

УДК 541.183:661.183.12

Адсорбенты на основе магнезиально-железистых шлаков цветной металлургии для очистки технологических стоков от катионов цветных металлов

А.П. Зосин, Т.И. Приймак, Л.Б. Кошкина, В.А. Маслобоев

Институт проблем промышленной экологии Севера КНЦ РАН, Анапиты

Аннотация. Предложен способ сорбционной очистки крупнотоннажных стоков предприятий цветной металлургии от катионов Ni, Cu, Co. На основе технологии твердеющей минеральной дисперсии разработан недорогостоящий эффективный сорбент с использованием шлаков, образующихся в результате рудно-термической переработки сульфидных медно-никелевых руд. Выявлены оптимальные условия синтеза, определен фазовый состав продуктов реакции и механизм сорбции. Предложен способ утилизации отработанных сорбентов, содержащих до 5.0-5.5 мас. % цветных металлов (Ni, Cu, Co), – их использование в качестве сырья в рудно-термических печах. Степень извлечения никеля составляет 99.9 %.

Abstract. The way of sorption clearing of large-capacity waste water of the nonferrous metallurgy enterprises from cations of Ni, Co, Cu has been proposed. A low-cost effective sorbent on the basis of a hardening mineral dispersion technology using the slag formed as a result of ore-thermal processing of sulphuric copper-nickel ores has been developed. The optimum conditions of synthesis have been revealed; the phase structure of reaction products and the sorption mechanism have been defined. The method of recycling of waste sorbents containing up to 5.0-5.5 weights % of nonferrous metals (Ni, Co, Cu) has been proposed. These waste sorbents can be used as raw material in ore-thermal furnaces. The degree of nickel extraction is 99.9 %.

1. Введение

Функционирование горно-металлургических предприятий по переработке руд, содержащих цветные металлы, сопряжено с поступлением в природные водоёмы технологических стоков, что влечёт за собой изменение ионного состава воды естественных водоприёмников. Охрана водных ресурсов требует проведения комплекса мер по снижению концентрации загрязняющих компонентов в сбрасываемых водах. Наиболее эффективным способом очистки промышленных стоков является сорбционное извлечение загрязняющих компонентов. Концепция малоотходных технологий минерального сырья предусматривает адаптацию схем утилизации и рекуперации отходов к нуждам конкретного горного предприятия. Это значит, что обезвреживание технологических стоков, основанное на использовании адсорбционно-активных материалов, должно совершаться по замкнутому циклу, включающему рекуперацию отработанных сорбентов или иное их потребление. Для реализации такой программы требуется наличие недорогостоящих эффективных сорбентов. В связи с этим цель данной работы состояла в разработке сорбентов для обезвреживания технологических стоков на основе отходов горно-металлургических предприятий по переработке сульфидных медно-никелевых руд. Одним из способов решения этой проблемы для таких предприятий может оказаться применение сорбентов, разработанных на основе магнезиально-железистых шлаков, гранулированных мокрым способом и состоящих по своему минералогическому составу на 85-90 % из стеклофазы. В состав шлака входят катионы следующих металлов: кремния, алюминия, железа и магния. В течение ряда лет химический состав шлака колеблется в достаточно узких пределах (мас. %): $\text{SiO}_2 - 39\div 42$, $\text{Al}_2\text{O}_3 - 7\div 9$, $\text{FeO} - 32\div 35$, $\text{MgO} - 6\div 8$, $\text{CaO} - 2\div 3$, $\text{Na}_2\text{O} - 1.6\div 1.7$.

Известна высокая реакционная активность алюмосиликатных стёкол в щелочных растворах, что позволяет использовать их для синтеза сорбентов и вяжущих материалов (Приймак и др., 1977а; 1977б; 1977с; Зосин и др., 1979). Так, например, известен способ получения цеолита типа природного морденита, который включает обработку вулканического стекла раствором гидроксида натрия при 120-150° С с последующей перекристаллизацией полученного гидроксил-канкринита. Сообщается о синтезе гидросодалита и цеолита типа X при обработке измельчённого вулканического стекла водным раствором смеси едкого натра с хлористым натрием и о способе получения микрористаллического морденита обработкой суспензии тонкомолотого алюмосиликата в растворе силиката натрия при температуре 150-250° С (Жданов и др., 1965; 1981).

При синтезе сорбентов на основе шлаков мокрой грануляции присутствующая в их минералогическом составе стеклофаза (85÷90 %) инконгруэнтно растворяется в концентрированном водном растворе силиката натрия с последующим твердением реакционной смеси. Образующийся в результате твердения шлакосиликатный камень состоит из прокорродировавших шлаковых зёрен, на поверхности которых в результате эпитаксиального осаждения образуются плёночные макрогетерогенные гели анизотропной структуры, которые можно отнести к так называемым наноструктурам (Матвеев, 1958; Говоров, 1976). Эти гели – новые минеральные фазы – представляют собой сложные по составу щелочные магниезинк-железистые алюмосиликаты, структура которых стабилизирована катионом натрия. Содержание новых фаз в затвердевшем шлакосиликатном сорбенте составляет 50-70 % по массе, их химический состав представлен в табл. 1 (Матвеев и др., 1966).

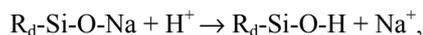
Таблица 1. Химический состав новообразований шлакового стекла в осадке (мол. %)

Наименование фазы	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	Na
Осадок, выделенный из раствора NiSO ₄	50.0	6.77	12.0	3.11	17.5	0.61	7.93
Новообразованные фазы	43.8	4.08	3.42	24.0	13.85	2.85	6.84
Исходный шлак	40.9	4.96	0.08	30.35	17.25	2.95	1.93

Проведённые исследования сорбции катионов никеля, кобальта, меди на шлакосиликатном сорбенте (Приймак и др., 1977а; 1977б) показали, что он обладает полифункциональными свойствами, так как в нем наряду с ионным обменом, за счёт которого реализуется ~30 % от полной сорбционной ёмкости, протекают другие процессы, приводящие в конечном итоге к необратимой хемосорбции катионов. Сорбционная ёмкость по катионам никеля, меди, кобальта составляет 1.5-1.6 мг-экв/г (Приймак и др., 1977б). Проявление сорбционных свойств шлакосиликатного сорбента можно отнести к особенностям новообразований, состав и свойства которых являются функцией процессов структурообразования, проходящих в гидротермальных условиях, так как тонкодисперсный порошок шлакового стекла не обладает сорбционной активностью. В соответствии с имеющимися данными о структуре и химическом составе новообразований (Жданов, 1965; Говоров, 1976) сорбционно-активные центры можно представить в виде R_d-Al-O-Na, R_f-Fe-O-Na, R_e-Mg-O-Na, R_d-Si-O-Na, R_n-O-Mg-OH. R_{d-n} – обработанная раствором силиката натрия поверхность шлака.

2. Экспериментальная часть

Для выявления механизма сорбции катионов Ni на шлакосиликатном сорбенте была изучена его гидролитическая диссоциация в воде и в растворе сульфата никеля. Обработка сорбента водой показала, что новообразования в этих условиях подвергаются гидролизу, который приводит к замещению Na⁺ на H⁺ по реакции



аналогичной стеклообразным щелочным силикатам (Матвеев и др., 1966). Увеличение температуры воды до 40° С и выше приводит к появлению в растворе кремнезёма, концентрация которого особенно возрастает после выщелачивания 28-30 % натрия от введённого количества, оксидов железа и алюминия. Появление этих компонентов в растворе с увеличением температуры связано, по-видимому, с диссоциацией сорбента в щелочной среде.

При контакте сорбента с растворами никеля переход в раствор оксидов кремния, железа и алюминия не наблюдается. По-видимому, вследствие диффузии катионов никеля в гранулу сорбента происходит взаимодействие его с вышеперечисленными компонентами с образованием труднорастворимых соединений. Для подтверждения высказанного предположения был проведён следующий эксперимент. В дистиллированную воду (100 мл) помещали навеску сорбента (10 г), колбу термостатировали при температуре 40° С в течение 2 часов, после чего сорбент отделяли от воды. Далее в отделённую воду добавляли 10 мл раствора сульфата никеля с концентрацией 10 мг/л, раствор перемешивали и оставляли на 24 часа. Через 24 часа на дне колбы наблюдался осадок светло-зелёного цвета. Осадок отделялся от раствора центрифугированием, высушивался до постоянной массы, анализировался химический состав. Химический состав осадка представлен в табл. 1 (содержание никеля в осадке составило 16 мас. %).

Из сопоставления видно, что осадок по сравнению с новообразованиями и шлаком обогащён оксидами кремния, алюминия, трёхвалентного железа, натрия и магния, что, несомненно, связано с переносом этих компонентов сорбатом в виде тонкодисперсных золь. Происходящее обогащение осадка трёхвалентным железом обязано инконгруэнтному растворению компонентов новообразований. Золи,

перешедшие в раствор, являются неустойчивыми и метастабильными, несут на себе разноименные и различные по величине заряды, что способствует лёгкой коагуляции их в растворе. В системе сорбат – сорбент в силу электрической и химической неоднородности поверхности последнего происходит адсорбционное взаимодействие и соосаждение зольей.

Вышеперечисленные закономерности сорбции никеля из растворов на шлакосиликатном сорбенте должны проявляться особенно заметно при сорбции в динамических условиях. С увеличением скорости фильтрации раствора предельная динамическая сорбционная ёмкость должна уменьшаться за счёт снижения хемосорбции; уменьшение температуры сорбции не должно существенно сказываться на предельной динамической сорбционной ёмкости при одинаковой скорости фильтрации раствора.

Для проверки высказанных положений в рамках полупромышленных испытаний были проведены эксперименты по сорбции никеля из водных растворов шлакосиликатным сорбентом в динамических условиях в колонках с неподвижным фильтрующим слоем. Параметры колонок оставались постоянными: диаметр 17 мм, высота фильтрующего слоя 240 мм, насыпная масса 1.33 г/см³, размер зерна сорбента 0.2-0.4 мм, удельный объём очищенного раствора 2.28 л/кг.

Изучали влияние скорости протекания очищаемого раствора и температуры сорбции на предельную динамическую сорбционную ёмкость. Вода, поступающая на сорбцию, имела следующий химический состав, мг/л: Ca²⁺ – 13; Mg²⁺ – 7.3; Fe – 0.083; SiO₂ – 0.01; Na⁺ – 620; SO₄²⁻ – 950; Cl⁻ – 260; CO₂⁺ – 0.085; Cu²⁺ – 0.06; Ni²⁺ – 31; взвеси – 24.8. Результаты проведённых экспериментов представлены в табл. 2.

Как следует из приведённых данных, динамическая предельная сорбционная ёмкость по никелю существенно зависит от скорости фильтрации раствора: при увеличении скорости с 1 до 10 м/ч насыщение сорбента падает с 4.8 до 2.8 мас. %. Это подтверждает предположение о том, что часть сорбционной ёмкости реализуется через реакции в жидкой фазе с последующим осаждением образующихся никельсодержащих соединений на активной поверхности шлакосиликатного сорбента. С увеличением скорости фильтрации очищаемого раствора уменьшается время контакта жидкой фазы с сорбентом (при высоте 24 см время контакта раствора с поверхностью сорбента порядка 1.5-2 мин при скорости 10 м/ч), что, по-видимому, приводит к частичному выносу этих соединений за пределы реактора. При скорости 1 м/ч не наблюдается значительной разницы между предельной сорбционной ёмкостью, полученной в статических условиях, и динамической сорбционной ёмкостью (5.1 мас. %).

Таблица 2. Влияние скорости фильтрации очищаемого раствора на содержание никеля в сорбенте при температуре 20° С

Линейная скорость фильтрации, м/ч	Сорбционная ёмкость по Ni до проскока (0.1 мг/л Ni), мас. %	Содержание Me в сорбенте в конце эксперимента, мас. %		
		Ni	Cu+Co	Cu+Co+Ni
1	0.84	4.8	0.3	5.1
3	0.38	4.2	0.3	4.5
4	0.30	3.8	0.3	4.1
6	0.21	3.1	0.3	3.4
10	0.15	2.8	0.3	3.1

Полный химический анализ воды на выходе из колонки (при скорости 1 м/ч) показал, что концентрация всех компонентов раствора после контакта с сорбентом меняется, полностью исчезают из раствора взвеси, уменьшается содержание Ca⁺² с 13 до 2 мг/л, полностью извлекается железо.

Существенной разницы в поведении сорбента при изменении температуры сорбции от 20 до 5° С не наблюдается.

Проведённые исследования по сорбции в динамике и статике некоторых катионов элементов 2-й и 8-й групп указывают на сложный характер процессов, протекающих на поверхности адсорбента. Изучение сорбции никеля на различных по составу шлакосиликатных сорбентах показало, что, изменяя концентрацию водного раствора силиката натрия и его кремнезёмистый модуль, а также содержание воды на единицу поверхности молотого шлака, можно варьировать соотношение доли обменной сорбции и сорбции, вызванной химическим взаимодействием матрицы сорбента с сорбируемым катионом. У шлакосиликатов с водошлаковым отношением 0.19-0.25 увеличение модуля приводит к уменьшению доли обменной сорбции никеля. Это связано, по-видимому, с возрастанием энергии связи щелочного катиона с образующей структурой твердения и уменьшением его подвижности. Переход от натриевого силиката к калиевому также ведёт к изменению соотношения доли обменной и ионообменной сорбции. При этом обменная ёмкость натриевого сорбента с модулем 1.5 оказывается в 1.2-1.4 раза выше, чем у

калиевого, что соответствует отношению активности этих элементов в шлакосиликатных сорбентах и коррелирует с энергией гидратации этих компонентов.

Поскольку сорбент является полифункциональным, то регенерация его и повторное использование в системе обезвреживания стоков исключено, и необходимо было предложить способы его рекуперации. Наиболее рациональным и экономически выгодным оказалось использование насыщенного цветными металлами сорбента в качестве сырьевой добавки при сульфидной плавке исходной никельсодержащей руды. Опытно-промышленная апробация этого способа рекуперации показала, что степень извлечения никеля составляет 99,9 %, меди – 99,4 %, кобальта – 91 %.

3. Выводы

Таким образом, шлакосиликатный сорбент, имея низкую себестоимость (1200-1300 руб./т в ценах 2000 г.), может с успехом применяться для создания защитных геохимических барьеров вокруг складированных тонкодисперсных отходов обогащения сульфидных медно-никелевых руд с последующей переработкой отработанных сорбентов непосредственно в технологической цепочке горно-металлургического предприятия. Это, с одной стороны, исключит создание потоков рассеивания катионов цветных металлов из мест складирования отходов обогащения и загрязнения природных водоёмов токсикантами, а с другой – позволит создать частично замкнутый технологический цикл природного минерального сырья.

Литература

- Говоров А.А.** Процессы гидротермального твердения шлаковых дисперсий. Киев, Наук. Думка, 77 с., 1976.
- Жданов С.П., Самулевич Н.Н., Егорова Е.Н.** Химические аспекты процессов кристаллизации синтетических цеолитов. В кн.: *Цеолиты, их синтез, свойства и применение*. М., Наука, с.129-139, 1965.
- Жданов С.П., Хвощев С.С., Самулевич Н.Н.** Синтетические цеолиты. М., Химия, 264 с., 1981.
- Зосин А.П., Приймак Т.И., Куценко Н.В., Маслова А.Н.** Получение и использование сорбентов на основе медно-никелевых шлаков для очистки промстоков предприятий цветной металлургии. Тез. докл. конф. "Безотходная технология переработки полезных ископаемых", М., с.130-133, 1979.
- Матвеев М.А.** Исследование гидратации стеклообразных силикатов натрия и их структуры в гидратированном состоянии. Автореф. дис. ... доктора техн. наук. М., 38 с., 1958.
- Матвеев М.А., Зосин А.П., Гуревич Б.И.** О твердении вяжущего из шлаков медно-никелевого производства и растворимого стекла. В кн.: *Железисто-магнезиальные металлургические шлаки Кольского полуострова. Комплексные исследования минерального сырья*. М.-Л., Наука, с.59-72, 1966.
- Приймак Т.И., Зосин А.П., Куценко Н.В., Лукьянова О.И.** О природе натриевого шлакосиликатного сорбента. В кн.: *Природные и техногенные силикаты для производства строительных и технических материалов*. Л., Наука, с.181-186, 1977а.
- Приймак Т.И., Зосин А.П., Куценко Н.В., Лукьянова О.И.** Адсорбция органических соединений и паров воды на натриевом шлакосиликатном сорбенте. Там же, с.186-190, 1977б.
- Приймак Т.И., Зосин А.П., Куценко Н.В., Лукьянова О.И.** Равновесие и термодинамика сорбции никеля на натриевом шлакощелочном сорбенте. Там же, с.172-181, 1977с.