

УДК 669.743.27: 669.054.83

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ  
МИКРОКОЛИЧЕСТВ ИОНОВ МЕДИ В СТОЧНЫХ ВОДАХ****Чупрова Л.В.***ФГБОУ ВО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова»,  
Магнитогорск, e-mail: lvch67@mail.ru*

В работе рассмотрены актуальные проблемы очистки и переработки сточных вод. Проанализированы факторы, влияющие на формирование массивов гидротехногенных образований на территории горных предприятий. Представлен катионный и анионный состав техногенных рудничных вод горных предприятий. Проанализирована эффективность применения существующих методов извлечения ценных компонентов из сточных вод горнопромышленные предприятия Уральского региона. Представлены достоинства и недостатки применения метода известкования. Представлены результаты исследования свойства различных реагентов, позволяющих достаточно селективно и эффективно извлекать малые концентрации катионов меди. Предложена методика эффективного и селективного извлечения ионов меди из малоконцентрированных растворов сточных вод горно-перерабатывающих предприятий. Рассмотрено мешающее влияние ионов железа на эффективность извлечения ионов меди из техногенных вод горных предприятий. Проанализировано возможность мешающего влияния ионов железа (III) на селективность определения микроколичеств ионов меди из двухкомпонентных медьсодержащих водных растворов. По результатам проведенных исследований установлено что, выбранная и адаптированная к исследуемым технологическим растворам методика в ходе дальнейшей работы позволяет с достаточной точностью определять остаточные макроколичества меди в исследуемых растворах.

**Ключевые слова:** медь, извлечение, сточные воды, эффективность, мешающее влияние, методика**PHYSICO-CHEMICAL METHODS FOR THE DETERMINATION OF  
MIKROKOLICHESTV OF COPPER IONS IN WASTEWATER****Chuprova L.V.***Nosov Magnitogorsk State Technical University, Magnitogorsk, e-mail: lvch67@mail.ru*

In the article the urgent problems of purification and recycling of wastewater. Analyzed the factors influencing the formation of massivbau gidratirovannykh formations on the territory of the mining enterprises. Submitted cationic and anionic composition of technogenic mine waters of mining enterprises. Analyzed the efficacy of existing methods of extraction of valuable components from waste waters of the mining enterprises of the Ural region. The advantages and disadvantages of the application of the method of liming. Presents results of a study of the properties of different reagents capable of selectively and efficiently removing small concentrations of copper cations. The proposed method is effective and selective extraction of copper ions from low-concentration solutions of wastewater of mining and processing enterprises. Considered the interfering influence of iron ions on the efficiency of extraction of ions of copper from technogenic water of mining enterprises. Analyzed the possibility of the interfering effect of ions of iron (III) selective determination of trace amounts of copper ions from copper-containing two-component aqueous solutions. According to the results of the research showed that selected and adapted to the researched technological solutions methodology in the course of further work allows with sufficient accuracy to determine residual mikrokolichestv of copper in the test solutions.

**Keywords:** copper, extraction, waste water efficiency, prevent influence, methods

Научно-технический прогресс постоянно увеличивает антропогенное воздействие на природную среду, и особое место здесь занимают горнодобывающая и горно-перерабатывающая промышленности. Отходы горных предприятий, сконцентрированные в различного рода отвалах, хвостохранилищах и складах, являются источниками загрязнения, как почв, так и водоемов [5–9].

В тоже время не нуждается в доказательстве тот факт, что значительная часть накопленных и продолжающих накапливаться отходов может быть использована для получения, как металлов, так и других полезных компонентов, ранее недоизвлеченных.

Координальным решением проблемы рационального использования при-

родных ресурсов и защиты окружающей природной среды от загрязнений является широкое внедрение малоотходных и ресурсосберегающих технологий, которые позволили бы более комплексно использовать природные минеральные ресурсы.

Одним из направлений выше изложенной проблемы является проблема доизвлечения ценных металлов, из техногенных вод горнодобывающих предприятий [4, 10]. Особенно актуальным является извлечение из сточных вод горнодобывающих предприятий Южного Урала меди и цинка, содержание которых колеблется в широких пределах и достигает 450 мг/дм<sup>3</sup> меди, 950 мг/дм<sup>3</sup> цинка (таблица [5, 10, 11]).

Содержание металлов в сточных водах ГОКов Челябинской области

Элемент	Ед.изм	Гайский ГОК		Сибайский ГОК	
		Сброс в карьер	Вода до очистки	Подотвальные воды	Сброс в хвостохранилище
Cu <sup>2+</sup>	мг/дм <sup>3</sup>	38,51	248,01	35,91	18,91
Zn <sup>2+</sup>	мг/дм <sup>3</sup>	–	163,56	106,93	–
Fe <sup>3+</sup>	мг/дм <sup>3</sup>	172,60	309,27	0,67	156,53
Pb <sup>2+</sup>	мг/дм <sup>3</sup>	8,41	0,086	–	1,47
Ca <sup>2+</sup>	мг/дм <sup>3</sup>	265,87	102,55	108,37	210,99
Mg <sup>2+</sup>	мг/дм <sup>3</sup>	12,00	449,31	1282,53	16,64

Нерациональное использование имеющихся в стране природных ресурсов приводит к тому, что только 1,5–2,0% из них превращается в товарный продукт, а остальное в виде систематических выбросов, стоков и других отходов поступает в окружающую среду [1,2]. Последующая отработка этих объектов и разработка технологий использования конечных продуктов позволяет повысить рентабельность производства, улучшить состояние атмосферы и водных ресурсов, а также сократить накопление отходов и отчуждение земель под их хранение.

Традиционные способы переработки сточных вод этих предприятий предполагают их нейтрализацию с использованием классических методов осаждения [3, 5]. Практически все горнопромышленные предприятия Уральского региона для обработки сточных вод в настоящее время используют метод известкования, позволяющий выделять основную массу тяжелых и цветных металлов в виде гидроксидов и основных солей без их разделения, и, следовательно, без дальнейшей переработки получаемых осадков в техногенные продукты и выделения из них цветных металлов. Осадки после известкования в дальнейшем не используются, поступают в хвостохранилища, из года в год, увеличивая их объемы.

В связи с этим, возникает проблема селективного извлечения меди либо до, либо после нейтрализации сточных вод, а также возможности дальнейшего использования получаемых осадков.

На сегодняшний день существует множество методов извлечения металлов из сточных вод в зависимости от концентрации металлов в них и объемов производства. На эффективность извлечения меди из раствора существенно влияет начальная концентрация катионов в растворе. При высоких концентрациях степень извлечения существенно увеличивается и в некоторых методах может достигать 100%. Поэтому наиболее актуально стоит вопрос об эффективности извлечения меди из вод с низкой концентрацией.

В связи с этим в рамках представленной работы исследовали свойства различных реагентов, позволяющих достаточно селективно и эффективно извлекать малые концентрации катионов меди и цинка (0,5–5 мг/дм<sup>3</sup>) из сточных вод горно-перерабатывающих предприятий Южного Урала, что позволило бы осуществлять практически безотходное извлечение меди и цинка из природных минеральных ресурсов, а также снизило бы негативное воздействие на водоемы Южного Урала (ПДК Cu<sup>2+</sup>).

На начальном этапе исследования изучались условия извлечения цветных металлов и в первую очередь – меди из кислых рудничных вод горно-обогатительных предприятий Южного Урала. Реализация указанной цели возможна только при наличии соответствующего комплекса методов исследования. В связи с этим была поставлена задача выбора достаточно чувствительной, надежной и экспрессной методики определения содержания меди (II) в анализируемых водных растворах.

В сточных водах обогатительных фабрик содержание меди варьируется в широких пределах в зависимости от места отбора проб в технологической цепочке, температуры, сезонности. Поэтому в ходе исследования возникла необходимость: во-первых, подбора соответствующих методик определения высоких, средних и низких содержаниях меди (II); во-вторых, их адаптации к целям исследования с учетом возможности совместного определения нескольких элементов (Cu<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> и др.) и, в-третьих, с учетом устранения мешающего влияния на результаты анализа присутствия сопутствующих элементов.

Изучение степени осаждения ионов меди (II), цинка, железа (II) и железа (III) проводилось в двухкомпонентных и четырехкомпонентных модельных системах. рН модельных систем устанавливали в интервале от 0,90 до 12,50. С целью учета колебаний суточного и сезонного состава сточных вод исходные концентрации катионов металлов в системах задавались в следующих преде-

лах: для ионов меди (II) – от 0,01 до 1,0 г/дм<sup>3</sup>; для ионов цинка – от 0,01 до 2,5 г/дм<sup>3</sup>; ионов железа (II) и железа (III) – от 0,1 до 5,0 г/дм<sup>3</sup>.

В ходе исследования для установления содержания меди (II) мы выбрали следующие методики:

– для высоких и средних концентраций меди (II) – метод йодометрического титрования и аммиачный спектрофотометрический метод;

– для микроколичеств меди(II) – фотометрические методы с пикрамин эpsilonом и диэтилдителиокарбаматом свинца.

Основной целью нашего исследования являлось извлечение меди и др. тяжелых металлов из сточных вод горных предприятий, то методы определения остаточного содержания ионов меди (II) после ее извлечения, то есть методы определения микроколичеств меди оказались особенно значимыми для работы.

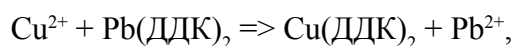
Сущность метода спектрофотометрического определения ионов меди(II) с пикрамин эpsilonом заключается в том, что катионы  $Cu^{2+}$  в слабодиссоциирующей среде образуют

с пикрамин эpsilonом стойкое комплексное соединение малиново-красного цвета.

Также при отработке методики и ее адаптации к целям исследования была изучена возможность определения меди (II) в присутствии катионов железа (III). Для этого проведено две серии экспериментов: серия 1 – в отсутствии ионов  $Fe^{3+}$  (фоновая концентрация ионов меди 0,005–0,06 мг/дм<sup>3</sup>) и серия 2 – в присутствии 1 мг/см<sup>3</sup> ионов  $Fe^{3+}$  (концентрация 0,5 и 1,0 мг/дм<sup>3</sup>).

Экспериментальные данные, полученные для построения калибровочных графиков представлены на рис. 1 и 2.

Сущность метода спектрофотометрического определения ионов меди (II) с диэтилдителиокарбаматом свинца основано на образовании окрашенного внутримолекулярного соединения желтого цвета – диэтилдителиокарбамат меди при взаимодействии ионов меди(II) с диэтилдителиокарбаматом свинца по схеме:



где (ДДК)<sub>2</sub> – ион диэтилдителиокарбамат.

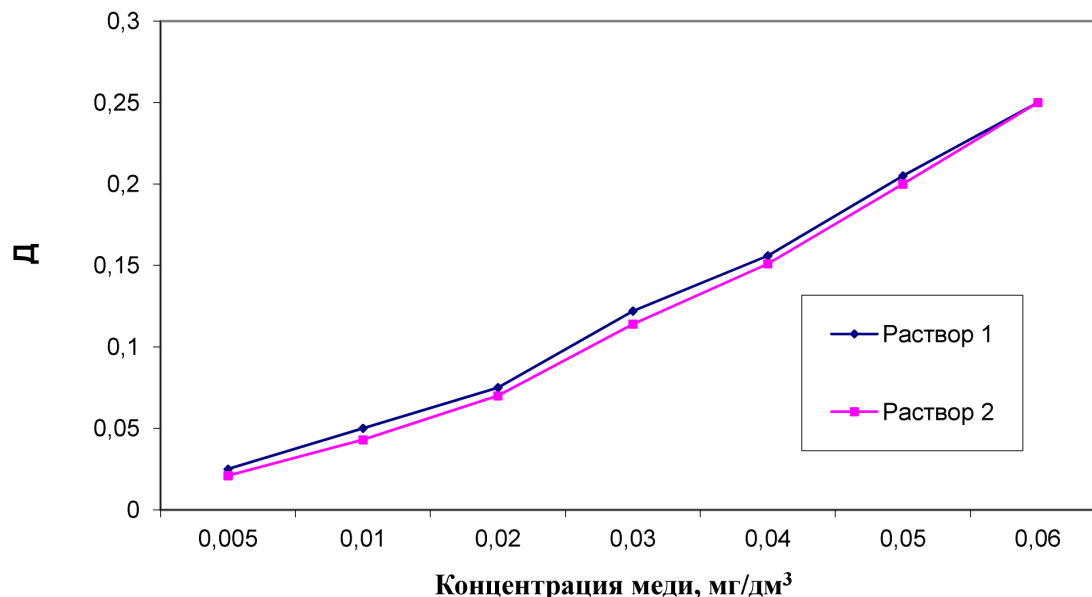


Рис. 1. Калибровочные кривые зависимости оптической плотности раствора от концентрации ионов  $Cu^{2+}$  (при введении мешающих катионов и без введения)

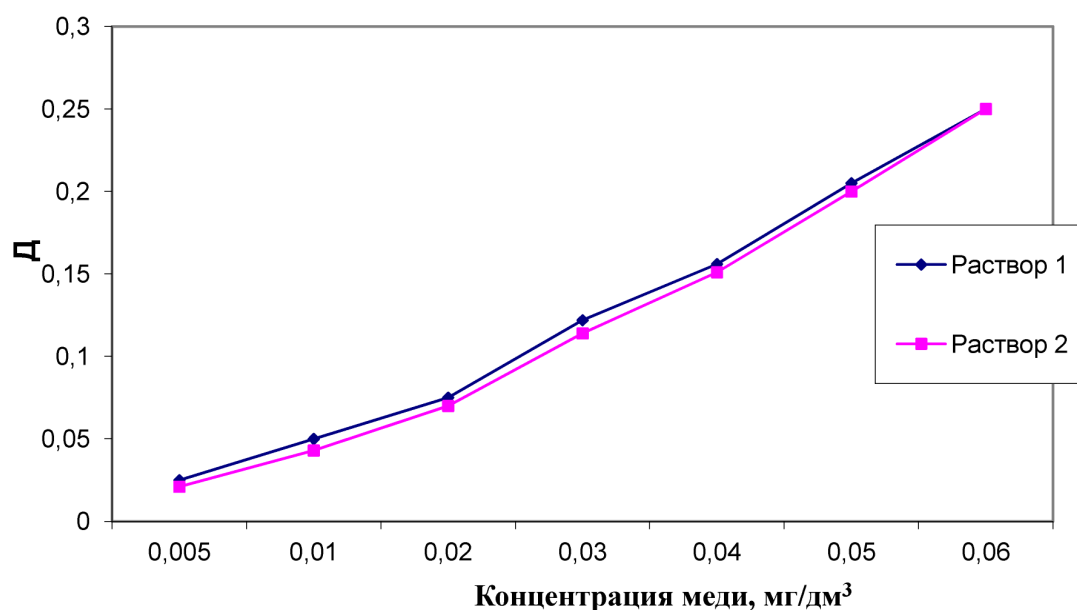


Рис. 2. Калибровочные кривые зависимости оптической плотности раствора от концентрации ионов  $Cu^{2+}$  (при введении мешающих катионов железа III и без введения)

Полученные зависимости свидетельствуют об отсутствии мешающего влияния катионов железа (III) на определение меди данным методом – калибровочные кривые практически совпадают.

Таким образом, выбранная и адаптированная к исследуемым технологическим растворам методика в ходе дальнейшей работы позволяет с достаточной точностью определять остаточные макроколичества меди в исследуемых растворах.

#### Список литературы

1. Емлин Э.Ф. Техногенез колчеданных месторождений Урала. – Свердловск: Изд-во Урал. университета, 1991. – 256 с.
2. Курбангалеев С.Ш. Природоохранная деятельность ОАО «Учалинский ГОК» // Изв. вузов. Горный журнал, 2004, № 3. – С.52 – 56.
3. Минигазимов Н.С., Мустафин С.К., Зайнуллин Х.Н. Влияние горнодобывающего комплекса на состояние окружающей среды Южного Урала (на примере Респ. Башкортостан) // Экологические проблемы промышленных зон Урала: Сб. науч. трудов межд. науч. техн. конф. – Магнитогорск, 1998. – Т. 1. – С. 42–48.
4. Мишурина О.А. Технология электрофлотационного извлечения марганца в комплексной переработке гидротехногенных георесурсов медноколчеданных месторождений – автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук // Магнитогорский государ-

ственный технический университет им. Г.И. Носова. Магнитогорск, 2010.

5. Мишурина О.А., Муллина Э.Р. Химические закономерности процесса селективного извлечения марганца из техногенных вод // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. – 2012. – № 3. – С. 58–62.
6. Мишурина О.А., Чупрова Л.В., Муллина Э.Р. Особенности химических способов извлечения марганца из технических растворов. // Молодой ученый. – 2013. – № 5. – С. 84–86.
7. 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.
8. Мишурина О.А., Чупрова Л.В., Муллина Э.Р. Химические превращения кислородсодержащих ионов хлора растворов при разных значениях диапазона pH. // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2014. № 2–2. С. 43–46.
9. Муллина Э.Р., Чупрова Л.В., Мишурина О.А., Ершова О.В. К химизму процессов селективного разделения поликатионных технологических растворов // Современные проблемы науки и образования. – 2014. – № 6. – С. 156.
10. Мустафин А.Г., Ковтуненко С.В., Пестриков С.В., Сабитова З.Ш. Исследование экологического состояния реки Таналык республики Башкортостан // Вестник Башкирского университета. – 2007. – Т. 12; № 4. – С. 43–44.
11. Табаксблат Л.С. Техногенные попутные воды месторождений Урала // Известия вузов. Горный журнал. – 1997. – № 11. – С. 66 – 75.