

ли, которые предотвращают образование H_2S , образуя SO_2 и SO_3 .

Также для уменьшения содержания сероводорода в парогазовых выбросах может быть использовано ПАВ, например от производства целлюлозы. Наиболее ярким представителем ПАВ является

мыло: доступное, недорогое. Эффективность очистки в этом случае составляет 84% [8, 9].

Для условий ОАО «ММК» наиболее приемлемым вариантом является установка над гидрожелобом укрытий для улавливания и очистки сульфидных выбросов.

Библиографический список

1. ТИ-101-Д-33-2004. Налив в ковши, транспортировка и переработка огненно-жидкого шлака.
2. Методика расчета концентраций в атмосферном воздухе вредных веществ, содержащихся в выбросах предприятий: РД 52.04.212-86.
3. Воскобойников В.Г., Кудрин В.Я., Якушев А.М. Общая металлургия. М.: ИКЦ «Академкнига», 2002. 768 с.
4. Шаприцкий В.Н. Защита атмосферы в металлургии. М.: Металлургия, 1984. 216 с.
5. Исследование характеристики паро-газовых выбросов при грануляции доменных / Кормышев В.В., Потоцкий В.П., Зубков В.Ф., Маркман Л.Г. // Очистка водного и воздушного бассейнов на предприятиях черной металлургии. М.: Металлургия, 1976. № 5. С. 32–39.
6. Сорокин Ю.В., Демин Б.Л. Экологические и технологические аспекты переработки сталеплавильных шлаков // ОАО «Черметинформация». Бюл. «Черная металлургия». 2003. № 3. С. 75–79.
7. Гроспич К.-Х., Эверс В., Домбровский Г. Новая установка грануляции шлака // Черные металлы. 2004, янв. С. 33–40.
8. Панфилов М.И. Металлургический завод без шлаковых отвалов. М.: Металлургия, 1978. 248 с.
9. Переработка шлаков и безотходная технология в металлургии / Панфилов М.И., Школьник Я.Ш., Орининский Н.В., Коломиец В.А. и др. М.: Металлургия, 1987. 238 с.

УДК 628.337: 628.339.081: 628.345

Чалкова Н.Л., Чалков Д.А.

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ЦИНКА ИЗ МОДЕЛЬНОЙ ВОДЫ СОРБЦИОННЫМИ И ГАЛЬВАНОКОАГУЛЯЦИОННЫМИ МЕТОДАМИ*

Востребованность тяжелых металлов на рынке предлагает руководству горных предприятий уделять большее внимание вопросам извлечения тяжелых металлов из сточных вод, для которых характерно преобладание цинка над остальными тяжелыми металлами (см. таблицу).

Современные методы и технологии очистки воды позволяют решить задачу извлечения цинка, 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 Лавриченко Е.Н., Прокопенко В.А., Перцов Н.В., Зубулис А.И., Прочаска П.М., Соложенкин П.М. [5]. Сорбционным извлечением цинка из модельных растворов занимались Годымчук А.Ю. и Юркевич Н.В., Домрачева В.А., Свистунова Я.К., Якушева Л.А., Куликов И.М. [1, 6–8].

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

Существует большой класс природных сорбентов–минералов и сорбентов техногенного происхождения, которые из-за недостаточной изученности не нашли широкого промышленного применения [2–4]. Между тем, высокие сорбционные свойства, дешевизна и широкая распространенность делают их экономически целесообразными 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 кальций-магниево-железные минералы, карбонаты и силикаты. Значительное их сродство к катионам тяжелых металлов позволяет рассматривать эти минералы в качестве потенциальных сорбентов-ионообменников. Изучены отходы горно-металлургической промышленности (доменный шлак) и минеральное сырье (известняк, доломит и магнезит) [1–4, 6–8].

* Работа выполнена при поддержке гранта РНП 2.1.2.6594.

Показатели качества подотвальных вод горных предприятий

Показатели	Сибайский филиал УГОК	УГОК	Бурибаевское РУ	Гайский ГОК
	Сибайское и Камаганское месторождение	Учалинское месторождение	Маканское месторождение	Гайское месторождение
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

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

Методики эксперимента

Эксперимент проводился на лабораторном гальванокоагуляторе ёмкостью 5 л с объёмом 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 модельной использовалась система Fe–C–ZnSO₄–H₂O (дистиллированная). Изучение кинетики проводили на высокой концентрации цинка в растворе 500 мг/л. Уменьшение концентрации не позволяет определить кинетические закономерности.

Эксперименты по сорбции цинка проводились в динамических и статических условиях. Методика проведения эксперимента в статических условиях: навеску сорбента крупностью – 0,25 мм, массой 2 г помещали в колбу с модельным раствором, объём раствора 100 мл. 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/л при перемешивании в течение 10–100 мин. Значение pH изменяли от 3 до 10, концентрацию ионов металлов – от 100 до 200 мг/л, 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 прове-

дении исследований определяли равновесную концентрацию ионов цинка, меди и железа в растворе. Определение сорбции металла из растворов проводили в статических и динамических условиях. Цинк в фильтрате определяли по стандартной методике.

Эксперимент по сорбции цинка проводился в динамических условиях с использованием стеновой сорбционной установки, диаметр колонки – 15 мм, высота 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 C, Fe и совместно C + Fe (рис. 1).

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

Результаты изучения кинетики извлечения цинка из модельного раствора представлены на рис. 2.

Уже через 60 с обработки в фильтрате обнаруживается только 5–10 мг/л цинка, т.е. эффек-

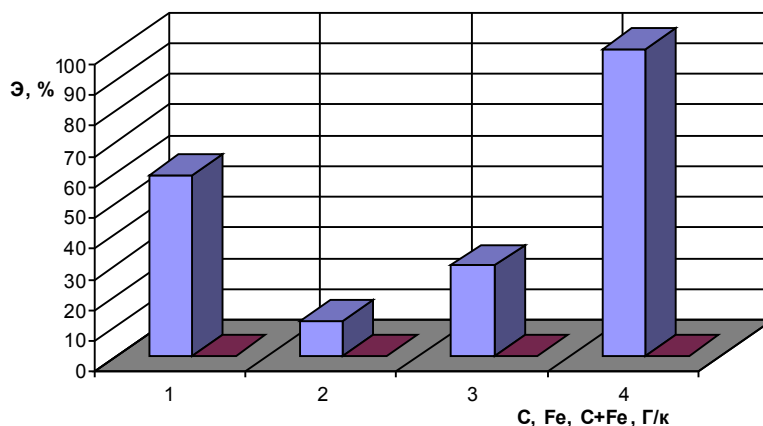


Рис. 1. Диаграмма эффективности извлечения цинка гальванокоагуляцией и сорбцией

тивность извлечения составляет 95–97%. Параллельно изучено изменение концентрации железа в жидкой фазе слива гальванокоагулятора.

Результаты представлены на **рис. 3**.

При времени обработки 30 с растворенное железо не успевает связаться в нерастворимую ферритную форму. Те же 30 с контакта раствора с гальванопарой приводят 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 является 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 с, pH среды практически не меняется и колеблется в пределах от 4,82 до 5,03. Увеличение времени контакта раствора с гальванопарой до 180 с приводит к росту значения pH среды до 5,73 и стабилизации его на этом уровне при дальнейшем увеличении времени.

Сорбционное извлечение цинка в статических условиях

Результаты изучения кинетики сорбции показали, что сорбционное равновесие в системе «минеральный сорбент – раствор цинкового купороса» достигается в течение 40 мин.

Из представленных на **рис. 4** графиков следует, что скорость сорбции цинка магnezитом и известняком выше, чем у доломита и доменного шлака, поэтому дальнейшие эксперименты проводили на 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.

Расчет велся тремя методами:

- методом наименьших квадратов на основании линеаризованной лэнгмюровской кривой;
- градиентным методом – критерий согласия – критерий Чебышева;

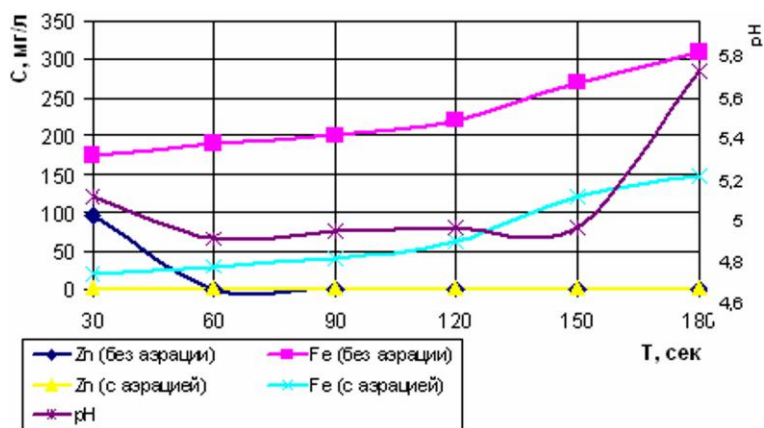


Рис. 2. Кинетика извлечения цинка из модельного раствора гальванокоагуляцией с предварительной аэрацией и без аэрации, изменение pH среды в фильтрате

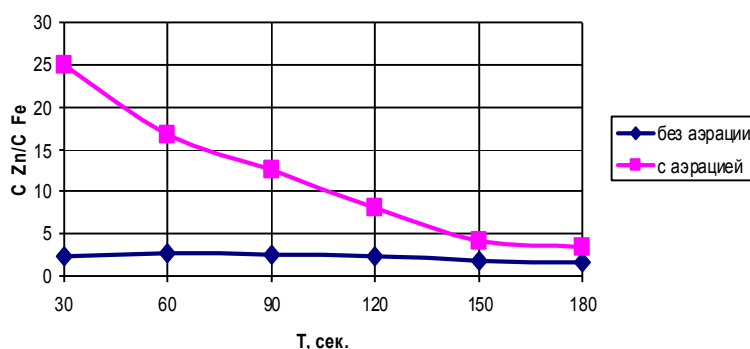


Рис. 3. Зависимость отношения C_{Zn}/C_{Fe} от времени контакта

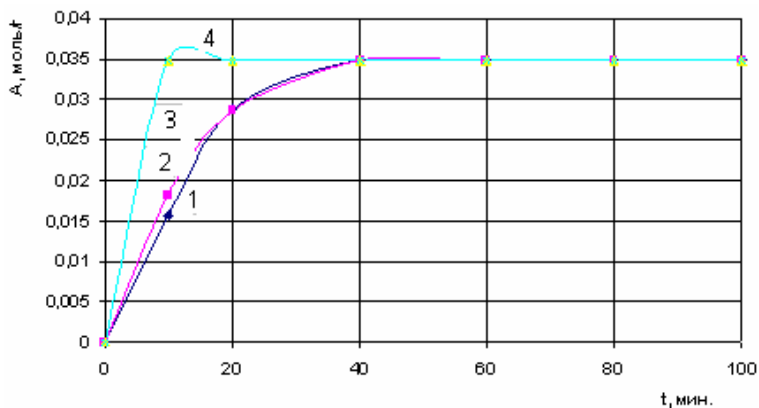


Рис. 4. Кинетика сорбции цинка: 1 – доломит; 2 – доменный шлак; 3 – известняк; 4 – магnezит

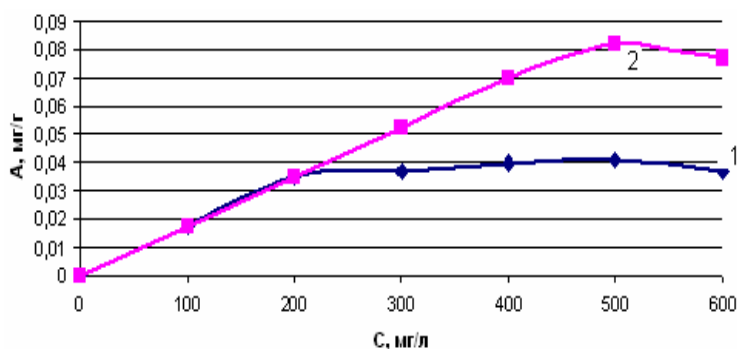


Рис. 5. Изотерма сорбции цинка с различными сорбентами: 1 – известняк; 2 – магнезит.

– 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 квад-

ратом $4,164E-03$; 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 ёмкость данного сорбента, и она составила $2,3$ мг/г.

Выводы

Проведенная работа показала, что извлечение цинка возможно как отходами горно-металлургической промышленности (доменный шлак), так и минеральным сырьем (известняк, доломит и магнезит). Для концентрированных растворов применяется метод гальванокоагуляции, при котором даже кратковременная обработка позволяет извлечь до 100% цинка. Из карбонатных минералов для извлечения цинка наряду с известняком может применяться магнезит.

Библиографический список

1. Домрачева В.А. Извлечение металлов из сточных вод и техногенных образований // ИГТУ. 2006. № 6. 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. С. 346.
3. Наумова Л.Б., Чащина 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. Использование доломита в очистке сточных вод / Казанцева Н.М., Ильина Л.А., Золотова Т.П., Никифоров А.Ю., Никифоров И.А. // 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. Комплексная переработка сырья – решение экологической проблемы / Домрачева В.А., Свистунова Я.К., Якушева Л.А., Куликов И.М. // Экологически чистые технологические процессы в решении проблем охраны окружающей среды: Тез. докл. междунар. конф.: Иркутск, 1996. Т. 2. Ч. 1. С. 114–115.