

УДК 669.054.8:669.053.4

К ПРОБЛЕМЕ ДЕМАНГАНИЗАЦИИ ТЕХНОГЕННЫХ ВОД ГОРНЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ

Солодков С.Н.

*Сибайский подземный рудник Сибайского филиала ОАО «Учалинский ГОК», Сибай,
e-mail: Fhneh196723@mail.ru*

Данная статья посвящена актуальному вопросу переработки техногенных вод ГОКов медноколчеданных месторождений. В частности рассмотрена актуальность деманганизации техногенных вод, формирующихся на территории горных предприятий. Предложен комплекс методов по переработке и очистке гидротехногенных образований.

Ключевые слова: марганец, извлечение, переработка, окислительное осаждение, активный хлор

TO THE PROBLEM OF DEMANGANIZATION OF TECHNOGENIC WATERS OF MINING ENTERPRISES

Solodkov S.N.

*Sibaysky underground mine of Sibaysky branch of JSC «Uchalinsky GOK», Sibay,
e-mail: Fhneh196723@mail.ru*

This article is devoted to the topical issue of processing of technogenic water GOKov base metal massive sulphide deposits. In particular, the authors consider the demanganization of industrial waters are formed on the territory of the mountain enterprises. The complex of methods for processing and cleaning гидротехногенных образований.

Keywords: manganese, extraction, processing, oxidative deposition, active chlorine

Техногенные воды ГОКов являются одними из основных источников поступления токсичных металлов в поверхностные и подземные водоемы. Так, по данным института геологии Уфимского научного центра РАН на Сибайском и других медноколчеданных месторождениях вблизи рудных тел, залегающих среди туфогенных пород кислого состава, под влиянием окисляющихся сульфидов формируются кислые (рН 1,8 – 4,3), исключительно сульфатные воды (до 96 % сульфат-ионов) поликомпонентного состава с минерализацией до 8–12 г/дм³ [1,6]. При этом, по данным ученых Башкирского государственного университета приоритетными загрязнителями являются: медь, железо и марганец [1].

Анализ техногенных водных объектов, формирующихся на территории ГОКов Южного Урала, показал, что концентрация основных металлов в рудничных кислых водах составила: по Cu 541,5 мг/дм³, по Fe 880,4 мг/дм³ и по Mn 207,5 мг/дм³, что естественным образом негативно сказалось на качестве воды прилегающих поверхностных водоемов.

Таким образом, очевиден вывод о необходимости вовлечения кислых рудничных вод в переработку и разработки новых инновационных технологий извлечения катионных форм металлов из техногенного гидроминерального сырья, обеспечивающих предотвращение сброса токсичных гидроминеральных стоков в природные водоемы.

Проведенные аналитические исследования кислых рудничных вод ГОКов Южного Урала показали, что данные воды, наряду с высоким содержанием таких металлов как медь, цинк и железо, характеризуются так же и высоким содержанием ионов Mn²⁺. Это позволяет, учитывая объемы гидротехногенных образований классифицировать данные воды как «жидкое» техногенное марганецсодержащее сырье [2, 3].

Целесообразность глубокой селективной переработки техногенных марганецсодержащих гидроресурсов ГОКов обусловлена так же и тем, что после распада СССР основные месторождения многих видов минерального сырья, в частности богатые месторождения марганца, остались за пределами России (Украина, Грузия и др.). В связи с этим на сегодняшний день в России остро стоит вопрос об изыскании дополнительных источников получения различных соединений марганца, широко используемых в металлургической и других областях промышленности.

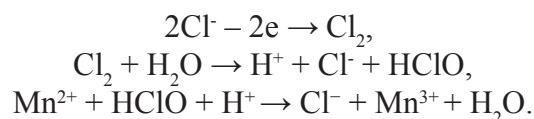
Для разработки эффективного способа извлечения марганца и других ценных компонентов из сточных вод необходимо всегда иметь четкое представление о химических формах, в которых они находятся в водных растворах. Поскольку химическое поведение каждого металла имеет свои особенности, то необходимо эти особенности учитывать в каждом конкретном случае.

Катионы металлов, попадая в водный раствор, претерпевают различные превращения вследствие гидратации и комплексообразования и образуют ассоциаты различного состава и знака. Так, например, медь в исследуемых сточных водах находится в зависимости от pH стока и в катионной форме $[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2+}$, и в анионных формах $[\text{CuCl}_4]^{2-}$, $[\text{CuCl}_3(\text{OH})_2]^-$. Марганец также в зависимости от pH и матричного состава вод может находиться в виде анионов MnO_4^{2-} , MnO_4^- , в виде катиона Mn^{2+} и в виде дисперсной фазы: $\text{Mn}(\text{OH})_3$ и $\text{Mn}(\text{OH})_4$ [2, 4].

Таким образом, разнообразие форм существования металлов в растворах техногенных вод существенно усложняет задачу концентрирования и селективного извлечения даже одного и того же металла. Сегодня, на ГОКах Урала, для доочистки сточных вод от катионов металлов, которые в несколько раз превышают ПДК их в растворе, в основном используется метод известкования. Данный метод не дает возможности селективно разделять исследуемые поликатионные растворы, т.к. pH среды раствора, при котором начинается процесс осаждения вышеуказанных металлов, лежит в достаточно близких пределах [5]. Поэтому, для селективного извлечения ионов марганца и других металлов необходимо применение других более эффективных методов.

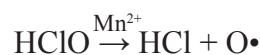
Учитывая высокие концентрации хлорид-ионов в кислых подотвальных водах медноколчеданного комплекса, для извлечения ионов Mn^{2+} предлагается применение метода окислительного осаждения с использованием в качестве окислителя рас-

творов хлорсодержащих окислителей. Сущность метода заключается в следующем:



Полученные результаты исследований подтвердили эффективность применения данного метода для полного извлечения марганца в виде дисперсной фазы [2,3].

Анализ опыта использования «активного хлора» в качестве окислителя при окислении переходных металлов показал, что процесс окислительного осаждения Mn (II) происходит под действием атомарного кислорода, образующегося при восстановлении «активного хлора» ионами Mn^{2+} . Причем ионы Mn^{2+} в окислительной системе выступают не только как восстановители, но и как катализаторы процесса [3]:



На основании анализа литературных данных установлено что, процесс окислительного осаждения ионов марганца (II) в виде дисперсной фазы «активными формами хлора» будет протекать с большей скоростью при минимальном расходе реагента-окислителя в диапазоне pH от 4,5 до 7,5 [3, 4].

На основании расчетов значений произведений растворимости гидроксидов меди, цинка и железа определены значения pH растворов, при которых наблюдается выпадение данных гидроксидов в виде осадка (табл. 1).

Таблица 1

Значения pH образования гидроксидов меди, железа и цинка

Гидроксиды	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$\text{Fe}(\text{OH})_2$	$\text{Cu}(\text{OH})_2$	$\text{Zn}(\text{OH})_2$
pH начала осаждения	2,0	7,2	5,1	7,5
pH при котором гидроксид более не растворим	4,1	8,0	7,0	9,0

Для рассмотрения возможности селективного извлечения ионов марганца (II) из многокомпонентных систем в виде дисперсной фазы нами были исследованы процессы соосаждения гидроксидов меди, цинка и железа после ведения окислителя – «активного хлора» (имеющего щелочную среду).

Исследования проводились на двухкомпонентных модельных системах: $\text{Mn}^{2+}\text{-Fe}^{3+}$; $\text{Mn}^{2+}\text{-Cu}^{2+}$; $\text{Mn}^{2+}\text{-Zn}^{2+}$ и на четырехкомпонентных модельных системах: $\text{Mn}^{2+}\text{-Fe}^{3+}\text{-Cu}^{2+}\text{-Zn}^{2+}$. Концентрация ионов марганца (II) во всех модельных системах составила 100 мг/дм^3 . Полученные данные представлены в табл. 2, 3.

Таблица 2

Двухкомпонентные модельные системы

Исходная концентрация компонентов системы, мг/дм ³	pH _{нач}	pH _{кон}	D _{опт} растворов	Коэффициент разведения пробы	C _{остр} , мг/дм ³
Модельные системы Mn ²⁺ – Fe ³⁺					
C _{Mn} ²⁺ = 100 мг/дм ³	2,5	7,1	0	0	следы
C _{Fe} ³⁺ = 200 мг/дм ³	2,5	7,1	0	0	следы
C _{Mn} ²⁺ = 100 мг/дм ³	2,5	7,1	0	0	следы
C _{Fe} ³⁺ = 240 мг/дм ³	2,5	7,1	0	0	следы
C _{Mn} ²⁺ = 100 мг/дм ³	2,5	7,1	0	0	следы
C _{Fe} ³⁺ = 280 мг/дм ³	2,5	7,1	0	0	следы
Модельные системы Mn ²⁺ – Cu ²⁺					
C _{Mn} ²⁺ = 100 мг/дм ³	2,5	7,1	0	0	следы
C _{Cu} ²⁺ = 200 мг/дм ³	2,5	7,1	0	0	следы
C _{Mn} ²⁺ = 100 мг/дм ³	2,5	7,1	0	0	следы
C _{Cu} ²⁺ = 240 мг/дм ³	2,5	7,1	0	0	следы
C _{Mn} ²⁺ = 100 мг/дм ³	2,5	7,1	0	0	следы
C _{Cu} ²⁺ = 280 мг/дм ³	2,5	7,1	0	0	следы
Модельные системы Mn ²⁺ – Zn ²⁺					
C _{Mn} ²⁺ = 100 мг/дм ³	2,5	7,1	0	0	следы
C _{Zn} ²⁺ = 200 мг/дм ³	2,5	7,1	0,17	20 раз	19,4
C _{Mn} ²⁺ = 100 мг/дм ³	2,5	7,1	0	0	следы
C _{Zn} ²⁺ = 240 мг/дм ³	2,5	7,1	0,173	40 раз	38,8
C _{Mn} ²⁺ = 100 мг/дм ³	2,5	7,1	0	0	следы
C _{Zn} ²⁺ = 280 мг/дм ³	2,5	7,1	0,175	80 раз	78,4

Таблица 3

Четырехкомпонентная модельная система

Исходная концентрация компонентов системы, мг/дм ³	pH _{нач}	pH _{кон}	D _{опт} растворов	Коэффициент разведения пробы	C _{остр} , мг/дм ³
C _{Mn} ²⁺ = 100 мг/дм ³	2,5	7,1	0	0	следы
C _{Fe} ³⁺ = 200 мг/дм ³	2,5	7,1	0	0	следы
C _{Cu} ²⁺ = 200 мг/дм ³	2,5	7,1	0	0	следы
C _{Zn} ²⁺ = 200 мг/дм ³	2,5	7,1	0,17	80 раз	76,8

Полученные данные показали, что в многокомпонентной системе в интервале pH от 4,5 до 7,5 наблюдается соосаждение гидроксидов всех присутствующих ионов тяжелых металлов, за исключением цинка, причем установлено что, гидроксид железа (III), являющийся естественным сорбентом, усиливает процесс кислотно-основного соосаждения гидроксидов вышеуказанных металлов, за исключением цинка, смещая pH их осаждения в более кислую область. Процесс соосаждения гидроксида цинка наблюдается в диапазоне pH от 8 до 9.

Таким образом, результаты исследований показали, что применение процесса окислительного осаждения Mn (II) из многокомпонентных водных систем (Mn²⁺-Fe_{общ}³⁺-Cu²⁺-Zn²⁺) позволяет селективно извлекать ионы Mn²⁺ и Zn²⁺. Для извлечения ионов Cu²⁺ целесообразно использовать гальванические методы (например, цементация), которые позволяют селективно извлекать медь из кислых подотвалных вод ГОКов, не изменяя при этом концентрацию ионов Mn²⁺ в водных системах, ввиду существенной разницы в значениях стандартных электродных по-

тенциалов данных металлов ($\varphi_{\text{Mn}}^0 = -1,18 \text{ В}$, $\varphi_{\text{Cu}}^0 = + 0,34 \text{ В}$). Затем, после извлечения меди из кислых стоков, необходимо селективно извлечь железо. Для этого целесообразно использовать метод кислотно-основного осаждения, позволяющий путем доведения рН системы до 4,0 практически полностью осадить железо в виде гидроксида $\text{Fe}(\text{OH})_3$. И далее проводить процесс окислительно-восстановительного извлечения $\text{Mn}(\text{II})$ в диапазоне рН от 4,5 до 7,5. В диапазоне рН от 8,0 возможно кислотно-основное осаждение ионов цинка.

Список литературы

1. Абдрахманов Р.Ф., Ахметов Р.М. Влияние техногенеза на поверхностные и подземные воды Башкирского Зауралья и их охрана от загрязнения и истощения // Геологический сборник. 2006 № 6 Информационные материалы. С. 266-269.
2. Мишурина О.А. Технология электрофлотационного извлечения марганца в комплексной переработке гидро-техногенных георесурсов медноколчеданных месторождений. – автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук // Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова. Магнитогорск, 2010.
3. 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.
4. Мишурина О.А., Чупрова Л.В., Муллина Э.Р. Особенности химических способов извлечения марганца из технических растворов // Молодой ученый. 2013. № 5. С. 84-86.
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. 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.