

На правах рукописи

СУЛИМОВА Мария Алексеевна



**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ
ВОД МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРЕДПРИЯТИЙ ОТ ФЕНОЛОВ
И ЦИАНИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ
МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫМ СОРБЕНТОМ НА ОСНОВЕ
ЖЕЛЕЗОМАРГАНЦЕВЫХ КОНКРЕЦИЙ**

Специальность 05.16.02 -
Металлургия черных, цветных и редких металлов

А в т о р е ф е р а т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Санкт-Петербург - 2017

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет»

Научный руководитель:

доктор технических наук, профессор, заслуженный деятель науки РФ

Сизяков Виктор Михайлович

Официальные оппоненты:

Шнеерсон Яков Михайлович

доктор технических наук, профессор, ООО «Научно-исследовательский центр «Гидрометаллургия», генеральный директор

Тихонова Елена Владимировна

кандидат технических наук, ЗАО «Пикалевская сода», инженер-исследователь

Ведущая организация – федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Северо-Кавказский горно-металлургический институт (государственный технологический университет)»

Защита диссертации состоится 8 декабря 2017 г. в 14 час 30 мин на заседании диссертационного совета Д 212.224.03 при Санкт-Петербургском горном университете по адресу: 199106, г. Санкт-Петербург, 21 линия, дом 2, ауд. №. 1163.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Санкт-Петербургского горного университета и на сайте www.spmi.ru.

Автореферат разослан 6 октября 2017 года.

УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ

БРИЧКИН

диссертационного совета



Вячеслав Николаевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Очистка водных стоков металлургических предприятий от цианидов и фенолов в последнее десятилетие становится все более актуальной в связи с продолжающимся распространением методов цианирования в металлургии, наращиванием объемов выпуска продукции. Проблема регенерации промышленных стоков и оборотной воды остро выражена на предприятиях черной и цветной металлургии: обогатительных фабриках, глинозёмных комбинатах, коксохимических заводах, доменных цехах и сталеплавильных переделах.

Существующие способы очистки, такие как окисление электрическим током и озоном, экстракционные методы очистки являются мало эффективными, либо приводят к вторичному загрязнению реагентами, например, бутилацетатом, бензолом и другими. Сорбционные методы очистки с использованием активированных углей или синтетических сорбентов являются дорогостоящим процессом, т.к. необходима регенерация исходных реагентов, что приводит к увеличению себестоимости продукции и необходимости утилизации использованного сорбента.

Добыча железомарганцевых конкреций (ЖМК) ведется с целью получения марганцевых концентратов и оксида железа. В металлургической промышленности используется определенная крупность материала - не менее 0,01 мм. Фракции крупностью менее 0,01 мм обычно направляют в отвал, в то время как именно эта фракция пригодна для получения многофункционального сорбента (МФС) на основе ЖМК.

Значительный вклад в изучение и описание состава ЖМК, их сорбционных ионообменных свойств внесли ученые Челищевым Н.Ф., Жамойда В.А., Грибановым Г.К., Смысловым А.А., Новиковым Г.В., Черемисиной О.В. и другими. Показана сорбционная активность ЖМК по отношению к катионам тяжелых цветных и черных металлов, некоторых органических соединений, что позволяет считать ЖМК многофункциональным сорбентом. Однако в настоящее время не в полном объеме изучены процессы сорбции фенолов и цианидов сорбентами, содержащими MnO_2 в качестве окислителя, а также механизм процесса деструкции и взаимное влияние оксидов марганца и железа, входящих в состав ЖМК.

Цель работы

Разработка и научное обоснование технических решений, обеспечивающих повышение эффективности очистки сточных вод металлургических предприятий с привлечением тонкодисперсной фазы ЖМК металлургических производств.

Основные задачи исследования:

- Изучение структурно-фазового состава железомарганцевых конкреций.
- Определение механизма окисления и деструкции фенолов и цианидов.
- Установление количественных характеристик реакции окисления фенолов и цианидов.
- Определение кинетических характеристик процесса окисления фенолов и цианидов.
- Создание математической модели, описывающей процесс окисления и деструкции фенолов и цианидов ЖМК.
- Разработка экономически выгодного технического решения для очистки сточных вод металлургических предприятий от фенолов и цианидов с применением МФС на основе ЖМК.

Научная новизна исследований

1. Детализирован структурно-фазовый состав ЖМК. Установлено существование в составе ЖМК оксидов железа (III) и марганца (IV) в аморфной форме, следовательно, наличие высокоразвитой поверхности и большого количества активных центров, что делает этот материал перспективным для обезвреживания промышленных стоков химико-металлургических предприятий от фенолов и цианидов.
2. Установлено, что на поверхности оксида марганца происходит окислительная деструкция фенолов и цианистых соединений. Продуктами окисления фенола являются гидрохинон и *n*-бензохинон, имеющие уровень ПДК в 200 раз больше, чем у фенола. Продуктами окисления цианистых соединений являются цианаты, которые неустойчивы и разлагаются на углекислоту, аммиак, азот.
3. Определен порядок и механизм окисления фенолов и цианидов на ЖМК и оксиде марганца (IV), получены константы скорости и энергии активации окисления фенолов и цианидов на пиролюзите и железомарганцевых конкрециях.
4. Выявлено каталитическое действие оксида железа (III) при окислении фенолов на поверхности ЖМК.

5. Изучена кинетика окисления фенолов и цианидов с применением ЖМК, MnO_2 , Fe_2O_3 , в системе $MnO_2+Fe_2O_3$.

6. Дано математическое описание закономерностей процесса окисления и деструкции. Получены константы позволяющие упростить расчет параметров уравнений используемых в ходе проектирования очистных сооружений для металлургических предприятий.

Теоретическая и практическая значимость работы

Установлены характеристики ЖМК как сорбента для очистки промышленных стоков от фенолов и цианистых соединений.

Разработаны технические решения, направленные на очистку промышленных стоков до уровня ПДК от загрязнений фенолом и цианистыми соединениями.

Предложен способ очистки сточных вод от фенолов (патент РФ № 2476384 от 27.02.2013).

Железомарганцевые конкреции, как многофункциональный сорбент, применимы для очистки производственных стоков от соединений свинца, меди, ртути, кобальта, а также от нефтепродуктов и ПАВ. В данной работе была исследована возможность очистки промышленных стоков от цианидов и фенолов.

Очистка сточных вод металлургических предприятий от фенолов и цианидов многофункциональным сорбентом на основе ЖМК позволит получить экономическую эффективность за счет вовлечения техногенных отходов и повышения степени очистки сточных вод.

Для предприятий горно-металлургического комплекса разработан комплекс мероприятий, который позволит снизить техногенную нагрузку на окружающую среду.

Личный вклад автора

заключается в выборе и обосновании направлений исследования, организации, проведении и обобщении результатов экспериментов, подготовке материалов к публикации и их апробация, разработке программы и методик исследовательских испытаний; все разработки выполнены под непосредственным руководством и при участии соискателя.

Методология и методы исследований

В работе были использованы экспериментальные и теоретические методы исследований, химические, физические и физико-химические методы изучения состава и свойств.

Экспериментальные исследования выполнены в лабораторном и укрупненно-лабораторном масштабах на модельных и на реальных образцах. Состав сырья, реагентов и продуктов установлен с применением современного аналитического оборудования. Используются методы спектрального анализа в видимой и инфракрасной областях света, рентгено-флуоресцентного, рентгенофазового, рентгеноструктурного, электронно-зондового анализа, электронной сканирующей томографии, термогравиметрический анализ.

Положения, выносимые на защиту

1. Существование в составе железомарганцевых конкреций оксидов железа (III) и марганца (IV) в аморфной форме, наличие высокоразвитой поверхности и большого количества активных центров обуславливает возможность их применения в качестве многофункционального сорбента для очистки сточных вод металлургических предприятий от фенолов и цианидов, при этом на поверхности многофункционально сорбента происходит окислительная деструкция указанных соединений; оксид железа(III), при этом, катализирует процесс.

2. Установленные физико-химические закономерности окисления фенолов и цианистых соединений позволили сформировать новое техническое решение для очистки промышленных стоков металлургических предприятий с применением многофункционально сорбента на основе железомарганцевых конкреций, которое позволяет повысить комплексность использования сырья и снизить затраты за сброс сточных вод.

Степень достоверности и апробация результатов

Экспериментальные исследования выполнены в лабораторном масштабе. При выводе зависимостей применены методы системного анализа. Гипотезы и прогнозы, положенные в основу экспериментальных исследований, подтверждены полученными опытными данными. Достоверность результатов доказана их воспроизводимостью с использованием современного аналитического оборудования. Полученные экспериментальные данные согласуются с результатами аналогичных исследований, описанных в литературе.

Основные результаты работы представлены на конференциях и выставках: Экология большого города – 2011, в рамках международного экологического форума, г. Санкт-Петербург. 2011;

диплом с международным участием. 22-я международная выставка изобретений, инноваций и промышленного дизайна, г. Куала-Лумпур, Малайзия. 2011 год, золотая медаль и специальная награда от всемирной организации интеллектуальной собственности за лучшую молодежную разработку (вручена соискателю лично). Европейский салон изобретений «конкурс ЛЕПИН», г. Страсбург, Франция, 2012 г. бронзовая медаль, диплом. XV Московский международный салон изобретений и инновационных технологий «АРХИМЕД», г. Москва, 2012, бронзовая медаль; IV Петербургский международный инновационный форум, г. Санкт-Петербург, 2013 г, диплом «Инновационный потенциал молодежи».; Всероссийская конференция молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием «Менделеев 2012», г. Санкт-Петербург, 2012 г, диплом.

По теме диссертации опубликовано 10 печатных работ, в том числе 5 в журналах, рекомендованных ВАК Минобрнауки России, получен 1 патент.

Представленные исследования выполнялись в рамках ведущей научной школы профессора В.М. Сизякова «Комплексная переработка сырья цветных, благородных и редких металлов», в соответствии с государственным заданием в сфере научной деятельности на 2016 год № 10.1392.2014/К.

Основное содержание работы

Объем и структура

Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав, заключения и списка используемой литературы из 176 наименований. Общий объем работы – 155 страниц, в том числе 40 таблиц, 62 рисунков.

Во введении обоснована актуальность работы, определены цель и решаемые задачи, сформулированы основные защищаемые положения, научная новизна и практическая значимость.

В главе 1 рассмотрены существующие и используемые способы очистки сточных вод от цианидов и фенолов; природные и искусственносозданные сорбенты, используемые для очистки сточных вод, а также сорбенты, в состав которых входит оксид марганца (IV); приводится анализ структуры и свойств ЖМК различного геологического происхождения.

В главе 2 приведены методики проведения экспериментов; отражен анализ объекта исследования, показано отличие структуры океанических конкреций и шельфовых ЖМК Финского залива; изложены общая методология проведения исследований и сведения об используемых материалах и экспериментальных установках.

В главе 3 дано описание возможного механизма окислительной деструкции цианистых соединений и фенолов с участием оксида марганца (IV); показана роль оксида железа (III) как катализатора процесса; приведены кинетические параметры окисления фенолов и цианидов на пиролюзите и железомарганцевых конкрециях.

В главе 4 предложены принципиальные технологические решения, позволяющие снизить количество токсических веществ, поступающих в сточные воды предприятий горно-промышленного комплекса. Представлено экономическое обоснование применения многофункционального сорбента на основе ЖМК для очистки сточных вод металлургических предприятий.

В заключении изложены основные научные и практические результаты работы.

Основные защищаемые положения

1. Существование в составе железомарганцевых конкреций оксидов железа (III) и марганца (IV) в аморфной форме, наличие высокоразвитой поверхности и большого количества активных центров обуславливает возможность их применения в качестве многофункционального сорбента для очистки сточных вод металлургических предприятий, поскольку при этом на поверхности многофункционального сорбента происходит окислительная деструкция фенолов и цианистых соединений; оксид железа (III), при этом, катализирует процесс.

Структура ЖМК Финского залива исследована методами рентгенофазового, рентгеноструктурного, электронно-зондового анализа, электронной сканирующей томографии (рисунок 1) и термогравиметрического анализа (Приложение 1).

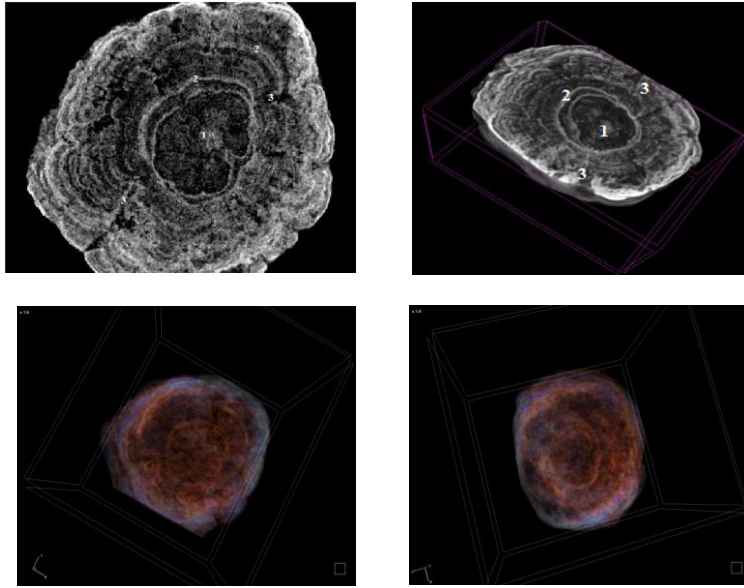


Рисунок 1 - Томографический снимок ЖМК. Образец в разрезе.
1 – ядро, 2- слои, 3-бороздки.

В отличие от океанических конкреций, ЖМК Финского залива можно охарактеризовать, как неоднородно структурированные системы, содержащие оксиды железа и марганца (IV) в аморфной форме. Небольшое количество органических примесей разлагается при нагревании ЖМК интервале от 70 до 408 °С.

На рисунке 2 приведены экспериментальные зависимости концентрации фенола в водном растворе от продолжительности окисления диоксидом марганца и на поверхности ЖМК при $\text{pH} = 5,5 \pm 0,5$; соотношении ж:т = 20 в интервале температуры от 293 до 353 К.

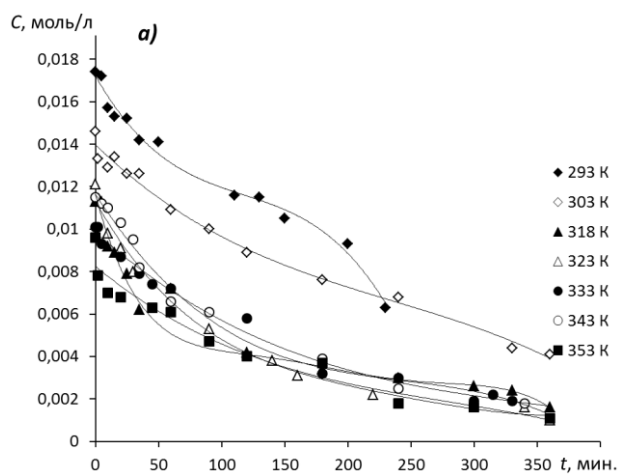


Рисунок 2.а - Зависимость концентрации фенола от времени при окислении на поверхности оксида марганца

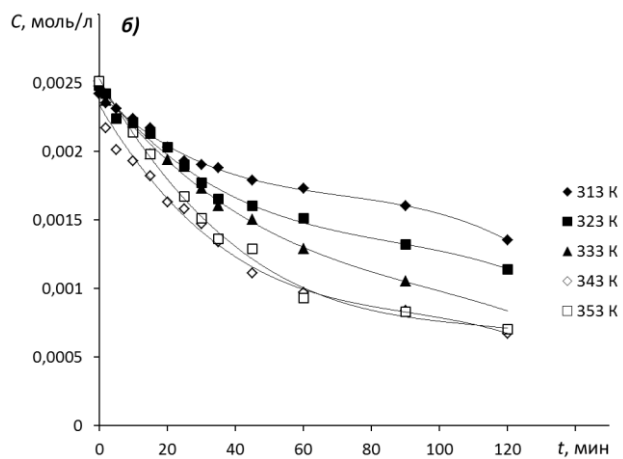


Рисунок 2.б - Зависимость концентрации фенола от времени при окислении на поверхности ЖМК

Аппроксимирующие уравнения и константы скорости, определенные по угловым коэффициентам, значения энергий активации, приведены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1 - Кинетические характеристики окисления фенола на MnO_2

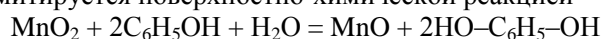
T, К	Порядок реакции n	Аппроксимирующие уравнения	k	E_a , кДж/моль
293	2	$1/C_t = 0,314 \cdot t + 57,48$	0,314	42,0
303		$1/C_t = 0,440 \cdot t + 68,75$	0,440	
318		$1/C_t = 1,047 \cdot t + 88,80$	1,047	
323		$1/C_t = 1,556 \cdot t + 82,91$	1,556	
333	1	$\ln(C_0/C_t) = 0,0055t$	0,0055	6,65
343		$\ln(C_0/C_t) = 0,0060t$	0,0060	
353		$\ln(C_0/C_t) = 0,0063t$	0,0063	

В температурном интервале от 293 до 323 К реакция имеет второй порядок по фенолу с энергией активации 42,0 кДж/моль. Лимитирующая стадия – поверхностно-химическая реакция. В температурном интервале от 333 до 353 К реакция имеет первый порядок с энергией активации 6,65 кДж/моль. Лимитирующая стадия – внешняя диффузия.

Таблица 2 – Кинетические характеристики окисления фенола на ЖМК

T, К	n	Аппроксимирующее уравнение	k	E_a , кДж/моль
293	2	$1/C_t = 0,271t + 75,43$	0,271	17,48
303		$1/C_t = 0,301t + 67,35$	0,301	
313		$1/C_t = 0,378t + 66,93$	0,378	
323		$1/C_t = 0,465t + 86,03$	0,465	
333		$1/C_t = 0,583t + 77,26$	0,583	
343		$1/C_t = 0,652t + 81,91$	0,652	
353		$1/C_t = 0,864t + 68,55$	0,864	

В изученном температурном интервале скорость процесса окисления лимитируется поверхностно-химической реакцией



и имеет второй порядок. В отличие от MnO_2 при окислении фенолов на поверхности ЖМК изменение лимитирующей стадии не было установлено. Продуктами окисления фенола являются гидрохинон и *n*-бензохинон, имеющие уровень ПДК в 200 раз меньший, чем у фенола.

Аморфная структура основных составляющих ЖМК (MnO_2 и Fe_2O_3) предполагает наличие высокоразвитой поверхности, что позволяет использовать ЖМК как сорбент с окислительной функцией для фенольных и цианистых соединений. Содержание MnO_2 в ЖМК невелико, в сравнении с другими марганецсодержащими сорбентами, однако благодаря наличию в составе ЖМК аморфного Fe_2O_3 окислительная способность конкреций должна увеличиваться за счет каталитического действия оксида железа. Для уточнения этого предположения были проведены эксперименты в системах фенол – ЖМК, фенол – MnO_2 , фенол – Fe_2O_3 и фенол – $MnO_2+Fe_2O_3$.

Таблица 3 – Кинетические характеристики окисления фенола на поверхности минералов при температуре 323 К

№	Окислители	Аппроксимирующие уравнения	Константа скорости k , моль/(л·мин)
1	Fe_2O_3	$1/C_t=0,356\tau+64,18; R^2=0,97$	0,356
2	$Fe_2O_3+MnO_2$	$1/C_t=0,997\tau+65,42; R^2=0,95$	0,997
3	MnO_2	$1/C_t=1,556\tau+82,91; R^2=0,98$	1,556

Понижение энергии активации от 42,0, на поверхности MnO_2) до 17,48 кДж/моль, на поверхности ЖМК, объясняется каталитическим действием Fe_2O_3 , что подтверждается результатами экспериментов по окислению фенола на поверхности чистого Fe_2O_3 и смеси оксидов $Fe_2O_3+MnO_2$ (таблица 3). Процесс окисления фенолов на ЖМК по сравнению с окислением на MnO_2 протекает с более низкими скоростями, что объясняется понижением концентрации MnO_2 в ЖМК. Однако присутствие оксида железа (III) в ЖМК вносит вклад в значение константы скорости поверхностно-химической реакции и существенно понижает активационный барьер.

Зависимости концентрации $K_3[Fe(CN)_6]$ от времени протекания реакции с MnO_2 и на поверхности ЖМК при температуре от 313 до 353 К представлены на рисунке 3.

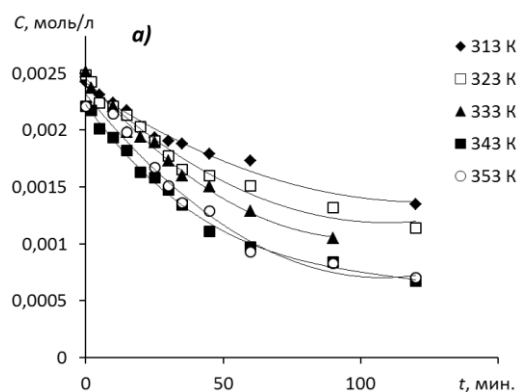


Рисунок 3.а – Зависимости концентрации цианистых соединений от времени при окислении оксидом марганца

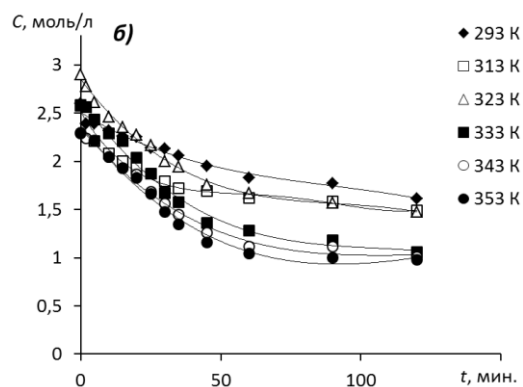


Рисунок 3.б – Зависимости концентрации цианистых соединений от времени при окислении на поверхности ЖМК

Аппроксимирующие уравнения и константы скорости, определенные по угловым коэффициентам, значения энергий активации, приведены в таблицах 4 и 5.

Таблица 4 - Аппроксимирующие уравнения зависимостей $1/C = \varphi(\tau)$ и константы скорости.

T, K	n	Аппроксимирующее уравнение	k, л/моль·мин	E, кДж/моль
313	2	$1/C = 2,930 \tau + 412,6$	2,930	27,82
323		$1/C = 4,192 \tau + 403,9$	4,192	
333		$1/C = 6,162 \tau + 398,0$	6,162	
343		$1/C = 8,662 \tau + 452,3$	8,662	
353		$1/C = 9,219 \tau + 453,5$	9,219	

Второй порядок реакции, а также независимость скорости реакции от соотношения ж:т и числа оборотов мешалки, позволяют предположить протекание реакции в кинетической области.

Таблица 5 – Аппроксимирующие уравнения зависимостей $1/C = \varphi(\tau)$ и константы скорости

T, K	ж:т, мл/г	Аппроксимирующие уравнения	k, л/моль·мин ⁻¹	E, кДж/моль
293	20	$1/C = 1,91 \tau + 3,840$	1,91	21,34
293	50	$1/C = 2,03 \tau + 4,437$	2,03	
313	20	$1/C = 3,49 \tau + 4,367$	3,49	
323	20	$1/C = 4,70 \tau + 3,451$	4,70	
323	50	$1/C = 4,75 \tau + 4,115$	4,75	
333	20	$1/C = 5,50 \tau + 3,882$	5,50	
333	50	$1/C = 5,50 \tau + 4,182$	5,50	
343	20	$1/C = 7,29 \tau + 4,364$	7,29	
353	20	$1/C = 8,36 \tau + 4,374$	8,36	

Процесс окислительной сорбции цианидов на ЖМК протекает по уравнению $MnO_2 + KCN + H_2O = Mn(OH)_2 + KNCO$.

Продуктами окисления цианистых соединений являются цианаты, которые неустойчивы и разлагаются на углекислоту, аммиак: $KNCO + 3H_2O = CO_2 + NH_4OH + KOH$.

Сопоставление результатов экспериментов по окислению $K_3[Fe(CN)_6]$ на поверхности ЖМК и оксида марганца позволяет заключить, что процесс протекает по сходному механизму и с практически одинаковыми кинетическими параметрами. В отличие от

окисления фенола, в случае цианистых соединений каталитического действия оксида железа (III) не выявлено.

2. Установленные физико-химические закономерности окисления фенолов и цианистых соединений позволили сформировать новое техническое решение для очистки промышленных стоков металлургических предприятий с применением многофункционального сорбента на основе железомарганцевых конкреций, которое позволяет повысить комплексность использования сырья и снизить затраты за сброс сточных вод.

Фенол и его производные находятся в сточных водах медно-никелевых предприятий (сливы со сгустителей медного концентрата 2,1 мг/л); в сточных водах хвостохранилищ флотационного обогащения сурьмяных руд фенолов содержится до 1,04 мг/л. Для сточных вод свинцово-обогащительных фабрик наличие фенола характерно даже в стоках после очистки (сливы со сгустителей свинцового концентрата 0,44 мг/л, хвостовой сток после флотации 3,5 мг/л, общий сток - до хвостохранилища 3,2 мг/л, после хвостохранилища 1,8 мг/л). Средний состав сточных вод свинцово-цинковых предприятий по наличию фенолов (сливы со сгустителей концентрата до 10,4 мг/л, общий сток до 16 мг/л). В сточных водах коксохимических производств содержание фенолов может достигать до 10-20 г/л, а цианидов до 0,1 г/л при аммиачно-сульфатном отделении, до 0,2 г/л при бензольном отделении.

Наличие цианидов, в воде после газоочистки, 0,015 г/л при выплавке передельного литейного чугуна, а также при выплавке ферромарганца наличие цианидов составляет до 0,028 мг/л. При производстве ферросплавов количество цианидов в сточных водах изменяется в зависимости от производства: производство силикомарганца до 25 мг/л, производство ферросилиция до 7 мг/л, производство передельного феррохрома до 700 мг/л. На гальванических производствах при электрохимическом цинковании и меднении образуются стоки с концентрацией цианидов при наличии ванн улавливания от 2 до 30 мг/л, а при отсутствии ванн улавливания свыше 30 мг/л. Сточные воды свинцово-цинковых предприятий имеют в своем составе цианиды в следующем количестве: сливы со сгустителей концентрата от 0,39 до 235 мг/л, в общем стоке до 44 мг/л.

На основе определенных закономерностей разработан ряд технических решений, предназначенных для очистки стоков

предприятий минерально-сырьевого профиля, содержащих фенол и его производные, а также цианистые соединения. Очистка сточных вод включает каталитическое окисление марганецсодержащим окислителем с автоматическим перемешиванием фаз, в качестве марганецсодержащего окислителя предлагается использовать железомарганцевые конкреции, содержащие оксид железа (III), в мольном соотношении 1:2 к активному оксиду марганца (IV). Полных аналогов данного сорбента не существует.

Способ обеспечивает обезвреживание сточных вод с высокой (до 1,2 г/л) и низкой (1,2 мг/л) концентрацией фенолов соответствующим понижением их концентрации до 0,15-0,18 г/л в высококонцентрированных растворах, и до ПДК (0,001 мг/л) в растворах с низкой концентрацией. При очистке стоков от цианидов их концентрация снижается до 1,1 г/л для концентрированных растворов, и до 1,5-1,7 мг/л для растворов с низкой концентрацией.

Время контакта фаз, рассчитанное по полученным кинетическим уравнениям:

$$\text{для фенолов: } w = 57472 \cdot e^{-(17,48/RT)} \cdot C^2$$

$$\text{для цианидов: } w = 132310,3 \cdot e^{-(27,82/RT)} \cdot C^2$$

составляет от 300 до 350 минут. В очищенной воде продукты восстановления MnO_2 (соединения Mn^{II}) отсутствуют за счет окисления кислородом: $Mn(OH)_2 + O_2 = MnO_2 + 2 OH^-$.

Очистку сильно загрязненных стоков (таблица 5) предложено выполнять в два этапа: на первом этапе происходит предварительная очистка стоков до уровня загрязнений по фенолам 0,15-10,18 г/л и по цианидам 0,13-0,19 г/л; на втором этапе производят доочистку стоков до уровня, не превышающего ПДК.

Таблица 5 - Степень очистки сточных вод в растворах с высоким и низким исходным содержанием фенолов.

	Концентрация вещества до реакции	Время контакта, мин.	Температурный интервал, К	Концентрация вещества после реакции
фенолы	1 – 1,2 г/л	300-350	303-343	0,15-0,18 г/л
	1,2 мг/л	300-350	303-343	0,001 мг/л
цианиды	1 – 1,1 г/л	350-400	303-353	0,13-0,19 г/л
	1,5-1,7 мг/л	350-400	303-353	0,07 мг/л

Баланс (таблица 6) составлен исходя из того, что плотность сточных вод 1 г/см^3 , максимальная сорбционная емкость ЖМК, 142,86 мг/г.

Таблица 6 - Суточный материальный баланс участка сорбционной очистки сточных вод от фенолов

Приход, кг/сут		Расход, кг/сут	
ЖМК, в т.ч.	48,43	Отработанный сорбент, в т.ч.	55,4
MnO ₂	19,0	MnO ₂	19,0
Fe ₂ O ₃	21,6	Fe ₂ O ₃	21,6
прочее	7,8	фенолы	6,92
		прочее	7,8
сточные воды, в т.ч.	288,3	очищенные стоки, в т.ч.	281,4
фенолы	6,9	фенолы	0,0003
прочее	281,4	прочее	281,4
Итого	336,75	Итого	336,75

Для больших объемов сточных вод с высокой концентрацией необходимо устанавливать три параллельных линии адсорберов с тремя адсорберами в линии, примерная схема представлена в приложении 2.

Согласно экономическим расчетам ожидаемый срок окупаемости проекта составит 3 года. Чистый дисконтированный доход приведен на рисунке 4.

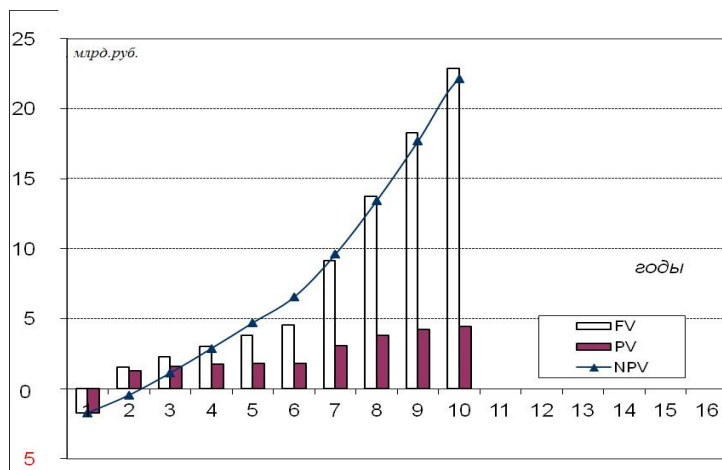


Рисунок 4 – Показатели чистого дисконтированного дохода за 10 лет.

Заключение

Представленная диссертация является научно-квалификационной работой, в которой предложено новое научно обоснованное техническое решение, направленное на очистку промышленных стоков металлургических предприятий от фенолов и цианистых соединений до уровня ПДК, позволяющее существенно снизить расход материальных ресурсов.

Основные научные и практические результаты работы:

1. Наличие в составе ЖМК Финского залива оксидов железа (III) и марганца (IV) в аморфной форме обуславливает наличие высокоразвитой поверхности и большого количества активных центров, что делает этот материал перспективным для обезвреживания промышленных стоков химико-металлургических предприятий.
2. Определен порядок и механизм окисления фенолов и цианидов на ЖМК и оксиде марганца (IV), получены константы скорости и энергии активации окисления фенолов и цианидов на пиролюзите и железомарганцевых конкрециях.
3. С участием оксида марганца происходит окислительная деструкция фенолов и цианистых соединений; продуктами окисления фенола являются гидрохинон и *n*-бензохинон, имеющие уровень ПДК в 200 меньший, чем у фенола; продуктами окисления цианистых

соединений являются цианаты, которые неустойчивы и разлагаются на углекислоту, аммиак, азот.

4. Выявлено каталитическое действие оксида железа (III) при окислении фенолов на поверхности ЖМК.

5. Научно обоснованы и разработаны технические решения, направленные на очистку стоков металлургических предприятий от фенольных и цианистых загрязняющих веществ.

6. По результатам лабораторных исследований по очистке сточных вод было установлено, что применение многофункционального сорбента на основе ЖМК имеет ряд преимуществ перед своими аналогами:

- в отличие от большинства сорбентов при применении ЖМК для очистки сточных вод нет необходимости предварительной водоподготовки и понижении концентрации фенолов и цианидов.

- сточные воды, очищаемые с помощью ЖМК, могут содержать взвешенные вещества, тяжелые металлы, а также нефтепродукты, данные загрязняющие вещества не влияют на окисляющую способность ЖМК.

- при сорбции на ЖМК, катионов тяжелых и цветных металлов не происходит снижение емкости сорбента – процесс идет по ионообменному механизму.

- для сорбента на основе ЖМК используется отсевная фракция минерала, не годная для металлургического передела; фракция, после процесса сорбции при необходимости может быть возвращена в основной металлургический цикл переработки.

- распад активированных комплексов не приводит к образованию катионов Mn^{2+} и Fe^{2+} в растворе, о чем свидетельствуют результаты рентгенофлуоресцентного анализа растворов.

7. Очистка сточных вод металлургических предприятий от фенолов и цианидов многофункциональным сорбентом на основе ЖМК позволит получить экономическую эффективность за счет вовлечения техногенных отходов и повышения степени очистки сточных вод.

8. Согласно расчетам экономический эффект от внедрения установки по очистке стоков, составит 300 млн.долларов чистой прибыли.

9. Срок окупаемости проекта составит 3.5 года.

Наиболее значимые публикации по теме диссертации:

1. Сулимова М.А., Сизяков В.М., Литвинова Т.Е., Васильев В.В., Использование отходов металлургического производства в качестве сорбента в промышленном водообороте // Черные Металлы. - 2016.-№8, С. 43-49.

2. Sulimova M.A., Litvinova T.E., Metallurgical production waste treatment efficiency increase, International Multidisciplinary Scientific Geoconference SGEM 16, Volume. II, Pages 569-575.

3. Д. Э. Чиркст, О.В. Черемисина, Сулимова М.А., Кужаева А.А., Згонник П.В. Кинетика окисления фенола диоксидом марганца // Журнал общей химии. - 2011. - Т. 81, вып. 4. - С. 612-617.

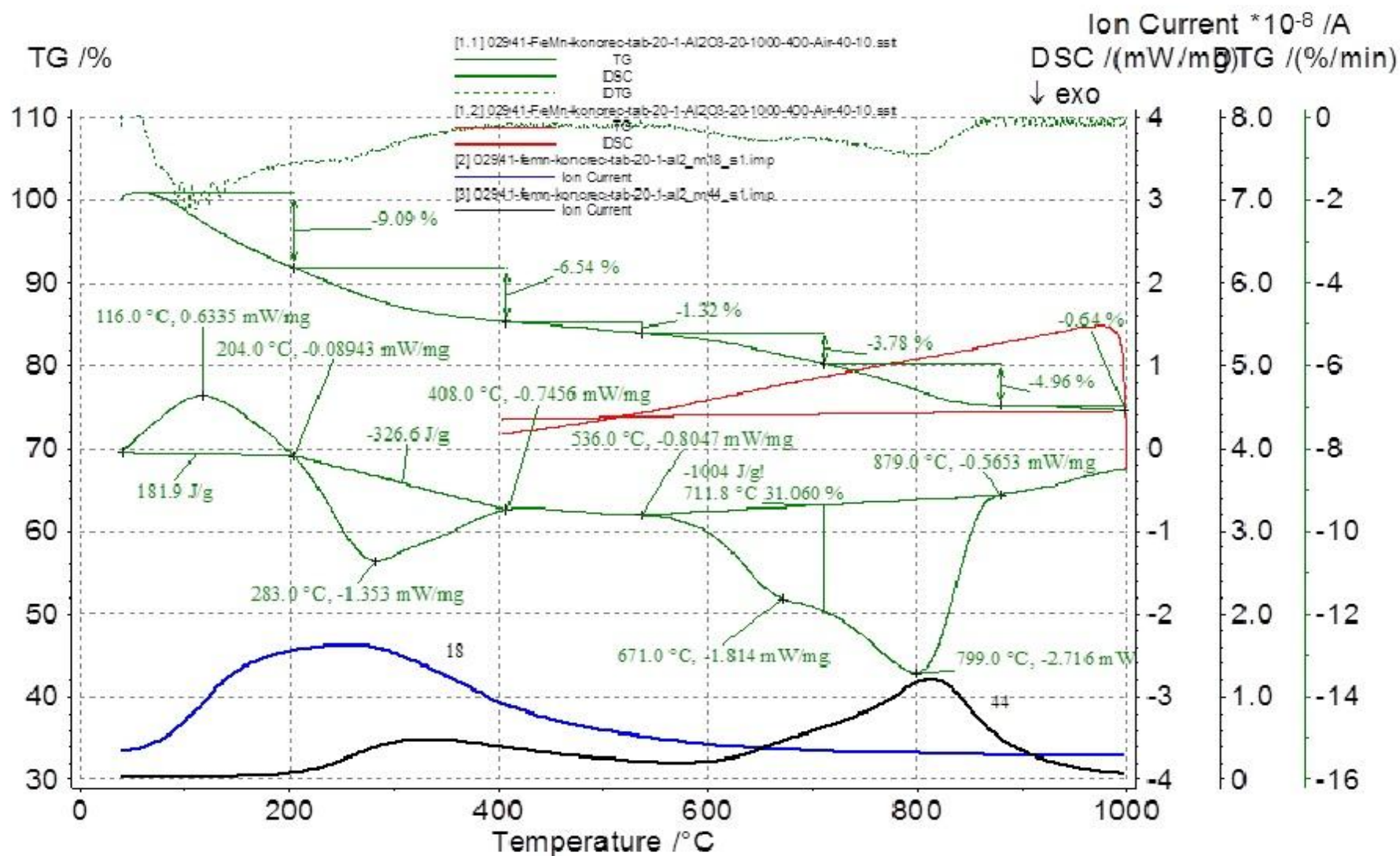
4. Черемисина О.В., Сулимова М.А., Чиркст Д.Э. Кинетика окисления фенола пиролюзитсодержащими минералами // Записки Горного института. 2013. Т. 202. С. 224-227.

5. Чиркст Д.Э., Черемисина О.В., Сулимова М.А. Кинетика окисления гексацианоферрата (III) пиролюзитом. // Журнал физической химии. 2013. Т. 87. № 6. С. 937-940.

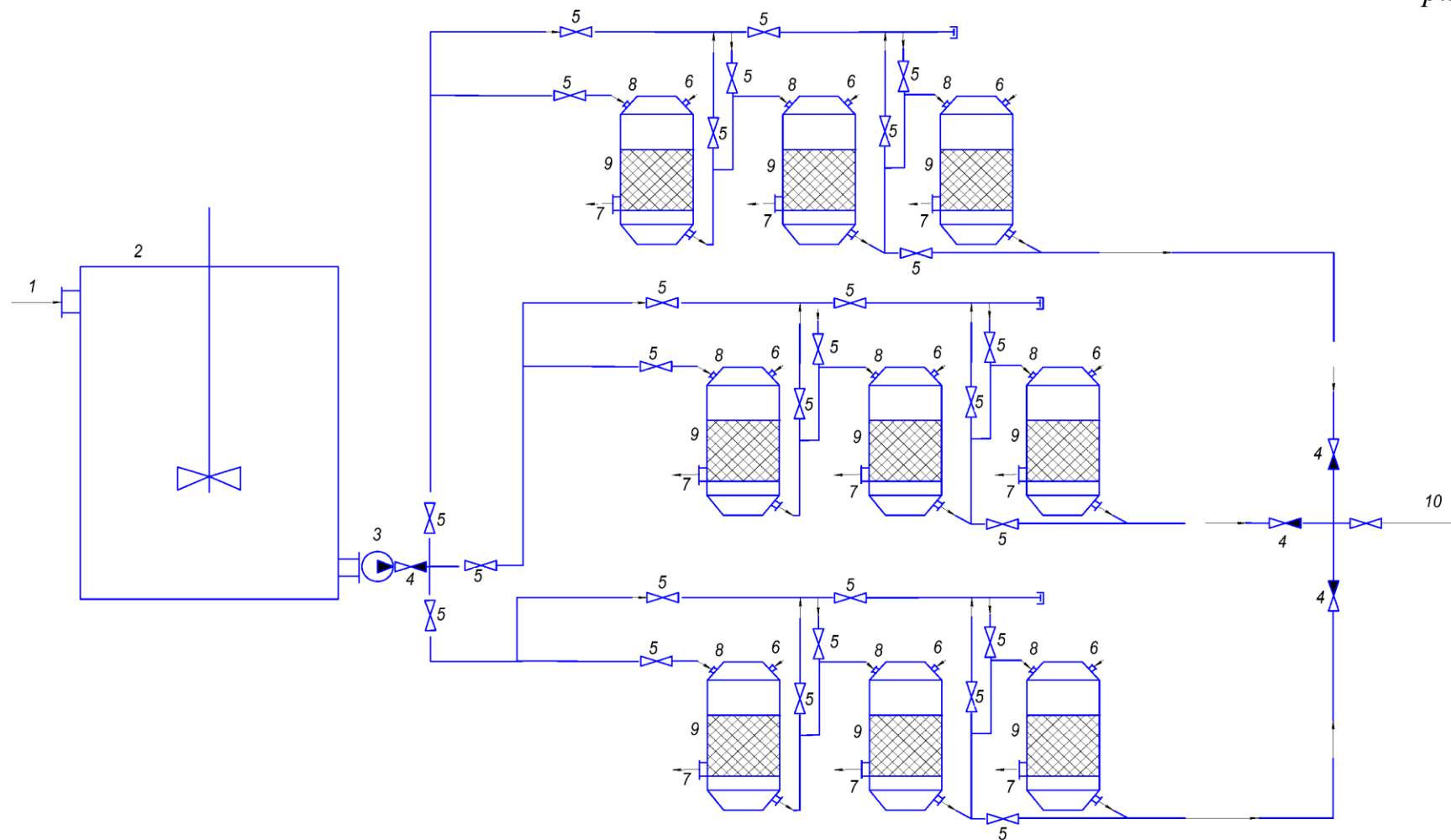
6. Sulimova M.A., Litvinova T.E., Lutskaa D.S., Cheremisina O.V., The application of ferromanganese concretions (FMC) to clean industrial drains from phenol and its derivatives, FOG - Freiberg Online Geoscience Volume 40, 21 July 2015, Pages 103-108.

7. Sulimova M.A. The usage of multifunctional sorbent based on ferromanganese nodules for neutralizing wastewater from oil refineries/Sulimova M.A., Litvinova T.E., Cheremisina O.V. // International Multidisciplinary Scientific Geoconference SGEM 17, Bulgaria, 2017, Volume.V, Pages 319-326.

8. Патент РФ № 2476384 Способ очистки сточных вод от фенолов / Сулимова М.А., Черемисина О.В., Чиркст Д.Э., Литвинова Т.Е. / публ. 27.02.2013.



Кривые TG, DTG, DSC и IC (ионного тока, за счет частиц с массой 18 и 44), полученные при нагревании образца железомарганцевых конкреций от 40 до 1100°C со скоростью 20°C в минуту и при охлаждении до 400°C.



- | | |
|---------------------|---|
| 1-Вход сточной воды | 6-Загрузка свежего сорбента |
| 2-Расходная мешалка | 7-Выгрузка отработанного сорбента |
| 3-Насос | 8-Подача сточной воды в адсорбер |
| 4-Обратный клапан | 9-Адсорбер |
| 5-Запорный вентиль | 10-Выпуск очищенной воды в систему оборотного водоснабжения |

Принципиальная схема трех параллельных линий адсорберов с тремя адсорберами в линии