

АПРОБИРОВАНИЕ БИОКОАГУЛЯЦИОННОГО СПОСОБА ИЗВЛЕЧЕНИЯ МЕТАЛЛОВ ИЗ РЕАЛЬНЫХ СТОЧНЫХ ВОД МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРЕДПРИЯТИЙ В ЛАБОРАТОРНЫХ УСЛОВИЯХ

Нуркеев С.С., Куликова О.В.

Казахский национальный технический университет, Алматы, Казахстан

Аннотация: Показаны примеры апробирования биokoагуляционного способа извлечения металлов из реальных сточных вод металлургических предприятий в лабораторных условиях.

Ключевые слова: биokoагулянт, титано-магнелиевое, медное, вольфрамное производство.

APPROBATION OF THE BIOCOAGULATIVE WAY OF EXTRACTION METALS FROM REAL SEWAGE METALLURGICAL ENTERPRISES IN VITRO

Nurkeev S.S., Kulikova O.V.

Kazakh national technical University, Almaty, Kazakhstan, alisa_ok@mail.ru

Abstract: Examples of approbation of a biocoagulative way of extraction of metals from real sewage of the metallurgical enterprises in vitro are shown.

Key words: biocoagulant, titanium, and magnesium, copper and tungsten production.

Разработанная технология биokoагуляционного извлечения тяжелых цветных металлов [1-6] апробировалась на реальных сточных водах металлургических предприятий рудного профиля производства: титано-магнелиевое, медное, вольфрамное и золотоизвлекающее, которые характеризуются широким набором загрязняющих примесей и сложным солевым составом жидких фаз. Так, в сточных водах титано-магнелиевых предприятий в обязательном порядке присутствует титан и ванадий в катионной и анионной формах. Причем, если титан имеет валентность II и IV, то ванадий находится в высшей валентности V. Присутствуют также медь II, железо II, III, марганец II, IV, хром III, VI и др.

В сточных водах предприятий по производству меди и медьсодержащих продуктов присутствуют медь II, железо II, III, цинк II, мышьяк III, V, титан II, III, вольфрам III, V и др. Из них последние четыре элемента присутствуют в катионной и трудноизвлекаемой анионной формах. На предприятиях по производству вольфрама и вольфрамсодержащих продуктов сточные воды содержат вольфрам VI, медь II, цинк II, мышьяк III, V и др.

Еще более разнообразный состав имеют воды золотоизвлекающих предприятий. К перечисленным металлам в них присутствуют CoII, NiII, MoVI, PbII, AuIII, AgI и др.

Ниже в таблицах 1-5 приведены результаты биokoагуляционного извлечения примесей металлов из сточных вод Усть-Каменогорского и Березниковского титано-магнелиевых комбинатов, комбината Уралэлектромедь, Кировоградского завода твердых сплавов и Акбакайской ЗИФ.

Результаты извлечения металлов из сточных вод Усть-Каменогорского титаномагнелиевого комбината биokoагулянтном

Таблица 1

Расход реагентов, мг/дм ³			Содержание загрязнителей, мг/дм ³								ХПК, мгО ₂ /дм ³
CaO	БК	ПАА	Ti ⁴⁺ TiO ₃ ²⁻	Mn ²⁺	Zn ²⁺	Cu ²⁺	Fe ²⁺ Fe ³⁺	V ⁵⁺ VO ₃ ⁻	Cr ^{3+, 6+} CrO ₄ ²⁻	Вз- веси	
Исходная сточная вода, pH=1,2											
-	-	-	520,0	12,6	3,1	0,05	1560	14,8	25,1	250	685
Сточная вода после обработки известью, pH=9,2											
15200	-	-	2,3	0,09	0,08	0,02	5,9	0,03	0,85	20	150
Сточная вода после обработки БК и ПАА, pH=7,4											
-	1500	5,0	0,001	0,01	0,01	0,001	0,05	0,001	0,001	3,5	3,0
Рыбохозяйственные нормативы											
			0,001	0,01	0,01	0,001	0,05	0,001	0,015	10,0	3,0

**Результаты извлечения металлов из сточных вод
Березниковского титано-магниевого комбината**

Таблица 2

Расход реагентов, мг/дм ³			Содержание загрязнителей, мг/дм ³						ХПК, мгО ₂ /дм ³
СаО	БК	ПАА	Ti ^{2+,4+} TiO ₃ ²⁻	V ⁵⁺ VO ₃ ⁻	Fe ²⁺ Fe ³⁺	Cu ²⁺	Mn ²⁺ Mn ⁴⁺	Взвеси	
Исходная сточная вода, pH=1,1									
-	-	-	180,1	6,1	2720	2,3	925	9600	1800
Сточная вода после обработки известью, pH=8,8									
19500	-	-	10,3	0,9	9,2	0,5	2,1	165	215
Сточная вода после обработки БК и ПАА, pH=6,9									
-	520	3,3	0,001	0,001	0,05	0,001	0,01	6,5	3,5
Рыбохозяйственные нормативы									
			0,01	0,001	0,05	0,001	0,01	10,0	3,0

Результаты извлечения металлов из сточных вод комбината Уралэлектромедь

Таблица 3

Расход реагентов, мг/дм ³			Содержание загрязнителей, мг/дм ³						ХПК, мгО ₂ /дм ³
CaO	БК	ПАА	Гг ^{2+,4+} TiO ₃ ²⁻	V ⁵⁺ VO ₃ ⁻	Fe ²⁺ Fe ³⁺	Cu ²⁺	Mn ²⁺ Mn ⁴⁺	Взвеси	
Исходная сточная вода, рН=3,9									
-	-	-	64,5	2,5	1,05	98,0	0,15	836	1120
Сточная вода после обработки известью, рН=9,1									
5100	-	-	0,65	0,19	0,11	0,08	0,03	35,1	195
Сточная вода после обработки биокоагулянтом, рН=7,2									
-	670	2,5	0,00 1	н/о	0,00 1	0,01	н/о	6,5	3,9
Рыбохозяйственные нормативы									
			0,01	0,001	0,05	0,001	0,01	10,0	3,0

**Результаты извлечения металлов из сточных вод
Кировоградского завода твердых сплавов**

Таблица 4

Расход реагентов, мг/дм ³			Содержание загрязнителей, мг/дм ³						ХПК, МгО ₂ /дм ³
СаО	БК	ПАА	W ⁶⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺ +	Fe ²⁺ Fe ³⁺	As ³⁺ As ⁵⁺	Взвеси	
Исходная сточная вода, pH=1,5									
-	-	-	67,5	0,4	0,6	55,0	0,31	1250	950
Сточная вода после обработки известью, pH=8,8									
1430	-	-	0,15	0,3	0,15	2,5	0,05	25	10
Сточная вода после обработки биокоагулянтом, pH=7,1									
-	830	3,0	0,001	0,001	0,01	0,05	0,001	10	3,0
Рыбохозяйственные нормативы									
			0,001	0,001	0,01	0,05	0,001	10	3,0

Результаты извлечения примесей из сточных вод Акбакайской ЗИФ

Таблица 5

Расход реагентов, мг/дм ³			Содержание загрязнителей, мг/дм ³								ХПК, мгО ₂ /дм ³
H ₂ SO ₄	БК	ПАА	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Mo ⁶⁺	Au ¹⁺ Au ³⁺	Ag ¹⁺	Pb ²⁺	
Исходная осветленная пульпа, pH=9,3											
-	-	-	5,3	0,04	0,5	0,2	0,1	0,03	0,04	0,02	498
Сточная вода после обработки биокоагулянтом, pH=7,2											
-	730	2,2	0,001	0,01	0,001	0,005	0,001	0,001	0,005	0,005	
Рыбохозяйственные нормативы											
		2.8	0,001	0,01	0,001	0,005	0,001	0,001	0,005	0,005	3.0

Из приведенных данных видно, что биокоагулянт на основе Fe (III) и бактерий *Thiobacillusferrooxidans* в установленных оптимальных параметрах процесса обеспечивает практически полное извлечение тяжелых цветных металлов в катионной и анионной формах вне зависимости от исходной концентрации. Исходя из этого, следует заключить, что разработанная технология доизвлечения из сточных вод тяжелых цветных металлов носит универсальный характер и может быть, использована на предприятиях цветной металлургии различного профиля.

С целью изучения степени концентрирования металлов-примесей в твердой фазе после обработки сточных вод биокоагулянтном выполнен полуколичественный спектральный анализ твердых осадков (табл. 6).

Полученные результаты показывают, что в сравнении с исходными сточными водами в твердых осадках происходит повышение содержания металлов на 1-2 порядка, причем более высокое концентрирование наблюдается при обработке слабокислых и щелочных вод. При этом в отдельных продуктах в количествах пригодных для переработки присутствуют: Ti, V, Mo, W, Cr, Fe, Ni, Co, Zn, Cu, Pb, Bi, Os, Re и другие элементы. Однако более полная и экономичная утилизация ценных компонентов возможна при их дополнительной концентрации еще как минимум на 1-2 порядка.

**Результаты спектрального анализа твердых осадков
сточных вод металлургических предприятий после
обработки биокоагулянтном на основе Fe (III)**

Таблица 6

Э л е м е н т ы													
Ti	V	Mo	W	Cr	Fe	Ni	Co	Zn	Cu	Pb	Bi	Os	Re
Содержание, %													
Усть-Каменогорский титано-магнелиевый комбинат													
2,7	0,08	-	-	0,1	8,2	-	-	0,02	0,0003	-	-	-	-
Березниковский титано-магнелиевый комбинат													
0,54	0,02	-	-	-	8,1	-	-	-	0,007	-	-	-	-
Комбинат Уралэлектромедь													
0,95	0,04	0,001	н/о	н/о	0,02	0,01	н/о	0,03	1,5	0,4	0,4	0,01	0,8
Кировоградский завод твердых сплавов													
0,02	0,04	0,09	0,4	0,2	5,3	0,06	0,03	0,004	0,002	н/о	н/о	н/о	н/о
Акбайская ЗИФ													
н/о	н/о	0,01	н/о	н/о	91,2	0,03	0,06	0,005	0,7	0,002	0,001	н/о	н/о

Примечание: присутствуют также: Ca, Mg, Si, Al.

Рентгено-структурный анализ показал наличие в составе осадков 65-70 % гипса ($\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) и кальцита (CaCO_3), 5-10 % окислов и гидроокислов железа, 15-20 % серцита $\text{KAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]\text{OH}_2$, 2-3 % полевых шпатов. Доля окислов и гидроокислов ценных компонентов не превышает в сумме 1,5-2 %.

Использованная литература

1. Куликова О.В. К разработке способов культивирования биомассы штамма бактерий *ThiobacillusFerrooxidans* для очистки промышленных сточных вод. 1999.
2. Куликова О.В. О толерантности штамма бактерий *ThiobacillusFerrooxidans* к тяжелым цветным металлам при разработке биотехнологии очистки сточных вод. 1999.
3. Куликова О.В., Розвага Р.И., Клец А.Н. К механизму биологического окисления Fe (II) бактериями *ThiobacillusFerrooxidans* в условиях промышленного производства биомассы коагулянта на основе Fe (III) // Цветная металлургия. 2000, № 1, с. 29-31.
4. Пат. По заявке 970548.1 от 12.06.97. РК. Биомасса штамма бактерий *Thiobacillus Ferrooxidans*, используемая для очистки сточ. вод и способов его культивирования. Р.И.Розвага.
5. Отчет о НИР: Разработка технологии бактериального выщелачивания золота с использованием новых видов штаммов бактерий. – Алматы: «Казмеханобр», 2004.
6. Отчет о НИР: Разработка высокоэффективных экологически чистых технологий извлечения благородных металлов из рудного и техногенного сырья. – Алматы, 2005.