

ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИИ КАТИОНОВ Fe^{2+} НА ЖЕЛЕЗОМАРГАНЦЕВЫХ КОНКРЕЦИЯХ

Работа посвящена одной из важных проблем многих металлургических производств: очистке сточных вод от тяжелых металлов, в частности, от стоков, содержащих в себе растворимые формы железа. Наиболее часто для этой цели используют различные импортные дорогостоящие сорбенты с ионообменной функцией.

Целью настоящей работы было сопоставление сорбционных характеристик уже известных и применяемых в процессах фильтрации неорганических сорбентов и нового минерального сырья – железомарганцевых конкреций. Результаты эксперимента показали, что сорбционная способность конкреций может быть сопоставима с таковой у дробленых концентратов пиролюзита. Таким образом, можно рекомендовать железомарганцевые конкреции к использованию вместо уже известных и применяемых в процессах фильтрации неорганических сорбентов для очистки воды от железа (2^{+}).

The given operation is devoted to one of the important problems of many metallurgical productions: clearing of sewage of heavy metals, particularly, from an outlet (drains) containing in the miscible shapes of iron. Most frequently for this purpose are used different import cost intensive sorbents with ion-exchange function.

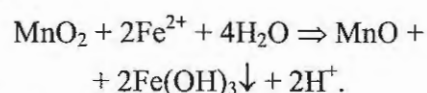
The purpose of the present operation is comparison of sorption performances already of inorganic sorbents, known and used in straining actions, and new mineral raw materials – ferromanganese concretions. The results of experiment have shown, that the sorption ability concretions can be comparable to those at crushed of concentrates of pyrolusite. Thus, it is possible to recommend ferromanganese concretions to use instead of inorganic sorbents, already known and used in straining actions, for clearing water of iron (2^{+}).

Одной из важных проблем является очистка воды от тяжелых металлов (в частности, от различных форм железа). Стоки металлургических предприятий, природные артезианские воды содержат железо (2^{+}), которое переходит в форму нерастворимого гидроксида только при $\text{pH} > 8$.

Существующие методы очистки основаны на окислении Fe^{2+} с осаждением гидроксида $\text{Fe} (3^{+})$ [2, 3]. Для окисления используют различные химические реагенты (например, хлорную известь), озонирование, а также фильтрацию через пиролюзитсодержащие сорбенты. Последний метод является наиболее перспективным.

В последнее время для очистки воды от железа используют импортные наполнители насыпных фильтров стоимостью около 3 у.е.

за 1 кг. Действие сорбента основано на реакции



Нами изучена возможность замены дорогих импортных материалов более дешевыми отечественными. Одним из них являются железомарганцевые конкреции (ЖМК) Финского залива. Конкреции на рассматриваемом участке представлены сферическими образованиями размером от 1-2 до 30 мм (преобладающий диаметр 1-16 мм). Содержание конкреций в конкрециеносном слое 60-80 %. Содержание MnO_2 в ЖМК составляет около 20 %. Ранее изучена сорбция катионов цветных металлов на ЖМК [6], но сорбцию Fe^{2+} на ЖМК еще не рассматривали.

Динамическую емкость сорбента (см. таблицу) определяли пропусканием раствора соли Мора через колонку с сорбентом диаметром 16 мм и высотой слоя 300 мм, объем сорбента в колонке 60 мл [1]. В опыте исследовали три образца ЖМК фракции 1,6-2,6 мм, один из которых, ЖМК-3, был промыт 2 л 0,01 М раствора щавелевой кислоты. Для сравнения исследовали сорбенты китайского (Акв К) и европейского (Акв Е) производства, содержащие 78-80 % MnO_2 . Все сорбенты были промыты 5 л дистиллированной воды. Железо (3+) определяли фотометрическим методом в виде комплекса с сульфосалициловой кислотой в кислой среде по поглощению излучения с длиной волны 536-540 нм. Общее содержание железа определяли по поглощению при длине волны 420 нм комплекса с сульфосалициловой кислотой в аммиачной среде. Железо (2+) определяли по разности общего содержания железа и железа (3+) [1, 2]. Лабораторная установка представлена на рисунке.

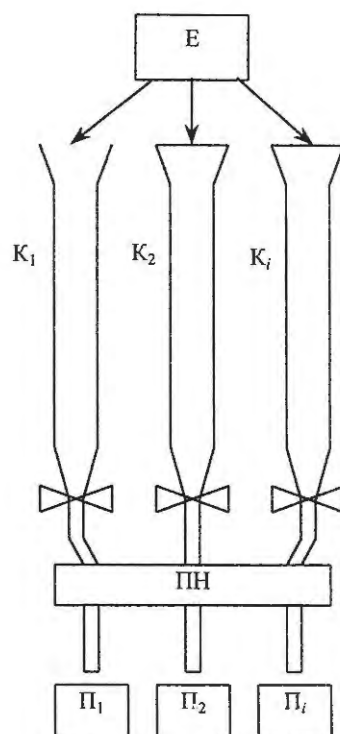
Динамическая емкость исследуемых материалов

Сорбент	E_d	
	экв/л	экв/кг
Акв Е	0,13	0,116
Акв К	0,498	0,742
ЖМК-1	0,888	2,538
ЖМК-2	0,745	1,268
ЖМК-3	0,845	2,414

Определяли динамическую емкость E_d до проскока 0,1 мг/л (ПДК для рыбохозяйственных водоемов) и 0,3 мг/л (ПДК для хозяйственно-питьевого водопользования).

Результаты эксперимента показали, что у ЖМК E_d значительно выше, чем у импортных наполнителей. Особенно высокой оказалась массовая емкость конкреций вследствие большой пористости и низкой насыпной массы.

Для объяснения большой емкости ЖМК измерили удельную поверхность исследуемых сорбентов. Удельную поверхность минералов определяли по сорбции метиленового голубого (МГ) из раствора в статическом режиме [2]. Оптическую плотность исследуемого и исходного рас-



Лабораторная установка для адсорбционной и ионообменной обработки сточных вод
Е – емкость с исходной сточной водой;
 $K_1 \dots K_i$ – колонки с адсорбентом или ионообменником; ПН – перистальтический многоканальный насос; $\Pi_1 \dots \Pi_i$ – обработанные пробы воды для анализа

творов МГ измеряли на спектрофотометре СФ-46 при длине волны 665 нм. Значение емкости рассчитывали по разности концентраций исходного и равновесного растворов МГ. По значению емкости обмена изученных минералов была рассчитана удельная поверхность. Установлено, что удельная поверхность ЖМК (43,81 $\text{м}^2/\text{г}$) значительно выше, чем у сорбента «Аквандикс» (1,92 $\text{м}^2/\text{г}$). Это объясняет более высокую окислительную способность ЖМК при в 3-5 раз меньшем содержании MnO_2 .

Выводы

Использование конкреций в качестве сорбентов может быть перспективно. Преимущества: готовые гранулы округлой формы с подходящим дисперсным составом, высокие пористость и удельная поверхность, экологически чистый материал. В качестве фильтрующего материала целесообразно использовать мелкую фракцию кон-

креций с размером гранул 1-3 мм, которая представляет меньшую ценность для металлургии.

Технология добычи ЖМК разработана в Горном институте проф. В.Б.Добрецовым [4]. Месторождение расположено на малых глубинах (до 30 м), и намыв конкрециеносной породы может быть произведен с помощью земснаряда типа «Ленинградский». В ходе опытных работ добыто около 2000 т ЖМК. Утилизация отработанных конкреций может быть произведена на металлургических предприятиях по технологии, разработанной д.т.н. Н.М.Теляковым [5].

Работа выполнена в рамках НТП Минобразования РФ «Экология и рациональное природопользование».

Научный руководитель д.т.н. проф. *Д.Э.Чиркст*

ЛИТЕРАТУРА

1. *Алексеевский Е.В.* Количественный анализ / Е.В.Алексеевский, Р.К.Гольц, А.П.Мусакин. Л.: ГХИ, 1955. 631 с.
2. *Лурье Ю.Ю.* Аналитическая химия промышленных сточных вод. М.: Химия, 1984. 446 с.
3. *Лурье Ю.Ю.* Унифицированные методы анализа вод. М.: Химия, 1971. 375 с.
4. Разработка и комплексное использование материалов залежей железомарганцевых конкреций Финского залива / В.Б.Добрецов, Д.Э.Чиркст, А.А.Кулешов, А.Н.Глазов // Горный журнал, 2002. № 8. С. 63-65.
5. *Теляков Н.М.* Теория и практика извлечения благородных металлов при комплексной переработке руд с применением агрегационного и сульфатизирующего обжигов / Санкт-Петербургский горный ин-т. СПб, 2000. 60 с.
6. *Челищев Н.Ф.* Сорбционные свойства океанических железомарганцевых конкреций и корок / Н.Ф.Челищев, Н.К.Грибанова, Г.В.Новиков. М.:Недра, 1992. 317 с.