

Рис. 8. Содержание нефтепродуктов в пробе № 4 в зависимости от скорости вращения ротора и времени обработки с двумя РПА: 1 – 25000 об./мин.; 2 – 3000 об./мин; 3 – 3500 об./мин

Полученные результаты аналогичны предыдущим. Остаточное содержание масла в шламах порядка 0,20% достигается при промывке с использованием двух РПА через 180 с.

Для сокращения времени промывки шламов, со-

державших масло порядка 4%, необходимо в схему устанавливать четыре РПА.

После промывки в двух РПА в течение 240 с шлам направлялся в магнитный сепаратор и был получен концентрат с содержанием железа 64,53%.

Полученные результаты лабораторных исследований показали эффективность использования гидродинамической кавитации для интенсификации процесса механической промывки замасленных шламов донных отложений в отсутствие химических реагентов.

Список литературы

1. Витенько Т.Н., Гумницкий Я.М. Механизм активации действия гидромеханической кавитации на воду // Химия и технология воды. 2007. Т.29. №5. С. 422-432.
2. Черчинцев В.Д., Валеев В.Х., Сомова Ю.В. Исследование замасленных шламов донных отложений металлургического производства // Вестник МГТУ им. Г.И. Носова. 2011. № 2. С. 80-83.

Bibliography

1. Vitenko T.N., Gumnitsky J.M. Research mechanism of hydrodynamic cavitation activating actions on water // Chemistry and technology water. 2007. m. 29. №5. P. 422-432.
2. Chertintsv V.D., Valeev V. Kh., Somova U.V. Investigation of sludge greasy sediments of metal production // Vestnik of MSTU named after G.I. Nosov. 2011. № 2. P. 80-83.

УДК 669.743.27: 669.054.83

Мишурина О.А., Муллина Э.Р.

ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССА СЕЛЕКТИВНОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ МАРГАНЦА ИЗ ТЕХНОГЕННЫХ ВОД

Статья посвящена актуальному вопросу разработки ресурсосберегающей технологии переработки марганецсодержащих гидроминеральных ресурсов на основе химических способов выделения металлов из водных растворов, в частности марганца. Рассмотрены основные химические аспекты процесса селективного извлечения марганца из технических растворов.

Проанализировано влияние основных параметров электроокислительного и электрофлотационного процессов на эффективность извлечения марганца из технических растворов, а именно: плотности тока на электродах, времени проведения процесса, pH среды, ионного состава растворов, величины и знака заряда ξ -потенциала дисперсной фазы Mn (IV).

Ключевые слова: химические закономерности, марганец, селективное извлечение, параметры процесса.

The article is devoted to an urgent problem of the working out of saving resources technology of manganese containing hydro-mineral resources processing. View base chemical aspects of selective manganese reclaiming process out of technical a picture. In this article we have analyzed the influence of main parameters of electroflotation process to the efficiency extraction of manganese from the technical mortars, that is current density on the electrodes, the spending time of pH – medium process, ionic composition of mortars, size and sign of ξ -potential charge of manganese dispersed phase.

Keywords: chemicals conformities to law, manganese, of selective extraction, parameters process.

Накопленные и постоянно образующиеся на территории горных и металлургических предприятий техногенные водоемы по объемам и концентрациям тяжелых и цветных металлов можно классифицировать как техногенное гидроминеральное сырье. Переработка данного вида сырья позволит, с одной стороны, более полно использовать природные минеральные ресурсы и повысить рентабельность данных производств, а с другой – существенно улучшить экологическую ситуацию в регионах [1, 2]. Таким образом, извлечение ионов цветных металлов из техногенных вод горнопромышленных и металлургических комплексов в настоящее время является актуальной научно-технической задачей.

Целью работы являлось исследование процесса селективного извлечения Mn (II) из кислых техногенных вод ГОКов медно-колчеданных месторождений

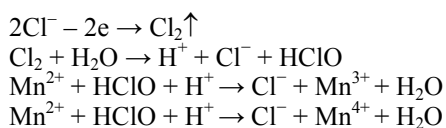
для разработки технологии их селективной переработки. Целесообразность комплексной переработки техногенных гидроресурсов с возможностью извлечения марганца в виде товарной продукции обусловлена тем, что после распада СССР основные источники марганцевого сырья остались за пределами России. В связи с этим, на сегодняшний день остро стоит вопрос о необходимости изыскания дополнительных альтернативных источников получения марганца, являющегося неотъемлемой составляющей при выплавке легированных сталей.

Для извлечения Mn (II) из водных растворов на практике применяются методы окислительного осаждения с последующим отделением образующейся дисперсной фазы от дисперсионной среды методами фильтрации или флотации. Для разделения металлосодержащих коллоидных растворов широко используют

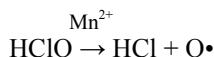
ся флотационные способы: пневматическая, напорная и электрофлотация. Наиболее перспективными в технологии водоочистки являются электрохимические методы, которые характеризуются максимальными показателями извлечения металлов из технических растворов [3, 4].

Исходя из количественного СГ анионного состава кислых рудничных вод (СГ до 690 мг/дм^3), для извлечения марганца предлагается сочетание двух процессов: осаждение ионов Mn^{2+} под действием окислителя – «активного хлора» в виде нерастворимых форм Mn^{3+} и Mn^{4+} и последующее извлечение скоагулированного осадка электрофлотационным способом [4].

В общем случае процесс окисления ионов Mn^{2+} «активным хлором» до соединений Mn^{+3} , Mn^{+4} протекает по схеме:



Анализ опыта использования «активного хлора» в качестве окислителя при окислении переходных металлов показал, что процесс окислительного осаждения Mn (II) происходит под действием атомарного кислорода, образующегося при восстановлении «активного хлора» ионами Mn^{2+} . Причем ионы Mn^{2+} в окислительной системе выступают не только как восстановители, но и как катализаторы процесса, что значительно ускоряет время протекания реакции [5]:



Для извлечения образующейся в процессе электрокоагуляции дисперсной фазы Mn (III, IV) из водных растворов использовали метод электрофлотации. Выбор электрофлотационного метода обусловлен отличительными особенностями извлекаемых катионов марганца, а именно: хрупкостью коллоидных хлопьев марганца, их способностью к передиспергированию при интенсивном перемешивании суспензии, необходимостью проведения флотации при низкой скорости газового потока. С этой точки зрения электрофлотационный процесс, отличающийся высокой степенью дисперсности выделяющихся пузырьков, отсутствием в аппаратах движущихся частей, а также возможностью плавного регулирования скорости изменения степени насыщения пульпы газовыми пузырьками, имеет явные преимущества по сравнению с другими флотационными методами извлечения металловосодержащих осадков. Кроме того, сочетание комбинации процессов осаждение-флотация позволяет достигать высоких показателей извлечения марганца из растворов в виде кондиционного сырья [3, 6].

Методики проведения эксперимента

Экспериментальные исследования проводили на бездиафрагменном двухкамерном электрофлотаторе, представленном на **рис. 1**.

Методика проведения эксперимента заключалась в следующем: исходный раствор, содержащий ионы Mn^{2+} и ионы Cl^- (600 мг/дм^3), из емкости 1 с помощью насоса 2 подается в нижнюю часть первой камеры 3а электрофлотатора 3. Далее образованный дисперсный раствор через перегородку 4 переливается во вторую камеру 3в электрофлотатора 3. Во второй камере под действием электрического тока на катодах выделяется H_2 , 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 скребком-транспортером 6 в направлении камеры пеносборника 7 с конусным днищем, расположенную в торце аппарата. По окончании процесса электрофлотации из патрубка 5 отбиралась проба для определения остаточного содержания марганца в растворе фотометрическим методом с использованием персульфата аммония.

В первой камере аппарата протекает процесс окисления ионов Mn^{2+} до нерастворимых форм Mn^{3+} и Mn^{4+} . Во второй камере протекает процесс электрофлотационного извлечения дисперсной фазы марганца из водных растворов.

В первой камере аппарата один электродный блок расположен в нижней части камеры и представляет собой 7 монополярно подключенных вертикальных электродов; соотношение анодов к катодам 1:2. Во второй камере аппарата четыре электродных блока расположены в нижней части камеры. В обеих камерах аппарата материал катода и анода одинаков: катоды – сталь ГОСТ 4986-90 толщиной 1 мм; аноды – листовая титан марки ВТ-1-0 толщиной 2 мм с покрытием оксида рутения толщиной 5 мкм. Электропитание каждой камеры флотатора осуществлялось автономно.

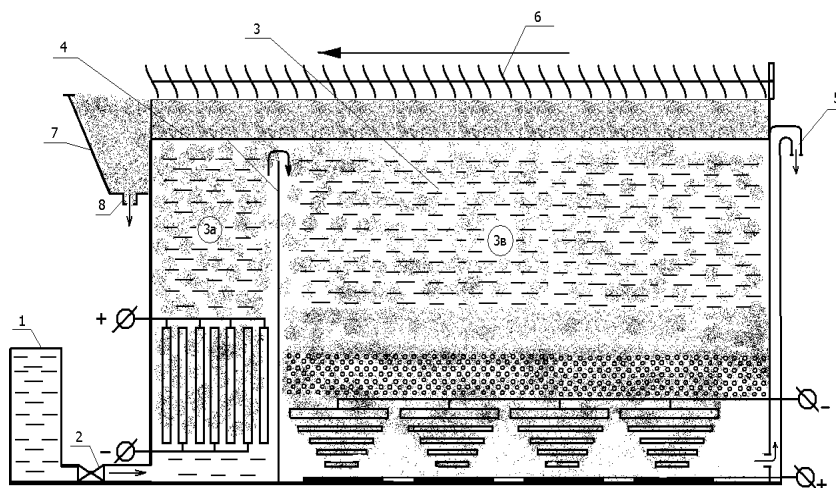


Рис. 1. Конструкция электрофлотатора: 1 – емкость для перерабатываемых растворов; 2 – насос; 3 – электрофлотатор; 3а, 3в – первая и вторая камеры аппарата; 4 – перегородка, разделяющая первую и вторую камеры; 5 – патрубок для стока отработанного раствора; 6 – скребок-транспортер; 7 – пеносборник; 8 – патрубок для удаления флотошлама

Для установления рациональных параметров процесса извлечения Mn (II) из кислых растворов методами окислительного осаждения и последующей электрофлотации были проведены комплексные исследования, в ходе которых установлено влияние на показатели извлечения Mn (II) таких параметров процесса, как: pH, анодная плотность тока, время электрообработки и фоновый ионный состав растворов. Исследования процесса электрокоагуляционно-осаждения ионов Mn^{2+} в виде дисперсной фазы Mn (III,IV) проводились в стационарном и в проточном режимах работы аппарата при плотности тока на анодах 100–500 А/м² и продолжительности электролиза 0,5–5 мин. Исследования процесса электрофлотационного извлечения дисперсной фазы Mn (III,IV) проводились в стационарном и в проточном режимах работы аппарата при плотности тока на катодах 60–120 А/м² и времени электролиза 4–14 мин.

Для растворов и извлекаемых технологических продуктов проводили химический анализ с использованием методик фотометрического определения – для катионов металлов и атомноадсорбционного определения – для получаемых по технологии продуктов. Фазовый состав образующихся осадков исследовали рентгенофазным методом с автоматической записью дифракционных максимумов на рентгеновском дифрактометре общего назначения с медным анодом ДРОН-1. Полученные данные обрабатывались с помощью программного обеспечения «Cristallographica Search-Match Example Template File».

Результаты экспериментов

При проведении исследований было установлено, что в первой камере электрофлотационного аппарата полное извлечение ионов Mn^{2+} в виде осадка в результате электрохимических реакций с участием «активного хлора» наблюдается в интервале pH системы от 4,5 до 8,5. Однако следует учесть, что при электролизе хлоридсодержащих растворов на аноде возможно образование несколько активных форм хлорсодержащих окислителей: Cl_2 , $HClO$, ClO^- , активность которых будет зависеть от pH растворов. Максимальная окислительная активность характерна для хлорноватистой кислоты ($HClO$), накопление которой наблюдается в диапазоне pH от 3,5 до 7,5, т.е. в слабокислой и нейтральной областях. Следовательно, исходя из интервала pH, при котором возможно образование дисперсной фазы Mn, а также учитывая окислительную активность хлорсодержащих соединений при разных значениях pH, процесс электрокоагуляции Mn (II) рекомендуется осуществлять в диапазоне pH 4,5–7,5.

Экспериментальные исследования оптимальных параметров работы электролизера при электрокоагуляционно-осаждении Mn (II) позволили установить, что процесс электрокоагуляции в диапазоне pH 4,5–7,5 более эффективно и экономически оправданно проводить в течение 1 мин при концентрации ионов Cl^- в растворе не менее 600 мг/дм³ и плотности тока на анодах 50–350 А/м² (в зависимости от исходной концентрации Mn (II) в растворе). При этом извлечение ионов Mn^{2+} в виде дисперсной фазы составит 99,9% [7].

Результаты исследований фазового состава продуктов электрокоагуляции в присутствии фоновых электролитов (ионов SO_4^{2-} и CO_3^{2-}) позволили установить, что основными фазами образующего осадка являются соединения типа $MnO(OH)$ и $MnO(OH)_2$ (86%), а также $Mn(OH)SO_4$, $Mn(OH)CO_3$, $Mn(OH)SO_4(H_2O)_2$ (14%).

Изменение заряда ξ -потенциала поверхности частиц дисперсной фазы марганца при разных значениях pH (табл. 1) указывает на то, что соединения $MnO(OH)$ и $MnO(OH)_2$ в водных растворах проявляют свойства амфотерных электролитов. Следовательно, в зависимости от pH среды раствора гидроксида Mn (III,IV) диссоциирует по-разному:

- в кислой среде – по типу основания:
 $MnO(OH)_2 + H^+ \rightarrow MnO(OH)^+ + H_2O$
 $MnO(OH) + H^+ \rightarrow MnO^+ + H_2O$,
- в щелочной среде – по типу кислоты:
 $MnO(OH)_2 + OH^- \rightarrow MnO(OH)_3^-$
 $MnO(OH) + OH^- \rightarrow MnO(OH)_2^-$.

Таблица 1

Изменение величины ξ -потенциала поверхности дисперсной фазы марганца при разных значениях pH

pH раствора	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0	11,0
Величина ξ -потенциала, мВ	+18	+14	+11	+3	-1	-12	-18

Оценка влияния pH на извлечение дисперсной фазы Mn (III, IV) показала, что максимальные показатели ϵ марганца наблюдаются в интервале pH 5,5–7,5, т.е. в диапазоне положительных значений ξ -потенциала поверхности частиц дисперсной фазы Mn (III, IV), что указывает на электростатический механизм формирования флотокомплекса «дисперсная фаза – пузырьки».

Полученные кинетические зависимости показали, что процесс электрофлотации на фоне анионов Cl^- и SO_4^{2-} протекает довольно интенсивно, кинетические кривые выходят на горизонтальные участки после 6 мин флотации растворов; максимальные показатели извлечения осадка (в зависимости от концентрации анионов Cl^- и SO_4^{2-}) варьируются в пределах 98,6–99,2%.

Присутствие ионов CO_3^{2-} оказывает негативное воздействие на процесс флотации дисперсной фазы марганца – с увеличением исходной концентрации ионов CO_3^{2-} от 0,5 до 2,0 г/дм³ эффективное время флотации возрастает до 14 мин, а извлечение марганца снижается с 90 до 68% (рис. 2).

При совместном присутствии хлорид-, сульфат- и карбонат-ионов наблюдается частичная нейтрализация негативного воздействия ионов CO_3^{2-} на процесс флотации – эффективное время флотации снижается до 10 мин, а извлечение марганца из растворов возрастает в диапазоне 96,4–98,9% (рис. 3). Нейтрализация негативного воздействия карбонат-ионов на процесс флотации связана с укрупнением флотируемых частиц марганца вследствие сжатия диффузионного слоя противоионов при введении в дисперсную систему ионов SO_4^{2-} и Cl^- .

По результатам экспериментальных исследований влияния на процесс флотации токовой нагрузки, подаваемой на электроды, установлено, что в растворах, содержащих ионы Cl^- , SO_4^{2-} и CO_3^{2-} , в диапазоне плотностей тока на катодах ($I_{\text{сх}}$) 80–100 $\text{A}/\text{м}^2$ после 10 мин проведения процесса электрофлотации наблюдается максимальное извлечение дисперсной фазы марганца – 98,9% (рис. 4).

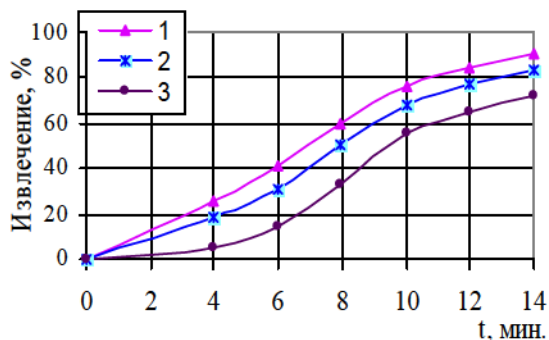


Рис. 2. Зависимости извлечения дисперсной фазы Mn от времени электрофлотации из растворов, содержащих ионы CO_3^{2-} :
1 – 0,5 г/дм³; 2 – 1,0 г/дм³; 3 – 2,0 г/дм³

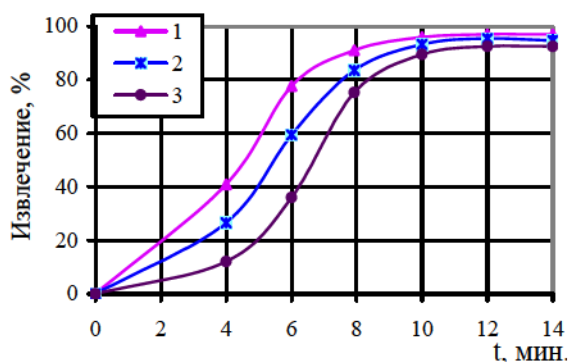


Рис. 3. Зависимости извлечения дисперсной фазы Mn от времени электрофлотации из растворов, содержащих ионы: SO_4^{2-} , Cl^- и CO_3^{2-} (1:1):
1 – 0,5 г/дм³; 2 – 1,0 г/дм³; 3 – 2,0 г/дм³

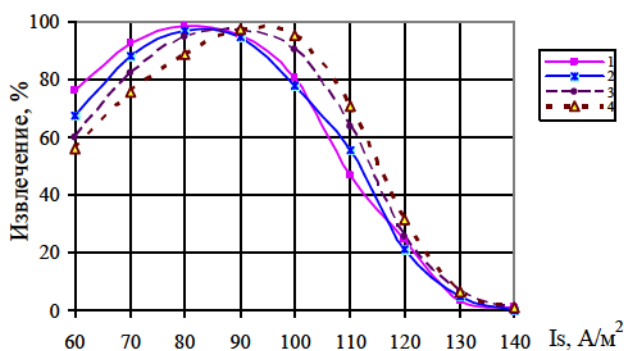


Рис. 4. Извлечение дисперсной фазы марганца при разных плотностях тока на электродах (катодах) из растворов: 1 – $C_{\text{исх}} \text{Mn}^{2+} = 50 \text{ мг/дм}^3$; 2 – $C_{\text{исх}} \text{Mn}^{2+} = 100 \text{ мг/дм}^3$; 3 – $C_{\text{исх}} \text{Mn}^{2+} = 150 \text{ мг/дм}^3$; 4 – $C_{\text{исх}} \text{Mn}^{2+} = 200 \text{ мг/дм}^3$

Таким образом, проведенные исследования позволяют утверждать, что процесс электрофлотационного извлечения дисперсной фазы $\text{MnO}(\text{OH})$ и $\text{MnO}(\text{OH})_2$ из растворов эффективно протекает при pH 5,5–7,5; времени флотации – 10 мин; плотности тока на катодах 80–100 $\text{A}/\text{м}^2$ [6].

Математическая обработка полученных результатов позволила получить математическую модель технологического процесса электрофлотационного извлечения марганца из техногенных растворов, в качестве факторов, от которых зависит процесс электрообработки марганецсодержащих техногенных вод, были приняты следующие: X_1 – исходная концентрация Mn^{2+} в стоках, мг/дм^3 ; X_2 – pH растворов; X_3 – время контакта, мин; X_4 – плотность тока на электродах, $\text{A}/\text{м}^2$.

Оценочным критерием являлось \hat{y} – извлечение Mn из растворов, % (табл. 2).

Таблица 2

Интервал варьирования и границы области исследования

Уровни	X_1	X_2	X_3	X_4
X_0	100	5,5	6	80
+ 1	120	6,5	8	100
Δ	20	1,0	2	20
- 1	80	4,5	6	60
+ 2	140	7,5	14	120
- 2	60	3,5	4	40

По полученным данным составлено уравнение регрессии относительно \hat{y} :

$$\hat{y} = 52,86 - 19,41x_1 - 2,33x_2 + 2,44x_3 + 3,70x_4 + 0,63x_1x_2 - 1,49x_1x_3 - 1,83x_1x_4 + 0,90x_2x_3 - 0,69x_2x_4 + 3,60x_3x_4 - 0,80x_1x_2x_3 + 2,26x_1x_2x_4 - 3,23x_1x_3x_4 + 2,86x_2x_3x_4 + 0,71x_1x_2x_3x_4.$$

Уравнения исследованы аналитически по критериям Стьюдента для уровня значимости $p = 0,05$. Адекватность уравнений проверялась по критериям Фишера. Из анализа уравнения регрессии следует, что при электрофлото-коагуляционной обработке марганецсодержащих технических растворов на показатели извлечения в большей степени влияют исходная концентрация Mn^{2+} , плотность тока на электродах, pH растворов и время электрообработки. Характер зависимостей \hat{y} от варьируемых факторов может объясняться механизмом и кинетическими закономерностями протекания процесса электрокоагуляции и электрофлотации. Результативный эффект определяется конкретными условиями. Оптимизация полученного уравнения регрессии показала что, увеличение концентрации ионов Mn^{2+} в обрабатываемых растворах приводит к смещению области совместной оптимальности в сторону больших значений плотности тока: на анодах – при электрокоагуляционной обработке и на катодах – при электрофлотационном процессе.

Выводы

Основные результаты выполненных исследований заключаются в следующем:

1. Выявлены закономерности протекания процесса окислительного осаждения ионов Mn^{2+} продуктами электролиза хлоридсодержащих растворов до нерастворимых форм Mn^{3+} и Mn^{4+} , позволившие установить эффективный способ извлечения $Mn(II)$ из водных растворов – электрокоагуляционный, с использованием нерастворимых электродов.

2. Определены рациональные параметры осуществления процесса электрокоагуляционного извлечения $Mn(II)$ из кислых техногенных вод ГОКов медноколчеданных месторождений.

3. По результатам рентгенофазного анализа установлен фазовый состав извлекаемой дисперсной фазы марганца – соединения типа $MnO(OH)_2$ и $MnO(OH)$ (86%), а также $Mn(OH)SO_4$, $Mn(OH)CO_3$, $Mn(OH)SO_4(H_2O)_2$ (14%).

4. Выявлены основные закономерности и определены технологические параметры протекания процесса электрофлотационного извлечения дисперсной фазы $Mn(III, IV)$ из кислых техногенных вод в условиях бездиафрагменного электролизера.

Список литературы

1. Домрачева В.А. Извлечение металлов из сточных вод и техногенных образований // ИГТУ. 2006. №6. С. 5-34.
2. Medyanik N.L., Mishurina O.A. Technology of Mn (II) extraction from acid mine waters of ore mining enterprises // Internationaler kongres fachmesse Euroeco. Hannover, 2009. P. 68-69.
3. Колесников В.А., Ильин В.И., Матвеева Е.В. Электрохимическая

технология очистки промышленных сточных вод // Наука – производству. 2004. № 7. С. 7.

4. Технология электрофлотационного извлечения марганца из техногенного гидроминерального сырья медноколчеданных месторождений Южного Урала / Чантурия В.А., Шадрунова И.В., Медяник Н.Л., Мишурина О.А. // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. 2010. № 3. С. 92-99.
5. Яковлев С.В., Краснобородко И.Г., Рогов В.М. Технология электрохимической очистки воды. Л.: Стройиздат. Ленингр. отд-ние, 1987. 312 с.
6. Мишурина О.А. Электрофлотационное извлечение марганца из гидро-техногенных ресурсов горных предприятий // Вестник МГТУ им. Г.И. Носова. 2009. № 3. С. 72-74.
7. Медяник Н.Л., Мишурина О.А. Комплексные исследования и технологические решения по извлечению марганца из гидротехногенных ресурсов ГОКов Южного Урала // Горный информационно-аналитический бюллетень. 2009. № 8. С. 198-203.

Bibliography

1. Domracheva V.A. «Extraction of metals from the sewage and man-caused formation». IG TU.
2. Medyanik N.L., Mishurina O.A. Technology of Mn (II) extraction from acid mine waters of ore mining enterprises // Internationaler kongres fachmesse Euro-eco. Hannover. 2009. p. 68-69.
3. Kolesnicov V.A.; Iljin V.I., Varaksin S.O.; Kapustin U.I.; Matveyeva E.V. «Electrochemical technology of refinement of the industrial sewage». Sci-ens – production. 2004. № 7. С. 7.
4. Shanturiya V. A., Chadrunova I. V., Medyanik N.L., Mishurina O.A. Technology электрофлотационного extraction of manganese from technogenic hydromineral raw materials медноколчеданных deposits of Southern Ural Mountains // Physicotechnical problems of working out of minerals. 2010. № 3. С. 92-99.
5. Yakovlev S.V.; Krasnoborodko I.G.; Rogov V.M. «Technology of electrochemical water-refinement». Sroyizdat; Leningrad department, 1987. 312 c.
6. Mishurina O.A. Elektroflotatsionnoe extraction of manganese from hydro-technogenic resources of the mountain enterprises / O.A. Mishurina // The bulletin of MGTU of G. I. Nosova. 2009. № 3. С. 72-74.
7. Medyanik N.L., Mishurina O.A. Complex researches and technological decisions on extraction of manganese from hydrotechnogenic resources ГОКов of Southern Ural Mountains // The mountain information-analytical bulletin. 2009. № 8. С. 198-203.