

УДК 676.014:676.017

К ВОПРОСУ ВЛИЯНИЯ ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ ФОНОВЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА КИНЕТИКУ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОЛОТАЦИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ГИДРОФИЛЬНЫХ ОСАДКОВ МЕТАЛЛОВ

Мишурина О.А., Муллина Э.Р., Ершова О.В.

ФГБОУ ВПО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова»,
Магнитогорск, e-mail: moa_1973@mail.ru

В ходе проведенных исследований установлено, что процесс электрофлотации позволяет эффективно, без использования дополнительных реагентов извлекать гидрофильные осадки марганца (III, IV) из водных растворов. Полученные результаты исследований позволили установить закономерности влияния pH на процесс электрофлотации гидрофильных осадков марганца – $MnO(OH)$ и $MnO(OH)_2$ как из однокомпонентных, так и из поликомпонентных растворов. Представлены кинетические зависимости процесса извлечения гидрофильных осадков марганца из водных систем при разных значениях плотности тока на электродах. Определены оптимальные параметры осуществления процесса электрофлотационного извлечения дисперсной фазы ($Mn(OH)_3$ и $Mn(OH)_4$) из растворов, характеризующихся высокой концентрацией ионов SO_4^{2-} и CO_3^{2-} . Дана оценка влияния химической природы фонового электролита на показатели извлечения марганца. Проанализировано влияние исходной концентрации марганца на эффективность протекания электрофлотационного процесса. Установлено, что, изменяя значения pH системы и плотности тока на электродах, можно полностью управлять процессом электрофлотационного извлечения гидрофильных осадков Mn^{3+} и Mn^{4+} из поликомпонентных растворов.

Ключевые слова: сточные воды, электрохимические технологии, извлечение металлов, гидроксиды металлов, фоновые электролиты

TO THE QUESTION OF THE INFLUENCE OF THE CHEMICAL NATURE OF BACKGROUND ELECTROLYTES ON THE KINETICS OF ELECTRO-FLOTATION PROCESS EXTRACTION HYDROPHILIC PRECIPITATION OF METALS

Mishurina O.A., Mullina E.R., Ershova O.V.

FGBOU VPO «Nosov Magnitogorsk State Technical University», Magnitogorsk,
e-mail: moa_1973@mail.ru

The study found that electro-fotation process can effectively, without the use of additional reagents to extract hydrophilic precipitation of manganese (III, IV) from aqueous solutions. The results obtained allowed to establish the regularities of the influence of pH on the electro-fotation process hydrophilic precipitation of manganese – IGO(HE) and IGOs(Oh)2 from both single-component and multicomponent solutions. The kinetic dependence of extraction of hydrophilic precipitation of manganese from aqueous systems with different values of the current density on the electrodes. The optimum parameters of the process of electro-fotation extraction of the dispersed phase ($Mn(OH)_3$ and $Mn(OH)_4$) from solutions with high concentration of ions SO_4^{2-} and CO_3^{2-} . The estimation of influence of the chemical nature of the supporting electrolyte on the rate of extraction of manganese. Analyzed the influence of the initial concentration of manganese on the efficiency of the flow of electro-fotation process is Established that changing the pH of the system and the current density on the electrodes, it is possible to fully manage the process of electro-fotation extraction of hydrophilic precipitation of manganese Mn^{3+} and Mn^{4+} from multicomponent solutions.

Keywords: effluents, electrochemical technologies, extraction of metals, fallouts of metals, background electrolytes

В настоящее время наиболее перспективным вариантом эффективного извлечения из стоков гидрофильных металлосодержащих осадков является электрофлотационный метод, сущность которого основана на всплытии частиц дисперсной фазы, за счет образующихся в процессе электролиза пузырьков газа: водорода и кислорода [47, 69]. Образующиеся электролизные пузырьки газов при всплытии сталкиваются с частицами дисперсной фазы и за счет действия молекулярных и электростатических сил транспортируют их на поверхность раствора частицы взвешенных веществ.

Эффективность использования электрофлотационного метода обусловлена отли-

чительными особенностями извлекаемых коллоидных взвесей гидроксидов металлов, а именно их хрупкостью и способностью к передиспергированию при интенсивном перемешивании суспензии. С этой точки зрения, процесс электрофлотации, отличающийся высокой степенью дисперсности выделяющихся пузырьков, отсутствием в аппаратах движущихся частей, возможностью плавного регулирования скорости изменения степени насыщения пульпы газовыми пузырьками, а также наличием у них поверхностного электростатического заряда, что является определяющим при безреагентном извлечении гидрофильных осадков, в сравнении с другими флотационными методами извлечения металлосодержащих

осадков, имеет явные преимущества. При этом наличие электролитов в обрабатываемых растворах обеспечивает необходимую электропроводность воды, и делает процесс электрофлотации экономически целесообразным. Кроме того, существует возможность корректировать эффективность извлечения металлов из растворов, в зависимости от исходного состава обрабатываемой воды, за счет варьирования основными параметрами электрофлотационного процесса, без изменения технологической схемы и конструктивного оформления процесса [16, 30].

Эффективность электрофлотационного процесса, в ходе которого осуществляется электрохимическое генерирование флотирующих газов, определяется величиной накладываемой на систему токовой нагрузки. Данный технологический параметр определяет электрохимические процессы, протекающие в системе, а также технические характеристики оборудования, разработанного для реализации электрофлотационного метода [2, 3].

Величина токовой нагрузки зависит от вида обрабатываемого стока, природы флотируемого соединения, его концентрации, солесодержания раствора, геометрии и материала электродов и является важным способом регулирования объема выделяющихся газов и размера микропузырьков, что является решающим фактором при формировании флотокомплексов «пузырёк – дисперсная фаза» и последующей транспортировки флотокомплекса на границу раздела «вода – воздух» [1, 7, 8].

В работе были проведены исследования кинетики процесса безреагентного электрофлотационного извлечения гидрофильных осадков марганца ($Mn(OH)_3$ и $Mn(OH)_4$) из водных систем с различным фоновым составом электролитов.

Полученные результаты исследований показали, что в однокомпонентных матричных растворах после десяти минут проведения процесса флотации в исследуемых растворах максимальное извлечение марганца (в зависимости от исходной концентрации) наблюдается в диапазоне I_{s_k} от 80 до 100 A/m^2 . При этом отмечено, что величина рабочего значения плотности тока зависит от исходной концентрации дисперсной фазы марганца в растворе, – чем выше концентрация, тем больше количество образующихся хлопьев и их размеры, что в итоге приводит к необходимости увеличения плотности тока на электродах [55, 57, 69, 75].

Отмечено, что увеличение плотности тока на электродах свыше 100 A/m^2 приводит к турбулизации потока, что негативно

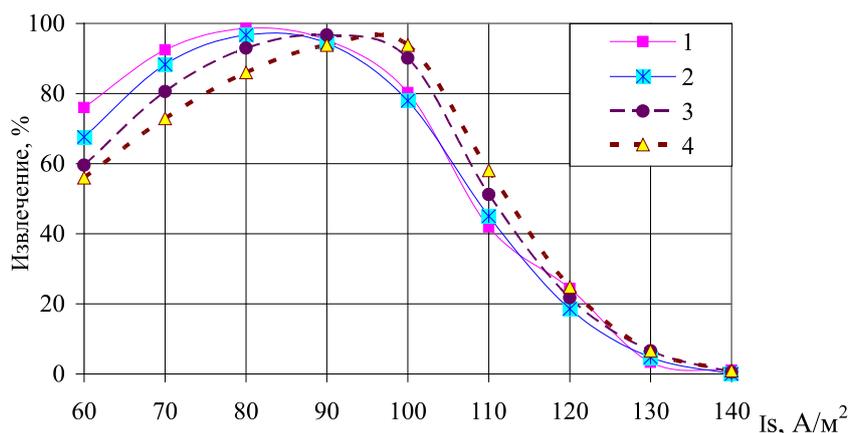
сказывается на процессе электрофлотации и, как следствие, на показателях извлечения дисперсной фазы. Негативное воздействие в данном случае может быть связано с коалесценцией пузырьков, сопровождающейся значительным уменьшением полезной поверхности газовой фазы в гетерогенной системе, и снижением вероятности образования флотокомплексов – из-за понижения доли пузырьков, принимающих участие в элементарном акте флотации. Кроме того, подобные крупные пузырьки, обладая более высокой кинетической энергией, при столкновении с уже образованным флотокомплексом, не закрепляются на его поверхности, а разбивают его [1, 6, 7]. Снижение рабочей плотности тока ниже 80 A/m^2 приводит к задержке процесса флотации вследствие недостаточного газонасыщения системы. В результате чего значительно увеличивается время протекания процесса флотации и снижаются показатели извлечения дисперсной фазы.

Кинетические зависимости, полученные в результате проведения процесса электрофлотации гидроксидов марганца на фоне анионов Cl^- и SO_4^{2-} , показали что процесс протекает довольно интенсивно, максимальные показатели извлечения дисперсной фазы из раствора в оптимальном диапазоне I_{s_k} составляют 98,2–99,3 %, в зависимости от исходной концентрации марганца в системе.

При протекании электрофлотационного процесса на фоне карбонатсодержащих растворов в оптимальном диапазоне токовой нагрузки показатели извлечения марганца варьируются в интервале от 68,0 % до 76,1 %. Снижение показателей извлечения дисперсной фазы, как и в случае кинетики протекания электрофлотации, может объясняться процессами гидролиза, происходящими в растворах, содержащих карбонат-ионы [5, 9].

Кинетические зависимости извлечения гидроксидов марганца ($Mn(OH)_3$ и $Mn(OH)_4$) из поликомпонентных растворов, одновременно содержащих хлорид-, сульфат- и карбонат-ионы с исходной концентрацией 0,6; 0,5 и 2 $г/дм^3$, представлены на рисунке.

Анализ представленных результатов позволяет заключить, что при электрофлотационном извлечении из растворов гидроксидов марганца, одновременно содержащих ионы Cl^- , SO_4^{2-} и CO_3^{2-} в оптимальном диапазоне значений I_{s_k} (80–100 A/m^2), извлечение марганца из растворов составит 92,7–98,9 % (в зависимости от исходного содержания марганца в системе).



Извлечение дисперсной фазы марганца из растворов, содержащих анионы: Cl^- , CO_3^{2-} и SO_4^{2-} с концентрацией 0,6; 0,5 и 2 г/дм³ соответственно, при разных плотностях тока на электродах (катодах): 1 – $C_{исх} Mn^{2+} = 50$ мг/дм³; 2 – $C_{исх} Mn^{2+} = 100$ мг/дм³; 3 – $C_{исх} Mn^{2+} = 150$ мг/дм³; 4 – $C_{исх} Mn^{2+} = 200$ мг/дм³

Таким образом, полученные результаты экспериментальных исследований позволили установить оптимальный диапазон значений токовой нагрузки на электродах (катодах): I_s 80–100 А/м² (при $C_{исх} Mn^{2+}$ 50–200 мг/дм³). В обозначенном диапазоне плотностей тока после десяти минут проведения процесса электрофлотации максимальные показатели извлечения дисперсной фазы марганца достигают 98,9%. А также выявлено влияние химической природы фоновых анионов на эффективность протекания процесса электрофлотационного извлечения гидрофильных осадков марганца.

Выводы

Проведенные в работе экспериментальные исследования показали, что эффективная безреагентная электрофлотация гидроксидных осадков марганца возможна только при высокой дисперсности газовых пузырьков и отсутствии интенсивного перемешивания жидкости. Дисперсность газовых пузырьков в электрофлотационном аппарате зависит от токовой нагрузки, материала и конструкции электрода, а также от состава среды электролита. При исследовании влияния токовой нагрузки на эффективность протекания электрофлотационного процесса в сульфат-, хлорид- и карбонатсодержащих растворах установлено, что зависимость извлечения от плотности тока, подаваемой на электроды (I_s), для всех рассматриваемых систем проходит через определенный максимум (I_s 80–100 А/м²). Отмечено, что в начале элек-

трофлотационного процесса, с увеличением силы тока, показатели извлечения монотонно растут. Это объясняется тем, что при малых величинах плотности тока на электродах выделение газовых пузырьков незначительно и скорость процесса невысокая. С повышением силы тока число мелкодисперсных газовых пузырьков в системе увеличивается, что приводит к увеличению скорости процесса флотации. Ухудшение процесса извлечения взвешенных частиц марганца при дальнейшем повышении токовой нагрузки объясняется нарушением оптимального гидродинамического режима, а также явлением коалесценции образующихся электролизных пузырьков, сопровождающееся значительным уменьшением полезной поверхности газовой фазы в гетерогенной системе и, как следствие, снижением вероятности образования флотокомплексов из-за понижения доли пузырьков, принимающих участие в элементарном акте флотации.

Таким образом, полученные результаты эксперимента показали, что, варьируя значениями I_s , можно создавать в обрабатываемой среде заданную концентрацию газовых пузырьков и изменять их размер, а следовательно, и регулировать скорость и эффективность протекания процесса электрофлотации.

Список литературы

1. Зекель Р.М., Недосекин А.Г., Морозов А.Ф., Макаренко В.К. О роли размера пузырьков при электрофлотации гидратных осадков тяжелых металлов без реагентов-собирателей. // Сб. «Физико-химические методы повышения эффективности процессов переработки минерального сырья». – Москва, 1973. – С. 92–96.

2. Ильин В.И. Электрофлотационная технология очистки сточных вод // Экология производства. – 2004. – № 3. – С. 53–57.
3. Мишурина О.А. Технология электрофлотационного извлечения марганца в комплексной переработке гидротехногенных георесурсов медноколчеданных месторождений – автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук // Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова. – Магнитогорск, 2010.
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. Мишурина О.А., Чупрова Л.В., Муллина Э.Р. Деманганация сточных вод растворами хлорной извести // Альманах современной науки и образования. – 2013. – № 9 (76). – С. 115–118.
6. Мишурина О.А., Муллина Э.Р. Технология электрохимической очистки сточных вод // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2015. – № 4–1. – С. 29–31.
7. Назарова Г.Н., Костина Л.В., Алексеева Р.К. К вопросу об очистке сточных вод электрофлотационным способом. // Сб. трудов ИОТТ «Проблемы обогащения твердых горючих ископаемых». – М., 1972. – Т. 1, вып. 2. – С. 19–29.
8. 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 // Сб. «Физико-химические методы повышения эффективности процессов переработки минерального сырья». – Москва, 1974. – С. 211–225.
9. Скрылев Л.Д., Невинский А.Ф., Пурин А.Н. О влиянии электролитов на кинетику флотационного выделения веществ – коллоидной и полукolloидной степени дисперсности // Журн. прикл. химии. – 1985. Т. 58, № 11. – С. 2574–2578.
10. Чантурия В.С., Назарова Г.Н. Электрохимическая технология в обогатительно-гидрометаллургических процессах. – М.: Наука, 1977. – 159 с.