели извлечения железа в виде гидроксида $\text{Fe}(\text{OH})_3$ в зависимости от исходной концентрации ионов железа изменяются в диапазоне 94,9–96,4%. При этом уменьшение исходной концентрации ионов Fe^{3+} в растворах приводит к увеличению pH начала осаждения его в виде $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Изменение интервала осаждения ионов Fe^{3+} при разных исходных концентрациях может объясняться явлением соосаждения, а именно: поверхности образующегося гидроксида железа (III) обладают хорошими сорбционными свойствами, вследствие чего хлопья $\text{Fe}(\text{OH})_3$ улавливают более мелкие коллоидные частицы, агрегируют их на своей поверхности, усиливая тем самым процесс осаждения образующихся коллоидных взвесей [1, 3, 4, 9].

Максимальные показатели извлечения Fe^{2+} в виде гидроксида $\text{Fe}(\text{OH})_2$ (91,5–

96,9%) в зависимости от $C_{\text{исх.}} \text{Fe}^{2+}$ в воде, наблюдаются в диапазоне pH 7,1–7,5. Увеличение исходной концентрации ионов Fe^{2+} в обрабатываемых растворах приводит к уменьшению pH начала осаждения $\text{Fe}(\text{II})$.

Из вышеизложенного следует, что селективное извлечение таких металлов, как медь, марганец и цинк (методом кислотно-основного осаждения), в присутствии ионов Fe^{2+} невозможно ввиду того, что осаждение $\text{Fe}(\text{II})$ в виде осадка $\text{Fe}(\text{OH})_2$ наблюдается в интервале pH 3,4–7,5, что совпадает с оптимальным диапазоном pH осаждения ионов меди, цинка и марганца [2, 4, 8, 9]. При этом существует возможность селективного разделения ионов Mn^{2+} , Zn^{2+} и Fe^{3+} , т.к. в интервале pH от 2,5 до 4,1 трехвалентное железо осаждается практически полностью в виде осадка $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Следовательно, для селективного извлечения меди, цинка и марганца из кислых рудничных вод необходимо предварительно проводить процесс окисления ионов Fe^{2+} до Fe^{3+} с последующим осаждением его в виде нерастворимого гидроксида $\text{Fe}(\text{OH})_3$. В качестве окислителя возможно использование: молекулярного кислорода (в случае предварительной аэрации растворов), озона, хлорсодержащих окислителей и др [3, 4, 8].

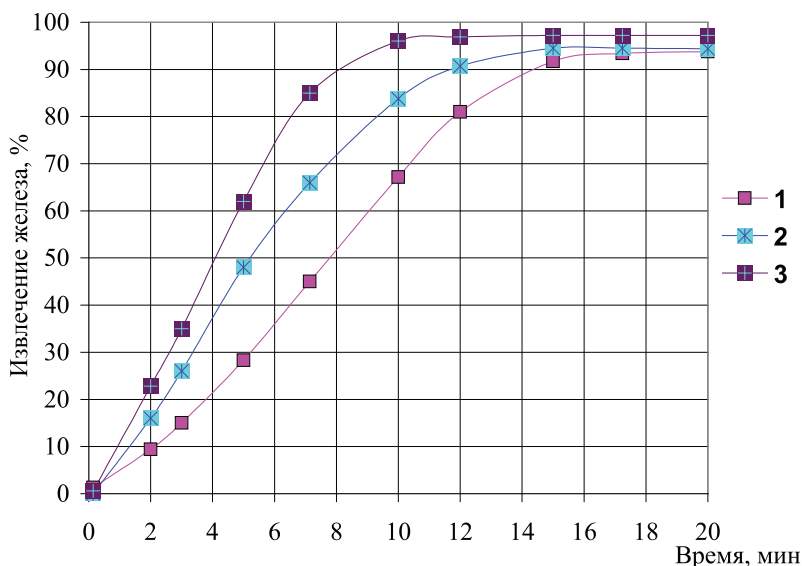
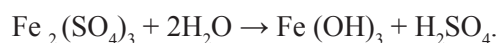
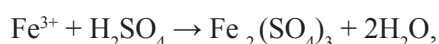
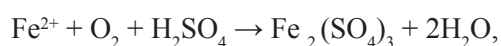


Рис. 2. Кинетика процесса окислительного осаждения $\text{Fe}(\text{II,III})$ из технических растворов, при введении раствора хлорной извести ($\text{pH}_{\text{исх.}} 3,1$), ($\text{pH}_{\text{кон.}} 6,7$): 1 – исходная концентрация $\text{Fe}_{\text{общ.}} 300 \text{ мг/дм}^3$; 2 – исходная концентрация $\text{Fe}_{\text{общ.}} 500 \text{ мг/дм}^3$; 3 – исходная концентрация $\text{Fe}_{\text{общ.}} 750 \text{ мг/дм}^3$

Химический состав железосодержащих осадков, получаемых из кислых подотвальных вод Бурибаевского ГОКа

Символ химического элемента	Fe	C	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P	CaO	MgO
Содержание, %	52,1	0,91	0,03	–	–	0,21	0,16

Основные процессы, протекающие в растворах, содержащих ионы Fe²⁺ и Fe³⁺ при проведении процесса окислительного осаждения, отображены в реакциях ниже [5, 7, 10]:



Полученные кинетические зависимости процесса окислительного осаждения ионов железа в виде осадка из технических растворов показали, что максимальное извлечение железа (в виде гидроксида железа (III)) возможно после 10–15 минут протекания процесса, в зависимости от C_{исх} Fe³⁺ (рис. 2). В качестве окислителя использовали раствор хлорной извести (рН = 9,4).

Отмечено, что с увеличением концентрации железа в системе значительно сокращается время протекания процесса осаждения. Данный факт можно объяснить тем, что образующиеся хлопья гидроксида железа характеризуются большой гидравлической крупностью, поэтому быстро оседают под действием силы тяжести, что способствует интенсификации процесса коагуляции.

Следовательно, максимальные показатели извлечения железа (II и III) из кислых растворов в виде дисперсной фазы Fe(OH)₃ достигаются при проведении процесса окислительного осаждения в диапазоне рН от 3,7 до 4,1, продолжительность обработки растворов 10–15 минут (C_{исх} Fe_{общ.} 300–750 мг/дм³) с использованием в качестве реагента-осадителя водных растворов хлорной извести.

В работе были проведены исследования химического состава железосодержащих осадков, образующихся при переработке кислых подотвальных вод ЗАО «Бурибаевский ГОК» методом окислительного осаждения (при предварительном извлечении ионов меди, цинка и марганца). Полученные результаты анализа представлены в таблице.

Анализ полученных результатов (таблица) показал, что образующиеся желе-

зо-содержащие осадки, согласно ТУ 13.1-32279599-001, являются кондиционным сырьем (β_{Fe} > 50%) и могут быть использованы при изготовлении агломерационных и брикетированных форм сырья, идущего на переплавку в доменных и индукционных печах при получении литейного чугуна, а также в качестве железосодержащей добавки при производстве жидкого цемента.

Выводы

– разработанные технологические рекомендации позволяют эффективно извлекать железо из кислых рудничных вод методом кислотно-основного осаждения;

– железосодержащие осадки (β_{Fe} = 52%), которые, согласно ТУ 13.1-32279599-001:2007, являются кондиционным сырьем и могут быть использованы при изготовлении агломерационных и брикетированных форм сырья, идущего на переплавку в доменных печах, для переплавки в индукционных печах при получении литейного чугуна, в качестве железосодержащей добавки при производстве жидкого цемента;

– внедрение усовершенствованных технологий очистки кислых рудничных вод горных предприятий позволит дополнительно извлекать тяжелые и цветные металлы в виде товарного продукта;

– осадки нейтрализации, обладающие определенными технологическими свойствами, возможно использовать как сырье в металлургической отрасли, а также для производства строительных материалов;

– вовлечение в переработку кислых рудничных вод медноколчеданных месторождений позволит повысить рентабельность горных предприятий, улучшить состояние водных ресурсов, сократить накопление отходов и отчуждение земель под их хранение.

Список литературы

1. Бурсова С.Н., Кандзас П.З., Тринко А.И. Применение озона для очистки промышленных сточных вод: Обзорная информ. НИИЭХИМ. – М.: НИЦТЭХИМ: Сер. Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов, 1977. – вып. 4. – 38 с.

2. Калугина Н.Л., Варламова И.А. Изучение процесса осаждения ионов тяжелых металлов предприятий медного комплекса // Современные методы переработки руд и нетрадиционного минерального сырья (Плаксинские чтения):

Материалы межд. совещания. Ч. 2. – Апатиты: Издательство Кольского научного центра РАН, 2007. – С. 569–570.

3. Кулаков В.В., Сошников Е.В., Чайковский Г.П. Обезжелезивание и деманганация подземных вод. – Хабаровск: Изд. ДВГУПС, 1998 – 100 с.

4. 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.

5. Мишурина О.А. Технология электрофлотационного извлечения марганца в комплексной переработке гидротехногенных георесурсов медноколчеданных месторождений: Автореф. дис. канд. техн. наук. – Магнитогорск, 2010. – 21 с.

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. Новиков В.К., Михайлова Э.М. Методы очистки природных вод от соединений марганца и железа и других за-

грязяющих веществ: Обзорная информация. – М.: Институт экономики жилищно-коммунального хозяйства АКХ им. К.Д. Панфилова, 1990. – 52 с.

9. Удаление металлов из сточных вод. Нейтрализация и осаждение. / под ред. Кушни Дж.К.: Пер с англ. – М.: Металлургия, 1987. – 176 с.

10. Чалкова Н.Л., Уразаева И.В., Федоренко Т.С., Белоконь А.Н. Обоснование целесообразности извлечения тяжелых цветных металлов и железа из техногенных вод горного производства / Материалы 3 Международной научной школы молодых ученых и специалистов «Проблемы освоения недр в XXI веке глазами молодых», 27–30 ноября 2006 г. – М.: ИПКОН РАН, 2006. – С. 189–191.

11. Чалкова Н.Л., Технологические решения улучшения экологической ситуации в горнорудных районах Южного Урала/ Сборник материалов IV Международной научно-практической конференции. – Челябинск: Изд. Центр ЮУрГУ, 2009. – Том 2. – С. 219–221.

12. Чалкова Н.Л., Экологические аспекты очистки сточных вод методом гальванокоагуляции в промышленных городах Южного Урала / Архитектура. Строительство. Образование: материалы междунар. науч.- практ. конф. 26–27 апреля 2013 года / под общ. ред. Пермякова М.Б., Чернышовой Э.П. – Магнитогорск: Изд-во Магнитогорск. гос. техн. ун-та им. Г.И. Носова, 2013. – С. 253–256.