УДК 628.33:553.3:552.124.4

О.В.ЧЕРЕМИСИНА, *д-р техн. наук, профессор, ovcheremisina@yandex.ru*
Национальный минерально-сырьевой университет «Горный», Санкт-Петербург

O.V.CHEREMISINA, *PhD in eng. sc., professor, ovcheremisina@yandex.ru*
National Mineral Resources University (Mining University), Saint Petersburg

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ЗАЩИТЫ ГИДРОСФЕРЫ ОТ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ЗОНЕ ВЛИЯНИЯ ОБЪЕКТОВ ЦВЕТНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

Современное техническое и технологическое состояние промышленных предприятий цветной и черной металлургии, связанное с необходимостью очистки сточных вод и возвратом их в основное производство, требует разработки универсальных технологических схем очистки сточных вод. В статье представлен сорбционный способ очистки сточных вод от различных форм железа и целого ряда цветных металлов с использованием нового сорбционного материала на основе железомарганцевых конкреций.

***Ключевые слова*:** сточные воды металлургических предприятий, неорганические сорбенты, железомарганцевые конкреции, сорбция, ионный обмен.

ASPECT OF TECHNOLOGY PROTECTION OF HYDROSPHERE AGAINST IONS OF HEAVY METALS IN A ZONE OF INFLUENCE OF OBJECTS

The modern technical and technological condition of the industrial enterprises color and the ferrous metallurgy, connected with necessity of sewage treatment and their return to the basic manufacture, demands working out of universal technological schemes of sewage treatment. In article it is presented sorption a way of sewage treatment from various forms of iron and variety of nonferrous metals with use new sorption a material on a basis iron magnesia concretions.

***Key words*:** sewage of the metallurgical enterprises, inorganic sorbents, iron magnesia concretions, sorption, an ionic exchange.

Предприятия металлургической отрасли отличаются полным циклом переработки природного минерального сырья от добычи руды, включая последующую концентрацию полезных минералов, до выпуска металлов с последующей обработкой их и попутным производством различных солей, кислот, минеральных удобрений [1, 2]. Разнообразие перерабатываемого сырья, сложность и многостадийность производственных процессов обусловливают большой выход сточных вод, высокую степень их загрязненности тяжелыми металлами [3]. Даже на однотипных производствах, например, на медеплавильных заводах или на обогатительных фабриках, перерабатывающих медные руды, количество образующихся сточных вод на единицу выпускаемой продукции, номенклатура и концентрация загрязняющих примесей могут быть весьма различными. Это создает определенные затруднения в разработке схем очистки сточных вод и кондиционирования оборотных вод, строительстве и эксплуатации очистных сооружений.

На предприятиях, добывающих полиметаллические руды, сточные воды загрязнены медью, свинцом, цинком в недопустимых для сброса концентрациях; на никель-

кобальтовых рудниках – никелем, кобальтом, мышьяком; на вольфрамо-молибденовых и сурьмяно-ртутных – мышьяком, сурьмой, ртутью, молибденом, фтором, медью, свинцом, цинком, железом [3].

Большинство промышленных предприятий в крупных городах имеют установки локальной очистки воды, на которых полная очистка не достигается, а частично очищенная вода разбавляется и сбрасывается. Поступление металлов в гидросферу может характеризоваться разной интенсивностью, иметь сезонный характер и зависеть от различных факторов [4]. В сточных водах чаще всего присутствуют медь, никель, хром, кадмий и кобальт. Бывают сточные воды с высоким содержанием свинца. Во всех типах сточных вод, независимо от их происхождения, присутствуют железо и марганец, поэтому технология очистки воды от тяжелых металлов должна обладать групповым действием.

Биологическую очистку как технологию очистки воды от черных и цветных металлов можно исключить из рассмотрения. Реально возможным и ведущим к предотвращению поступления металлов в гидросферу со сточными водами является только совершенствование методов локальной химической очистки воды. Осуществление очистки сточных вод с регенерацией основной массы ценных компонентов и возвратом их в основное производство дает несомненный экономический эффект, но реальное внедрение не всегда возможно по техническим и технологическим причинам [5].

В зависимости от состава неорганических примесей и их концентрации в сточных водах применяют различные методы очистки: реагентные, термические, ионообменные, электрохимические, ультрафильтрационные, обратный осмос и т.д.

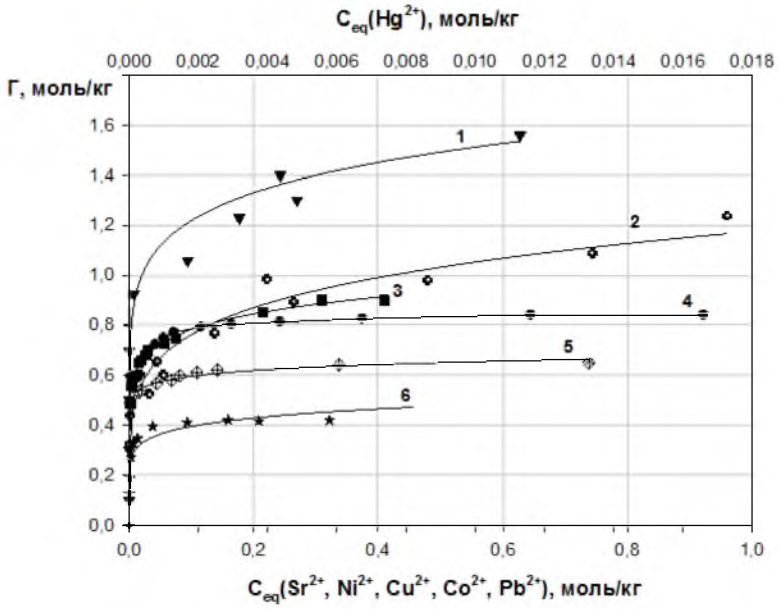
Очистка сточных вод методом ионного обмена в последнее время получает все большее распространение, так как этот метод позволяет утилизировать ценные примеси, очищать воду до предельно допустимых концентраций и обеспечивает возможность использования очищенных сточных вод в производственных процессах или в системах оборотного водоснабжения [3].

Для очистки сточных вод применяют искусственные и природные минеральные и органические катиониты. Применение неорганических сорбентов для очистки сточных вод цветной металлургии весьма перспективно, главным образом из-за дешевизны используемых сорбентов. Подчас предприятиями используются подручные природные сорбенты: глины, пески, силикагели, цеолиты, которые добывают в непосредственной близости от места потребления. Соответственно подбор высокоэффективных и недорогих сорбентов является основополагающим фактором использования сорбционной технологии.

Использование железомарганцевых конкреций (ЖМК) Балтийского моря в качестве дешевого, легкодоступного и высокоэффективного сорбента позволило бы предприятиям РФ повысить эффективность производства за счет рециклинга сточных вод.

ЖМК являются основной фракцией железомарганцевых образований мирового океана [6], которые представляют собой океанические донные минеральные ассоциации гидроксидов железа и марганца, образовавшиеся в ходе седиментационных и диагенетических процессов на границе раздела вода – коренные породы. В настоящее время ЖМК используются в металлургии в качестве минерального сырья для получения ряда металлов: никеля, кобальта, меди, железа, марганца, однако в силу высокой сорбционной способности к целому ряду металлов ЖМК можно использовать в качестве неорганических сорбентов для очистки сточных вод различного солевого состава.

Исследованию взаимодействия ЖМК с многосолевыми водными растворами посвящены работы [7-9]. Авторы установили высокую сорбционную способность конкреций к железу и целому ряду цветных металлов и показали, что химический состав железомарганцевых образований практически не влияет на процесс сорбции ионов цветных металлов. Константа ионообменного равновесия определяет избирательность минерала по отношению к ионам, участвующим в обменной реакции. Изучение кинетики ионообменных реакций показывает, что лимитирующей стадией является диффузия



Изотермы сорбции катионов Sr^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+}, Pb^{2+}, Hg^{2+} на поверхности ЖМК
1 – Cu^{2+}; 2 – Ni^{2+}; 3 – Pb^{2+}; 4 – Hg^{2+}; 5 – Co^{2+}; 6 – Sr^{2+}; Γ – величина сорбции ионов, моль/кг; C_{eq} – равновесная концентрация ионов, моль/кг

Лиотропный ряд катионов

Показатель	Na^+	Sr^{2+}	Hg^{2+}	Pb^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}
ΔG^0_{298}, кДж·моль$^{-1}$	–	–1,59±0,12	–1,7±0,24	–3,7±0,26	–3,8±0,32	–5,19±0,48	–9,3±0,48
Γ_∞, моль/кг	–	0,490	0,895	0,866	0,667	1,05	1,43
$(z/r_{sorb})\cdot 10^3$, пм$^{-1}$	5,46	9,2	12,5	12,3	10,8	13,4	15,7
r_{sorb}, пм	183	217	160	163	186	149	127
α	0	0,49	0,73	0,72	0,59	0,72	0,81

обменных ионов в кристаллической решетке минералов. С ростом температуры значительно возрастают скорости обмена ионов между кристаллической и жидкими фазами. Высокие скорости обмена и низкие энергии активации реакций являются одними из основных характеристик ионного обмена.

Конкреции концентрируют металлы за сравнительно короткое время и с достаточно высокими скоростями. Концентрирование металлов сопровождается вытеснением из конкреций щелочных (натрий и калий) и щелочно-земельных (кальций и магний) металлов. Наибольшей подвижностью обладают катионы натрия и кальция, которые извлекаются в раствор практически полностью.

По экспериментальным данным сорбционного поглощения катионов металлов конкрециями по времени можно констатировать, что по сорбционному поведению изученные металлы можно разделить на две группы (см. рисунок). К первой группе относятся катионы щелочных металлов, характеризующиеся полной обратимостью и эквивалентностью обмена между собой на конкрециях. Вторую группу составляют катионы цветных металлов, для которых наблюдается отсутствие обратимости обмена и сохранение эквивалентности обмена.

На основании полученных значений энергии Гиббса ионного обмена и ионных потенциалов обменивающихся катионов металлов представлен ряд вытеснительной способности катионов (см. таблицу). В качестве основного критерия сорбционной способности катионов при составлении лиотропного ряда принято понижение энергии Гиббса ионного обмена.

Проведенные исследования ионного обмена на поверхности ЖМК позволили вычислить характеристики ионного обмена и сорбируемых ионов, на основании кото-

рых можно рассчитывать технологические показатели процесса очистки сточных вод и сделать вывод о сорбционной универсальности железомарганцевых конкреций к целому ряду тяжелых металлов. Размол и грануляция ЖМК с бентонитовыми глинами увеличивает емкость конкреций в 2-3 раза и повышает прочностные характеристики материала до требований ГОСТов. Преимуществами данного сорбента являются низкая насыпная масса, высокие пористость и удельная поверхность.

Проведены испытания неорганического материала на основе ЖМК по сорбционной очистке сточных вод от различных форм железа на опытно-промышленной сорбционной установке Киришского филиала научно-производственного предприятия ЗАО НПП «Биотехпрогресс». Проведенные испытания показали хорошую эффективность обесцвечивания, очистки воды от железа и взвешенных веществ на полученной опытной партии фильтрующего материала в диапазоне 90-95 %. Полученный сорбционный материал на основе ЖМК позволит заменить импортные сорбенты, так как по емкости превосходит мировые аналоги при меньшей стоимости. В качестве сорбционного материала целесообразно использовать мелкую фракцию конкреций с размером гранул 1-3 мм, которая представляет меньшую ценность для металлургии.

Концентрирование цветных и черных металлов (железа) путем сорбции на ЖМК предполагает последующее извлечение на стадии вскрытия конкреций или десорбции. Переработка ЖМК может быть проведена по технологии выщелачивания полезных компонентов сернистым ангидридом в водных растворах и в растворах серной кислоты или пирометаллургическим способом на металлургических предприятиях по технологии, предусматривающей извлечение цветных и черных металлов: меди, кобальта, никеля, марганца и железа.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Вахлер Б.Л.* Водоснабжение и водоотведение на металлургических предприятиях. М., 1977. 320 с.

2. *Димитриев М.П.* Санитарно-химический анализ загрязняющих веществ в окружающей среде / М.П.Димитриев, Н.И.Казнина, И.А.Пигина. М., 1989. 368 с.

3. *Миловановa А.В.* Очистка сточных вод предприятий цветной металлургии. М., 1971. 382 с.

4. *Романчук А.И.* Возможности комплексного использования железомарганцевых образований (ЖМО) Мирового океана / А.И.Романчук, В.В.Задорной, В.П. Ивановская // Руды и металлы. 1996. № 6. С.70-74.

5. *Саев Ю.Е.* Геохимия окружающей среды / Ю.Е.Саев, Б.А.Ревич, Е.П.Янин. М., 1990. 335 с.

6. Химия промышленных сточных вод / Под. ред. А.А.Рубина. М., 1983. 360 с.

7. *Чиркст Д.Э.*, Сорбция железа (2+) железомарганцевыми конкрециями / Д.Э.Чиркст, О.В.Черемисина, М.И.Иванов // Журнал прикладной химии. 2005. Т.78. № 4. С.599-605.

8. *Чиркст Д.Э.* Изотерма обмена катионов никеля и натрия на ЖМК / Д.Э.Чиркст, О.В.Черемисина, М.В.Иванов, А.А.Чистяков // Журнал прикладной химии. 2006. Т. 79. № 7. С. 1101-1105.

9. *Чиркст Д.Э.* Изотерма обмена катионов натрия и меди на железомарганцевых конкрециях / Д.Э.Чиркст, О.В.Черемисина, М.В.Иванов, А.А.Чистяков, И.Т.Жадовский // Журнал прикладной химии. 2009. Т.82. № 2. С.238-242.

REFERENCES

1. *Vahler B.L.* Water supply and water removal at the metallurgical enterprises. Moscow. 1977. 320 p.

2. *Dimitriev M.P.* Sanitarno the chemical analysis of polluting substances to environment / M.P.Dimitriev, N.I.Kaznina, I.A.Pigina. Moscow, 1989. 368 p.

3. *Milovanova A.V.* Sewage treatment of the nonferrous metallurgy enterprises. Moscow, 1971. 382 p.

4. *Romanchuk A.I.* Possibilit of complex use iron magnesia formations (IMF) world ocean / A.I.Romanchuk, V.V.Zadornoj, V.P.Ivanovsky//Ores and metals. 1996. N 6. P.70-74.

5. *Saev J.E.* Geochemistry of environment / J.E.Saev, B.A.Revich, E.P.Yanin. Moscow. 1990. 335 p.

6. Chemistry's ruby of industrial sewage / Ed. A.A.Rubin. Moscow, 1983. 360 p.

7. *Chirkst D.E.*, *Cheremisina O.V.*, *Ivanov M.I.* Sorption gland (2+) iron magnesia concretions // Journal of Applied Chemistry. 2005. Vol.78. N 4. P.599-605.

8. *Chirkst D.E.* Isotherm of an exchange of cations of nickel and sodium on Iron magnesia concretions / D.E.Chirkst, O.V.Cheremisina, M.V.Ivanov, A.A.Chistjakov // Journal of Applied Chemistry. 2006. Vol.79. N 7. P.1101-1105.

9. *Chirkst D.E.* Isotherm of an exchange of cations of sodium and copper on Iron magnesia concretions / D.E.Chirkst, O.V.Cheremisina, M.V.Ivanov, A.A.Chistjakov, I.T.Zhadovsky // Journal of Applied Chemistry. 2009. Vol.82. N 2. P.238-242.