

УДК 622.7

Н.Н. Орехова, Н.Л. Чалкова

ИЗУЧЕНИЕ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЦИНКА ИЗ МОДЕЛЬНОЙ ВОДЫ СОРБЦИОННЫМИ МЕТОДАМИ И ГАЛЬВАНОКОАГУЛЯЦИЕЙ

Проведено изучение физико-химических и сорбционных свойств природных и техногенных кальциевых и магниевых минералов карбоната и силиката.

Ключевые слова: минеральное сырье, аэрация, гальванокоагулятор, магнезит, градиентный метод, известняк, доменный шлак.

В последнее время вопросам извлечения тяжёлых металлов из сточных вод горных предприятий уделяется большое внимание. Преимущественно изучается возможность выделения меди, что связано с востребованностью этого металла и значительной его стоимостью на рынке. Однако для сточных вод горных предприятий цветной металлургии характерно преобладание над остальными тяжёлыми металлами в сточных водах цинка (табл. 1).

Современные методы и технологии очистки воды позволяют решить задачу извлечения, но возникают экономические проблемы из-за высоких капитальных и эксплуатационных затрат, увеличивающих стоимость готовой продукции, что снижает ее конкурентоспособность. Наиболее экономически целесообразными методами на сегодняшний день являются гальванокоагуляционный и сорбционный методы извлечения.

Извлечением цинка из модельных растворов методом гальванокоагуляции занимались Лавриненко Е.Н., Прокопенко В.А., Перцов Н.В., Зубулис А.И., Прочаска П.М., Соложенкин П.М. [5] Сорбционным извлечением цинка из модельных раство-

ров занимались Годымчук А.Ю и Юркевич Н.В. Домрачева В.А., Сви-стунова Я.К., Якушева Л.А., Куликов И.М. [1, 6—8].

Целью данной работы явилось изучение кинетики извлечения цинка из модельных растворов, влияние рН, концентрации исходного раствора методом гальванокоагуляции и сорбции на различных видах сорбентов.

Существует большой класс природных сорбентов-минералов [2—4], и сорбентов техногенного происхождения, которые из-за недостаточной изученности не нашли широкого промышленного применения. Между тем, высокие сорбционные свойства, дешёвизна и широкая распространённость делают их экономически целесообразным сырьем в технологиях извлечения металлов из гидроминерального сырья [5—8].

В данной работе для изучения физико-химических, в том числе и сорбционных свойств, были выбраны природные и техногенные кальциевые и магниевые минералы карбонаты и силикаты. Значительное их сродство к катионам тяжёлых металлов позволяет рассматривать эти минералы в качестве потенциальных сорбентов-ионообменников. Изучены отходы

Таблица 1

Показатели качества подотвальных вод горных предприятий

Показатели	ГОКи			
	Сибайский филиал УГОК	УГОК	Бурибаевское РУ	Гайский ГОК
	Сибайского и Камаганского месторождений	Учалинского месторождения	Маканского месторождения	Гайского месторождения
Сухой остаток, мг/дм ³	Н/д	28852	35794,0	12246,9
Сульфаты, мг/дм ³	10793,4	12573,6	18069,0	7033,9
Хлориды, мг/дм ³	1773,0	86,8	106,4	582,6
Медь, мг/дм ³	350,0	234,7	382,0	219,23
Цинк, мг/дм ³	600,0	340,52	159,5	160,4
Железо, мг/дм ³	373,7	448,0	849,0	785,1
pH	3,3	3,3	1,75	2,64
Жесткость, мг·экв/дм ³	288,0	184,8	356,6	44,02

горно — металлургической промышленности (доменный шлак) и минеральное сырье (известняк, доломит и магнезит).

В качестве гальванопары при гальванокоагуляции использовались: стальная стружка и кокс, как наиболее эффективная и часто применяемая комбинация [5].

Методики эксперимента

Эксперимент по гальванокоагуляции проводился на лабораторном гальванокоагуляторе емкостью 5 дм³ с объемом рабочей зоны 200 см³, в системе гальваноконтактов железо-углерод при проточном режиме. Носителями элементов гальванопары являлись воронёная стальная стружка и кокс в соотношении 4:1. В качестве модельных систем использовалась модельная система Fe — С — ZnSO₄ — H₂O (дистиллированная). Изучение кинетики проводили при концентрации цинка в растворе 500 мг/л. Уменьшение концентрации не позволяет определить кинетические закономерности.

Эксперименты по сорбции цинка проводились в динамических и стати-

ческих условиях. Методика проведения эксперимента в статических условиях: навеску сорбента крупностью — 0,25 мм массой 2 г помещали в колбу с модельным раствором, объем раствора 0,1 дм³. Колбу помещали на механический встряхиватель и перемешивали. Время установления сорбционного равновесия определяли по кинетической характеристике, построенной по результатам изучения сорбции из модельного раствора с содержанием цинка 200 мг/дм³ при перемешивании в течение 10—100 минут. Значение pH изменяли от 3 до 10, концентрацию ионов металлов от 100 до 200 мг/дм³, перемешивали до установления сорбционного равновесия. Оценка степени извлечения ионов цинка проводилась с помощью изотерм сорбции. Получение изотерм при варьировании условий проведения экспериментов явилось основным методом изучения закономерностей сорбции. При проведении исследований определяли равновесную концентрацию ионов цинка, меди и железа в растворе. Определение сорбции металла из растворов проводили в ста-

тических и динамических условиях. Цинк в фильтрате определяли по стандартной методике.

Методика проведения эксперимента по сорбции цинка в динамических условиях с использованием стендовой сорбционной установки, диаметром колонки 15 мм, высотой слоя сорбента 50 мм, крупность сорбента $-5+3$ мм

Результаты экспериментов

Гальванокоагуляция.

Первоначально были проведены опыты по сравнению эффективности извлечения цинка сорбцией на компонентах гальванопары по отдельности С, Fe и в совместно С + Fe.

Из диаграммы видно, что наилучшие результаты получены с в процессе гальванокоагуляции. Эффективность извлечения составляет 100 %.

Результаты изучения кинетики извлечения цинка из модельного раствора представлены на рис. 2. Уже через 60 секунд обработки в фильтрате обнаруживается только 5—10 мг/дм³ цинка, т.е. эффективность извлечения составляет 95—97 %. Параллельно изучено изменение концентрации железа в жидкой фазе слива гальванокоагулятора.

Результаты представлены на рис.3, при времени обработки 30 секунд растворенное железо не успевает связаться в нерастворимую ферритную форму. За те же 30 секунд контакта раствора с гальванопарой приводит к связыванию в осадке 80,8 % цинка. При повышении времени обработки наблюдается увеличение концентрации железа в фильтрате, при росте извлечения цинка в осадок.

Отношение C_{Zn} в исходном растворе к C_{Fe} в фильтрате с увеличением времени обработки остается постоянным на уровне 2—3, что яв-

ляться следствием высокого содержания железа в сливе и указывает на малоэффективность процесса ферритизации и образования нерастворимых соединений Fe (магнетита, лепидокрокита).

Влияние аэрации на кинетику извлечения цинка и переход железа в слив, отражено на рис. 2. Аэрация способствует более быстрому извлечению цинка и уменьшению содержания железа, перешедшего в фильтрат.

Время обработки влияет и на изменение pH слива, при времени контактирования менее 180 секунд, pH среды практически не меняется и колеблется в пределах от 4,82 до 5,03. Увеличение времени контакта раствора с гальванопарой до 180 секунд приводит к росту значения pH среды, до 5,73 и стабилизации его на этом уровне.

Сорбционное извлечение цинка в статических условиях.

Результаты изучения кинетики сорбции показали, что сорбционное равновесие в системе «минеральный сорбент — раствор цинкового купороса» достигается в течении 40 минут.

Из представленных на рис.4 графиков следует, что скорость сорбции цинка магnezитом и известняком выше, чем у доломита и доменного шлага, поэтому дальнейшие эксперименты проводили на минералах магnezите и известняке. Из рис. 5 видно, что изотерма сорбции ионов цинка принадлежит к изотермам мономолекулярной сорбции. Изотермы относятся к 1 типу по классификации Брунауэра, имеют форму изотермы Лэнгмюра, характеризуется монотонным приближением адсорбции к некоторому предельному значению, соответствующему заполненному монослою.

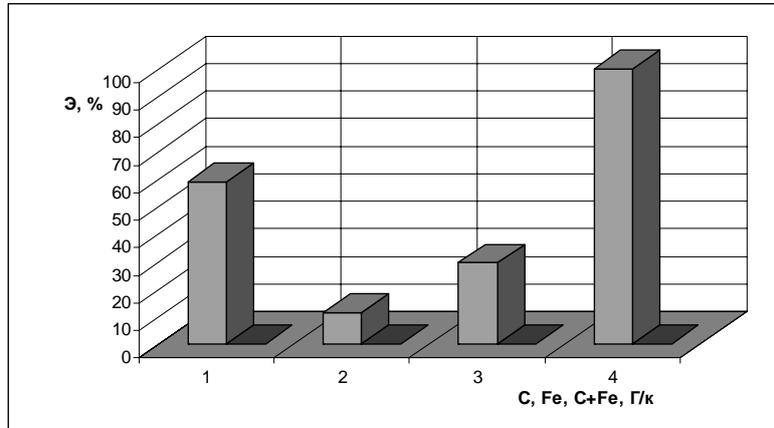


Рис. 1. Диаграмма эффективности извлечения цинка гальванокоагуляцией и сорбцией

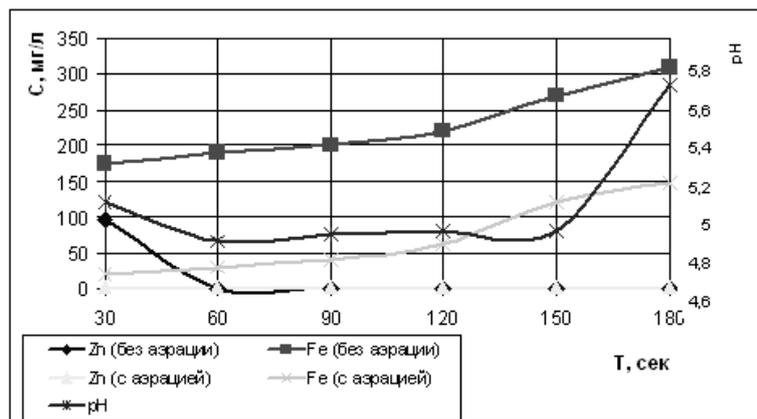


Рис. 2. Кинетика извлечения цинка из модельного раствора гальванокоагуляцией с предварительной аэрацией и без аэрации, изменение pH среды в фильтрате

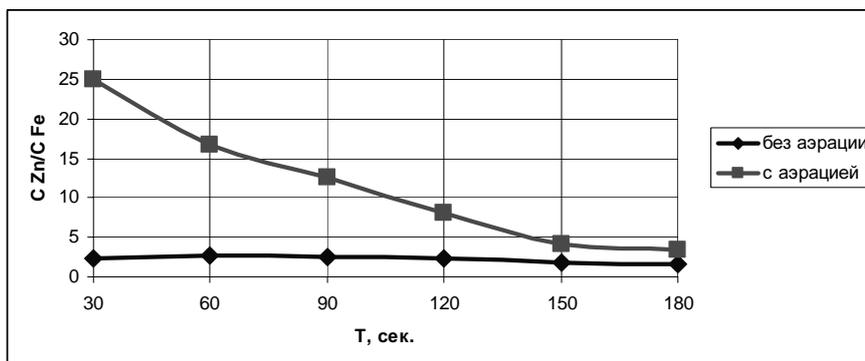


Рис. 3. Зависимость отношения C_{Zn}/C_{Fe} от времени контакта

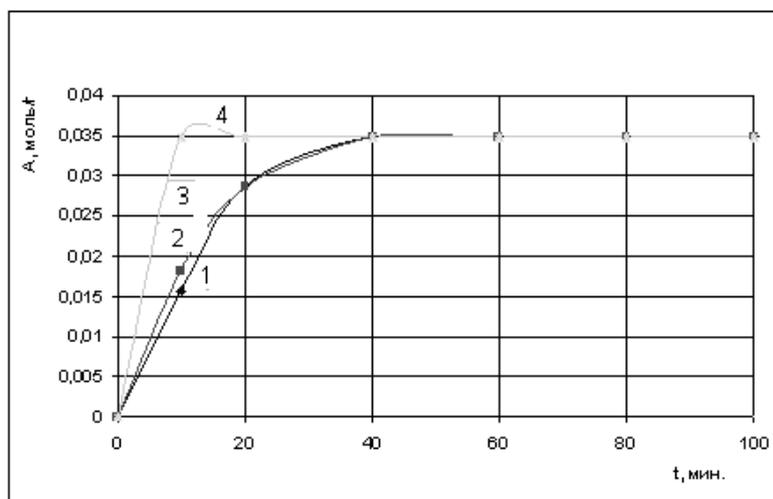


Рис. 4. Кинетика сорбции цинка: 1 — доломит; 2 — доменный шлак; 3 — известняк; 4 — магнезит

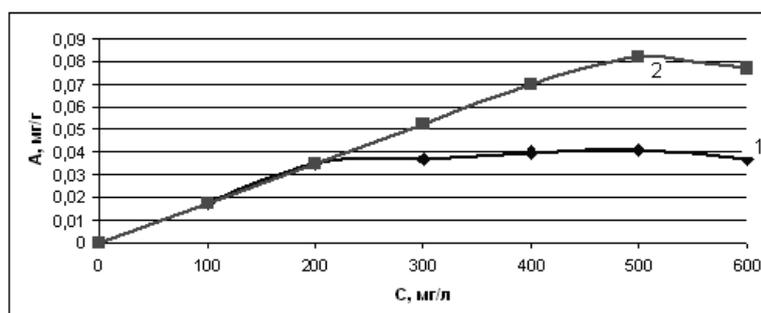


Рис. 5. Изотерма сорбции цинка с различными сорбентами: 1 — известняк; 2 — магнезит

Расчет велся тремя методами:

- методом наименьших квадратов на основании линеаризованной лэнгмюровской кривой;
- градиентным методом — критерий согласия — критерий Чебышева;
- градиентным методом — критерий согласия — сумма квадратов;
- отклонений расчетных параметров от экспериментальных.

В результате расчетов каждым методом были рассчитаны величины констант изотермы. Для изотермы сорбции известняком расчетные параметры представлены по методу

наименьших квадратов $4,164E-03$; по критерию Чебышева $3,820E-03$; по сумме квадратов $7,935E-03$. А величины констант равновесия рассчитаны соответственно для магнезита: $2,727E-04$; $2,727E-04$; $1,089E-03$.

При сорбции цинка магнезитом в динамических условиях была рассчитана емкость данного сорбента и она составила $2,3$ мг/г.

Выводы

Извлечение цинка возможно отходами горно-металлургической промышленности (доменный шлак) и ми-

неральным сырьем (известняк, доломит и магнезит). Для концентрированных растворов применяем метод

гальванокоагуляции, при котором даже кратковременная обработка позволяет извлечь до 100 % цинка.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Домрачева В.А. Извлечение металлов из сточных вод и техногенных образований. // ИГТУ — 2006. — С. 5—34
2. Машкова Л.П., Логинова Е.Я., Богдановский Г.А. Использование глины и карбонатных пород при очистке сточных вод в различных условиях эксперимента // Вестник МГУ. Сер.2 — 1994 — 35. — № 4. — 346 с.
3. Наумова Л.Б., Чашина О.В., Горленко Н.П. Сорбция ионов меди и кадмия природными сорбентами. Журнал физической химии. 1994, Т. 68. — №4. — С. 688—691.
4. Кроик А.А., Шрамко О.Н., Белоус Н.В. Очистка сточных вод с применением природных сорбентов. // Химия и технология воды. — 1999. — 21, № 3. — с. 310
5. Чантурия В.А., Соложенкин П.М. Гальванохимические методы очистки техногенных вод. // ИКЦ «Академкнига» — 2005. — с. 68—74
6. Казанцева Н.М., Ильина Л.А., Золотова Т.П., Никифоров А.Ю., Никифоров И.А. Использование доломита в очистке сточных вод //Химия и технология воды. 1996-18, №5, с. 555.
7. Никифоров А.Ю., Ильина Л.А., Сударушкин А.Т. Использование природного минерала доломита и его термомодифицированных форм для очистки сточных вод от катионов тяжелых металлов. // Изв. вузов. Химия и химическая технология. — 1999. — 42, № 4. — с. 138
8. Домрачева В.А., Свистунова Я.К., Якушева Л.А., Куликов И.М. Комплексная переработка сырья — решение экологической проблемы. Тезисы докладов междунар. конф. «Экологически чистые технологические процессы в решении проблем охраны окружающей среды». Иркутск, 1996, Т. 2, часть 1, с. 114—115. **ГИАБ**

КОРОТКО ОБ АВТОРАХ

Орехова Н.Н. — доцент кафедры Обогащения полезных ископаемых ГОУ ВПО Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова, n_orehova@mail.ru.;
Чалкова Н.Л. — аспирант кафедры Обогащения полезных ископаемых ГОУ ВПО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г. И. Носова».



ДИССЕРТАЦИИ

ТЕКУЩАЯ ИНФОРМАЦИЯ О ЗАЩИТАХ ДИССЕРТАЦИЙ ПО ГОРНОМУ ДЕЛУ И СМЕЖНЫМ ВОПРОСАМ

Автор	Название работы	Специальность	Ученая степень
ЧИТИНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ			
ПАКУЛОВ Владимир Васильевич	Совершенствование технологии выемки маломощных крутопадающих жил на основе малогабаритных самоходных машин	25.00.22	к.т.н.