

ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ИОНОВ МАРГАНЦА, МЕДИ И ЖЕЛЕЗА

© 2014

О.А. Мишурина, кандидат технических наук, доцент кафедры «Химия»

Э.Р. Муллина, кандидат технических наук, доцент кафедры «Химия»

Л.В. Чупрова, кандидат педагогических наук, доцент кафедры «Химия»

О.В. Еришова, кандидат педагогических наук, доцент кафедры «Химия»

Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова, Магнитогорск (Россия)

Ключевые слова: водоочистка; сточные воды; электрохимические технологии; извлечение металлов; гидроксиды металлов.

Аннотация: Целесообразность переработки сточных вод с высоким содержанием ионов марганца обусловлена тем, что после распада СССР основные месторождения марганца остались за пределами России. Поэтому на сегодняшний 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, исключая «вторичное» загрязнение воды анионными и катионными остатками, характерными для реагентных методов. Сущность предлагаемого метода заключается в электрообработке хлоридсодержащих растворов, при этом образуется молекулярный хлор, который, взаимодействуя с водой, образует активные формы хлорсодержащих окислителей, так называемый активный хлор. 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+} . При разработке технологии осаждения ионов Mn^{2+} из сточных вод предусмотрен 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. Данная технология может быть использована для организации замкнутого цикла водоснабжения на горно-металлургических предприятиях. Полученные по технологии продукты являются кондиционным сырьем для металлургической промышленности. Внедрение данной технологии позволит существенно снизить экологическую нагрузку в регионе.

ВВЕДЕНИЕ

Одними из основных исторически сложившихся отраслей экономики Урала являются предприятия горно- и металлургического комплекса. Работа данных предприятий предполагает образование значительных объемов сточных вод, характеризующихся высоким содержанием ионов меди, железа и марганца [1; 2]. Следовательно, разработка комплексной экологически безопасной технологии, позволяющей стадийно и селективно извлекать ценные металлы в виде товарной продукции с одновременным снижением их концентраций в стоке до норм ПДК, на сегодняшний день является одной из актуальных научно-практических задач. Решение данной задачи, помимо улучшения экологической ситуации в регионе, позволит повысить и экономическую целесообразность всего горно-металлургического производства.

Наиболее эффективным и экологически безопасным методом извлечения металлов из водных растворов является электрофлотационный, который в сочетании

процессов «осаждение – флотация» позволяет достигать высоких показателей извлечения ионов металлов из растворов в виде кондиционного сырья. Эффективность электрофлотационного способа обусловлена возможностью проведения флотации при низкой скорости газового потока, малым размером образующихся газовых пузырьков, а также наличием на их поверхности электростатического заряда, что является определяющим фактором при обосновании параметров технологии безреагентного извлечения гидрофильных осадков металлов [3; 4; 9; 10].

Исследование проводилось с целью разработки эффективной, экологически безопасной технологии переработки сточных вод горно-металлургических предприятий, позволяющей в комплексе извлекать марганец, медь и железо в виде кондиционного сырья.

Объекты исследований: сточные воды горных предприятий медно-колчеданного комплекса Южного Урала, характеризующиеся высоким содержанием ионов марганца, меди и железа (табл. 1).

Таблица 1. Среднегодовые показатели химического состава кислых сточных вод горных предприятий Южного Урала за 2012–2013 гг.

Техногенные воды ГОКов Южного Урала	Химический состав, мг/дм ³				
	pH	Cu ²⁺	Mn ²⁺	Fe _{общ.}	Cl
Сибайский филиал Учалинского ГОКа	2,6	254,5	234,7	416,4	212,2
Бурибаевский	2,8	273,5	267,5	507,6	581,7
Учалинский	2,9	190,2	254,1	474,3	195,4

МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТА

Экспериментальные исследования по извлечению ионов марганца на модельных растворах $Mn(II)$ с исходным содержанием хлорид-ионов 600 мг/дм^3 . В работе использовали бездиафрагменный двухкамерный электрофлотатор, принцип работы которого представлен на рис. 1.

Электрофлотатор представляет собой емкость прямоугольной формы, внутренний объем которого разделен на две камеры. Соотношение рабочих объемов камер друг к другу 1:5. Материал катода и анода в двух камерах одинаков: катоды – сталь ГОСТ 4986-90 толщиной 1 мм, аноды – листовый титан марки ВТ-1-0 толщиной 2 мм с покрытием оксида рутения толщиной 5 мкм. Электропитание каждой камеры флотатора осуществляется автономно. В качестве источника постоянного тока для обеих камер флотатора был выбран выпрямитель типа ТЕ 50/48 с регулируемой силой тока от 0 до 50 А и напряжением от 0 до 48 В.

В первой камере электрофлотатора один электродный блок, расположен в нижней части камеры и представляет собой 7 монополярно подключенных вертикальных электродов. Соотношение анодов к катодам 1:2. Межэлектродное пространство 6 мм. Соотношение высоты электроблока к высоте рабочей зоны электрофлотатора 1:2. В первой камере протекает процесс электрохимического окисления Mn^{2+} «активным хлором» с образованием дисперсной фазы $Mn^{3+,4+}$.

Во второй камере электрофлотатора четыре электродных блока, расположены в нижней части камеры. Каждый электроблок состоит из пластины анода, на которой в виде спирали располагается катод. Соотношение высоты электроблока к высоте рабочей зоны

электрофлотатора 1:4. Во второй камере флотатора осуществляли процесс электрофлотационного извлечения дисперсной фазы $Mn^{3+,4+}$ из раствора.

Исходный марганецсодержащий раствор (марганец находится в виде ионов Mn^{2+}) из емкости (1) с помощью насоса (2) подается в нижнюю часть первой камеры (3 а) электрофлотатора (3). В первой камере электрофлотатора под действием электрического тока на анодах протекает процесс электрохимического окисления $Mn(II)$ «активным хлором», сопровождающийся образованием дисперсной фазы марганца. Далее дисперсный раствор через перегородку (4) переливается во вторую камеру (3 в) электрофлотатора (3). Во второй камере под действием электрического тока на катодах выделяется водород, который поднимает дисперсные частицы вверх и образует пенный слой на поверхности раствора. Очищенная вода через патрубок (5) вытекает из аппарата. Пенный слой периодически сдвигается с поверхности раствора аппарата скребком-транспортером (6) в направлении камеры пеносборника (7) с конусным днищем, расположенной в торце аппарата. Образующийся флотошлам удаляется из пеносборника через патрубок (8).

Выбор конструкции и материала электродов обоснован стремлением максимально развить рабочую поверхность катода с целью эффективного и экономически целесообразного проведения процесса электрофлотации. При этом учитывались доступность и невысокая стоимость исходного материала. Конструктивные особенности используемых электроблоков в электрофлотационном процессе, а именно увеличение площади катода и создание большого количества выступов, позволяют увеличить общее газонаполнение системы

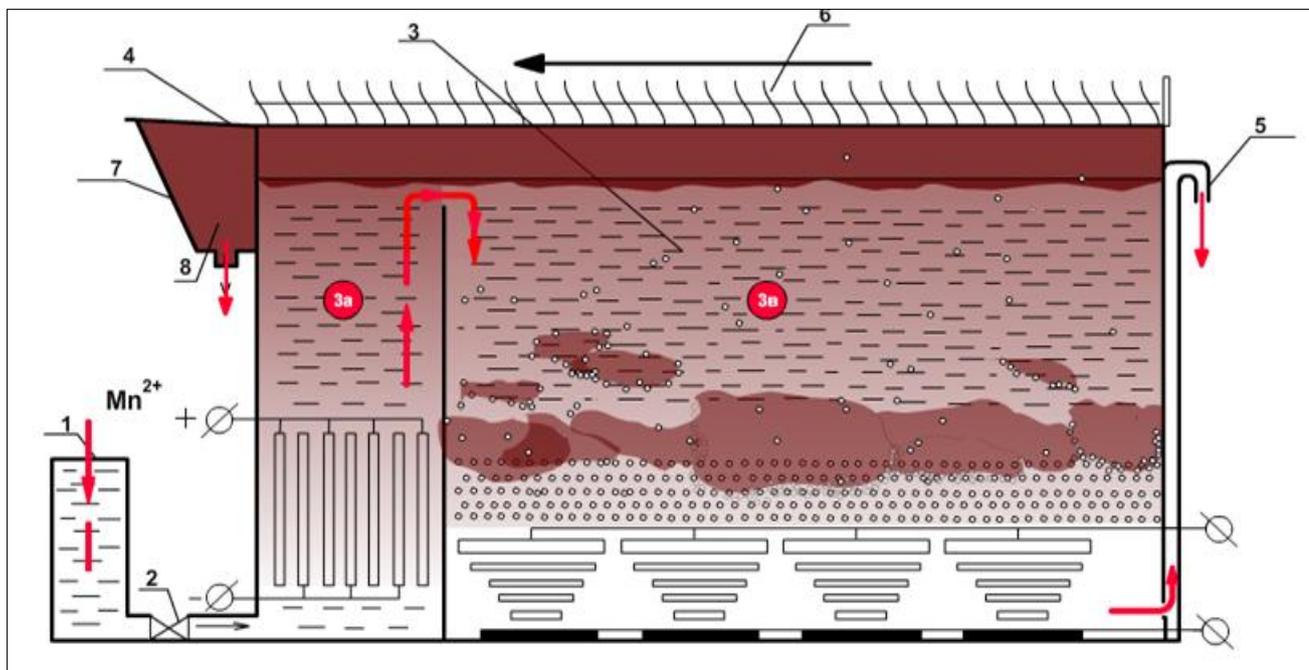


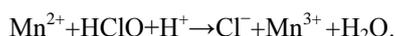
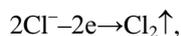
Рис. 1. Конструкция электрофлотатора:

- 1 – емкость для исходных обрабатываемых растворов; 2 – насос; 3 а – камера электроокисления;
 3 в – электрофлотационная камера аппарата; 4 – перегородка, разделяющая первую и вторую камеры;
 5 – патрубок для стока отработанного раствора; 6 – скребком-транспортер; 7 – пеносборник;
 8 – патрубок для удаления флотошлама

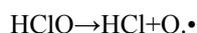
пузырьками меньшего диаметра (H₂), что значительно улучшит эффективность извлечения дисперсной фазы марганца из растворов [1; 5; 6].

В общем виде процесс, протекающий при работе электрофлотатора, можно условно разделить на три стадии:

1-я стадия – перемешивание используемой воды с образующимся на аноде окислителем – «активным хлором» с одновременным протеканием процесса окисления ионов Mn²⁺ до нерастворимых форм Mn⁺³, ⁺⁴ по схеме [7]:



Анализ опыта использования «активного хлора» в качестве окислителя при окислении переходных металлов показал, что окислительно-восстановительный процесс протекает под действием атомарного кислорода, образующегося при восстановлении «активного хлора» ионами Mn²⁺. Причем ионы Mn²⁺ в окислительной системе выступают не только как восстановители, но и как катализаторы процесса, что значительно сокращает время протекания реакции:



2-я стадия – коагуляция и образование агломератов марганца.

3-я стадия – флотация комплексов «агломераты частиц – пузырьки газов» [8; 10].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При проведении исследований было установлено, что в первой камере аппарата полное извлечение ионов Mn²⁺ из раствора в процессе окислительного осаждения наблюдается в интервале pH системы от 4,5 до 7,5.

Полученные кинетические зависимости показали, что максимальное извлечение ионов Mn²⁺ в виде дисперсной фазы наблюдается после одноминутной обработки технических растворов.

Экспериментальные исследования по установлению рациональных параметров работы электролизера позволили установить, что процесс электрокоагуляции в диапазоне pH 4,5–7,5 при электрообработке в течение 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⁺³, ⁺⁴, протекающего во второй камере аппарата, показали, что максимальное извлечение осадка из растворов (до 98,9 %) наблюдается в интервале pH 4,5–8,0 при токовой нагрузке на катодах (I_с) в диапазоне от 80 до 100 А/м² после десяти минут проведения процесса электрофлотации.

Результаты исследования процесса электрокоагуляционного извлечения Mn (II) из многокомпонентных водных

систем, содержащих ионы Mn²⁺, Fe²⁺, Fe³⁺ и Cu²⁺, показали, что процесс не является селективным по отношению к катионам железа и меди. Поэтому при разработке технологии селективного извлечения ионов Mn²⁺ необходимо предусмотреть комплекс последовательно выполняемых операций, включающий процессы предварительного стадийного извлечения ионов меди и железа.

Для извлечения ионов меди целесообразно использовать гальванические процессы, которые ввиду существенной разницы в значениях стандартных электродных потенциалов данных металлов (φ⁰_{Mn} = -1,18 В, φ⁰_{Cu} = +0,34 В) позволят селективно извлечь медь, не изменяя при этом концентрацию ионов Mn²⁺ 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 Fe(OH)₃.

Основные параметры переработки и очистки сточных вод ГОКов Южного Урала по предлагаемой технологии представлены в таблице 2.

Таблица 2. Результаты переработки и очистки сточных вод ГОКов Южного Урала

Компонент	Cu ²⁺	Fe _{общ.}	Mn ²⁺
Исходная концентрация, мг/дм ³	284,1	487,6	197,3
Остаточная концентрация, мг/дм ³	0,067	1,16	0,011
Содержание металла в продукте, β, %	66,5	62,4	50,1

Преимуществами предлагаемой технологии являются возможность создания оборотного водоснабжения, стадийное извлечение меди, цинка, железа и марганца до норм ПДК (предельно допустимой концентрации), отсутствие вторичных загрязнений, возможность использования всех получаемых продуктов в различных областях промышленности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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.
2. Мишурина О.А., Чупрова Л.В., Муллина Э.Р. Особенности химических способов извлечения марганца из технических растворов // Молодой учёный. 2013. № 5. С. 84–86.
3. Мишурина О.А. Технология электрофлотационного извлечения марганца в комплексной переработке гидротехногенных георесурсов медноколчеданных месторождений : автореф. дис. ... канд. тех. наук. Магнитогорск, 2010. 21 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. Назарова Г.Н., Костина Л.В., Алексеева Р.К. К вопросу об очистке сточных вод электрофлотационным способом // Проблемы обогащения твердых горючих ископаемых : сб. трудов ИОТТ. 1972. Т. 1. Вып. 2. С. 19–29.
 6. Назарова Г.Н., Костина Л.В. Применение электрохимической технологии для очистки отработанных промышленных растворов и сточных вод обогатительных и металлургических предприятий с одновременным доизвлечением ценных компонентов // Физико-химические методы повышения эффективности процессов переработки минерального сырья. М., 1974. С. 211–225.
 7. Флис И.Е. Исследование процессов и равновесий в растворах кислородных соединений хлора, применяемых при отбелке целлюлозы и тканей : дис. ... д-ра хим. наук. Л., 1958. 521 с.
 8. Харлан Н.Г. Особенности процесса коагуляции гидроокисных образований из продуктов анодного растворения при электрохимических реакциях // Электронная обработка материалов. 1988. Т. 4. С. 88–89.
 9. Чантурия В.С., Назарова Г.Н. Электрохимическая технология в обогатительно-гидрометаллургических процессах. М.: Наука, 1977. 159 с.
 10. Штрэнге К., Зонтаг Г. Коагуляция и устойчивость дисперсных систем. Л.: Химия, 1973. 152 с.
- REFERENCES**
1. Mishurina O.A., Mullina E.R. Chemicals conformities to law of selective manganese reclaiming process out of anthropogenic water's. *Vestnik Magnitogorskogo gosudarstvennogo tehnikeskogo universiteta im. G.I. Nosova*, 2012, no. 3, pp. 58–62.
 2. Mishurina O.A., Chuprova L.V., Mullina E.R. Characteristics of chemical methods of manganese extraction from the industry solutions. *Molodoy ucheniy*, 2013, no. 5, pp. 84–86.
 3. Mishurina O.A. *Tehnologiya elektrofлотационного izvlecheniya margantsa v kompleksnoy pererabotke gidrotehnogennih georesursov mednokolchedannih mestorojdeniy*. Avtoref. diss. kand. teh. nauk [Technology of electro-flotation manganese extraction in the complex processing of hydro-technogenic geo-resources of copper-sulphide deposits]. Magnitogorsk, 2010, 21 p.
 4. Mishurina O.A. Electro-flotation manganese extraction from hydro-technogenic resources of mining enterprises. *Vestnik Magnitogorskogo gosudarstvennogo tehnikeskogo universiteta im. G.I. Nosova*, 2009, no. 3, pp. 72–74.
 5. Nazarova G.N., Kostina L.V., Alekseeva R.K. On the issue of wastewater purification using electro-flotation method. *Problemi obogascheniya tverdyh goryuchih iskopaemih*, 1972, vol. 1, no. 2, pp. 19–29.
 6. Nazarova G.N., Kostina L.V. Application of electrochemical technology for the purification of industrial solutions and wastewater of enriching and metallurgic enterprises using the simultaneous reextraction of valuable components. *Fiziko-himicheskie metody povisheniya effektivnosti protsessov pererabotki mineralnogo sirya*. Moscow, 1974, pp. 211–225.
 7. Flis I.E. *Issledovanie protsessov i ravnovesiy v rastvorah kislorodnih soedineniy hlora, primenyayemih pri otbelke tsellulozi i tkaney*. Diss. dokt. him. nauk [Study of the processes and equilibriums in the solutions of oxygen chlorine compounds used for pulp and fabrics bleaching]. Leningrad, 1958, 521 p.
 8. Harlan N.G. Characteristics of the process of hydroxide compositions coagulation from the products of anode dissolving during electro-chemical reactions. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 1988, vo. 4, pp. 88–89.
 9. Chanturiya V.S., Nazarova G.N. *Elektrohimicheskaya tehnologiya v obogatitelno-gidrometallurgicheskikh protsessah* [Electro-chemical technology in enriching-hydroprometallurgical processes]. Moscow, Nauka publ., 1977, 159 p.
 10. Shtrenge K., Zontag G. *Koagulyatsiya i ustoychivost' dispersnyh sistem* [Coagulation and disperse systems stability]. Leningrad, Himiya publ., 1973, 152 p.

**CHEMICAL PRINCIPLES OF WASTEWATER PURIFICATION
FROM IONS OF MANGANESE, COPPER AND IRON**

© 2014

O.A. Mishurina, candidate of technical sciences, assistant Professor of the Department «Chemistry»

E.R. Mullina, candidate of technical sciences, assistant Professor of the Department «Chemistry»

L.V. Chuprova, candidate of pedagogical sciences, assistant Professor of the Department «Chemistry»

O.V. Yershova, candidate of pedagogical sciences, assistant Professor of the Department «Chemistry»

Nosov Magnitogorsk State Technical University, Magnitogorsk (Russia)

Keywords: water cleaning; wastewater; electrochemical technologies; metal extraction; metal hydroxides.

Annotation: It is reasonable to process wastewater containing manganese ions due to the fact that after the fall of the Soviet Union the main manganese deposits remain outside Russia. That is why it is very important for the Russian Federation to find new sources of different manganese compounds widely used in metallurgy and other industries. Electrochemical methods are considered to be the most promising trend in the technology of water purification. These methods provide maximum concentration and recovery of valuable components from industrial solutions. Besides, they are environmentally safe and make it possible to avoid «secondary» water pollution with anion and cation residues which are typical for reagent methods. The main idea of the suggested method can be described in the following way: molecular chlorine is formed in the process of electro-treatment of chloride-containing solutions; this molecular chlorine reacts with water and forms active forms of chlorine-containing oxidizing agents, so called «active chlorine». Then the «active chlorine» comes into contact with Mn (II), the redox process takes place and Mn²⁺ ions oxidize into insoluble Mn³⁺ and Mn⁴⁺ forms. While developing the technology of deposition of Mn²⁺ ions from wastewater a set of sequentially executed operations, including pre-staged extraction of copper ions and iron, is performed. The suggested complex technology of the gradual recovery of copper, iron and manganese ions is quite simple and efficient; it does not require sophisticated equipment and can be used both separately and as a part of the existing system of wastewater purification facilities. This technology can be used for establishing a closed cycle water supply at the mining-and-processing enterprises. The products produced by this technology are the high quality raw material for metallurgy. The introduction of this technology will significantly reduce the environmental burden in the region.