

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПЕРЕРАБОТКИ ГИДРОТЕХНОГЕННЫХ ОБРАЗОВАНИЙ НА ТЕРРИТОРИИ ГОРНЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ

Муллина Э.Р.

ФГБОУ ВО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова»,  
Магнитогорск, e-mail: erm\_73@mail.ru

Статья посвящена актуальному вопросу переработки гидротехногенных образований, формирующихся на территории горных предприятий медноколчеданного комплекса. Дана характеристика объекта исследований – гидротехногенных георесурсов ГОКов медноколчеданных месторождений. Представлен анализ условий формирования жидких георесурсов в условиях техногенеза медно-колчеданных месторождений. Рассмотрены основные факторы, формирующие химический состав исследуемых объектов. Дан анализ схем сбора техногенных вод на горнорудных предприятиях Южного Урала. Обоснована целесообразность вовлечения в переработку кислых рудничных вод медноколчеданного комплекса Южного Урала с целью извлечения ценных компонентов. Установлено, что содержание марганца и объемы образующихся кислых стоков на территории горных предприятий медноколчеданного комплекса позволяют классифицировать данные воды техногенное марганецсодержащее сырье. Проведен анализ существующих методов извлечения марганца из техногенных водоемов. Представлены основные достоинства и недостатки существующих методов переработки марганецсодержащего гидротехногенного сырья. Предложен эффективный метод извлечения марганца из техногенных вод горных предприятий медноколчеданного комплекса.

**Ключевые слова:** техногенные ресурсы, условия формирования, переработка, извлечение, марганец

## PHYSICO-CHEMICAL ASPECTS OF PROCESSING GIDRATIROVANNYKH FORMATIONS ON THE TERRITORY OF THE MINING ENTERPRISES

Mullina E.R.

Nosov Magnitogorsk State Technical University, Magnitogorsk, e-mail: erm\_73@mail.ru

The article is devoted to the pressing question of processing of gidrotekhnogennykh educations, formed on territory of GOKov of mednokolchedannykh deposits. Is description of object of researches given – gidrotekhnogennykh georesursov GOKov of mednokolchedannykh deposits. The analysis of terms of forming of liquid georesursov is presented in the conditions of technogenesis of copper-muffle deposits. Basic factors, formings chemical composition of the probed objects, are considered. The analysis of charts of collection of technogenic waters is given on the mining enterprises of South Ural. Expediency of involvement in processing of acidic miner waters of a chalcopyrite complex of South Ural for the purpose of extraction of valuable components is proved. It is established that the maintenance of Mn (II) and volumes of the formed sour drains in the territory of GOKov South Ural allow classifying these waters as «liquid» technogenic manganets-soderzhashchy raw materials. The analysis of the existing methods of extraction of manganese from technogenic reservoirs is carried out. The main merits and demerits of the existing methods of processing of manganets-soderzhashchy hydrotechnogenic raw materials are presented. The effective method of extraction manganese from technogenic waters of the mountain enterprises of a chalcopyrite complex is offered.

**Keywords:** man-made resources, conditions of formation, processing, valuable components

Добыча полезных ископаемых подземным и открытым способами сопровождается сбросом на поверхность значительного объема кислых вод (рН 2 – 4), содержащих в большом количестве различные ценные элементы. Дополнительный объем экологически вредных стоков дают подотвальные воды. Так только в Свердловской области объем сбрасываемых вод от горнодобывающих предприятий превышает 100 млн<sup>3</sup>/год и на поверхность земли понимают в год около 21 тыс. т меди, 5,5 тыс. т цинка, 50 тыс. т железа и 90 тыс. т серной кислоты [1, 5, 10].

Такие большие объемы образующихся вод горнодобывающие предприятия использовать не имеют возможности. Практически на всех горных предприятиях воды подвергаются нейтрализации известью с осажде-

нием при этом различных металлов (меди, цинка, железа, марганец и др.) в виде гидроокисей на дне искусственных прудов (шламонакопителей) и сбросом осветленных в этих прудках нейтрализованных вод в естественные водоемы. В некоторых случаях перед известкованием сбросных вод осуществляют операцию цементации на железосодержащем ломе с целью извлечения меди [3, 4, 8].

Шламы складываются в прудах отстойника и представляют собой пастообразную массу влажностью 50–60%, с крупностью частиц менее 50 мкм. В уральских отстойниках шламов накоплено к настоящему времени десятки миллионов кубометров шламов, содержащих медь, цинк, железо, марганец, алюминий, кобальт, никель, свинец и др.

Для утилизации этих шламов отгораются территории под промышленные полигоны, а тяжелые и цветные металлы теряются при захоронении [2, 6, 10].

Нейтрализационная и другие технологии используемые в настоящее время действительно освобождают сбросные воды от тяжелых металлов до норм ПДС, создавая при этом техногенные образования для будущих поколений, но тем не менее существующая технология нейтрализации обладает недостатками: достигается только обезвреживание воды; общее содержание очищенных вод значительно превышает допустимые нормы для их сброса в рыбохозяйственные водоемы. Современные требования к сбросным водам требуют более глубокой и качественной очистки. Появляется проблема складирования шламов. Находящиеся в растворенном виде металлы переводятся в тонкодисперсные осадки с большим содержанием карбонатов, т.е. последующие условия их выделения становятся неблагоприятными; сами по себе осадки без их переработки не могут быть использованы. Эффективных технологий по получению кондиционных осадков, селективному разделению шламов содержащих ценные компоненты с целью получения из них товарной продукции в настоящее время отсутствуют. Совершенствование технологии очистки гидротехногенных георесурсов с целью извлечения ценных металлов позволит решить актуальные задачи – повышение полноты использования природных ресурсов за счет использования экологически вредных шахтных вод, получение полезных продуктов вместо экологически опасных отходов.

Некоторые из тяжелых металлов, присутствующих в сточных водах ГОКов относятся к числу редких и дорогостоящих, и их селективное выделение представляет собой самостоятельный интерес для дальнейшей переработки и вторичного использования. К числу таких металлов можно отнести марганец, соединения которого эффективно используются в металлургической отрасли, в качестве добавок к различным маркам стали [7, 9].

Процесс формирования потоков марганецсодержащих гидроминеральных георесурсов делится на три этапа: создание базы данных на основе исследования техногенных вод и классификация стоков; выбор метода очистки сточных вод в соответствии с технологической классификацией; управление водными ресурсами – формирование потоков [7].

Сточные воды могут быть отнесены к разным классам в соответствии с предложенной классификацией марганецсодер-

жащих техногенных гидроминеральных ресурсов. Рассмотрение данного вопроса с экономической точки зрения достаточно целесообразно, т.к., основными промышленными предприятиями Южного Урала являются предприятия черной металлургии, которые эффективно используют различные соединения марганца. На сегодняшний день запасы марганцевых руд в России достаточно невелики и их разработка осуществляется лишь в незначительных количествах, поэтому марганец в России в настоящее время стал одним из остродефицитных компонентов сталеплавильного производства. В связи с этим, как одним из вариантов решения данной проблемы может стать процесс извлечения его из техногенных вод ГОКов Южного Урала.

В техногенных гидроресурсах горнорудных предприятий Южного Урала марганец содержится: в попутно забираемых сточных водах – в основном в ионной форме преимущественно в виде сульфатов; в сточных водах технологических процессов медь присутствует в форме растворимых комплексных соединений и коллоидных осадков гидроксидов и карбонатов.

По значению рН выделяют две группы техногенных гидроминеральных ресурсов горнорудных предприятий:

Первая группа – сточные воды с преобладанием марганца в ионной форме. К этой группе в зависимости от концентрации ионов марганца можно отнести воды со значением активной реакции в интервале рН от 1,5 до 4,2.

Вторая группа – сточные воды с преобладанием марганца в виде коллоидных структур гидроксидов.

По значению концентрации марганца в техногенных гидроминеральных ресурсах выделены три группы вод. Первая группа – воды с содержанием до 3 мг/дм<sup>3</sup> – требуют очистки до норм ПДК и не являются медным ресурсом. Вторая группа – 3...50 мг/дм<sup>3</sup> – требуют очистки до норм ПДК, ПДС, марганцевым ресурсом могут являться при достаточных расходах. Третья группа более 50 мг/дм<sup>3</sup> – должны быть использованы как марганецсодержащий гидроресурс.

В настоящее время для селективного извлечения марганца из водных растворов на практике наиболее часто реализуются следующие методы: сорбции; ионной флотации; аэрации; катионирования; окислительно-восстановительного осаждения.

Наилучшими сорбционными свойствами по отношению к примесям марганца обладают магниево-минералы силикатных и карбонатных пород. Изучение состава и структуры выбранных пород показало,

что их образцы имеют относительно развитую поверхность и не содержат канцерогенных примесей, а так же токсичных веществ, препятствующих применению минералов в качестве сорбентов в процессах очистки сточных вод. Во многих районах России, Украины, Белоруссии перспективно использование такого природного сорбента, как торф, так как это вещество нетоксично и дешево.

Одним из эффективных методов концентрирования ионов тяжелых металлов из растворов является метод ионной флотации. Для извлечения малых количеств марганца (II) (10–20 мг/л) из водных растворов в пенную фракцию на практике в качестве собирателя используется анионное поверхностно-активное вещество – сульфенол. При этом степень извлечения марганца (II) в пену существенно зависит от pH среды. Максимальная степень извлечения марганца (II) наблюдается при  $\text{pH} > 2,0$  [4, 7, 9].

Данная технологическая схема используется при извлечении соединений  $\text{Mn(II)}$  из сточных (сливных) вод одного из металлургических предприятий Пермской области. Ограниченность применения флотационных методов для очистки сточных вод объясняется тем, что используемые собиратели обладают токсическими свойствами и нормируются по токсикологическому и санитарному лимитирующему показателю вредности.

Сущность метода аэрации заключается в том, что при аэрации воды удаляется часть углекислоты и происходит насыщение воды кислородом воздуха. При удалении углекислоты значение pH воды возрастает, что способствует ускорению процессов окисления и гидролиза марганца с образованием гидроксида марганца  $\text{Mn(OH)}_4$ , с последующей его коагуляцией.

Двухвалентный марганец медленно окисляется в трех- и четырех валентный растворенным в воде кислородом воздуха. При значениях  $\text{pH} \sim 9$  образующаяся гидроокись марганца выпадает в осадок в виде  $\text{Mn(OH)}_3$  и  $\text{Mn(OH)}_4$ . При фильтровании содержащей марганец аэрированной и подщелоченной воды через песчаный фильтр на поверхности зерен песка выпадает отрицательно заряженный осадок  $\text{Mn(OH)}_4$ , который адсорбирует положительно заряженные ионы  $\text{Mn}^{2+}$  из раствора. Образующийся гидрат окиси четырехвалентного марганца далее участвует в процессе, выступая катализатором в процессе окисления марганца.

При  $\text{pH} < 7,5$  даже в присутствии катализатора марганец, растворенным в воде кислородом воздуха практически не окисляется, поэтому при использовании в качестве

окислителя кислорода воздуха (образующегося в процессе аэрации) для полного окисления марганца необходимо увеличение pH среды. Для коррекции pH рекомендуют использовать известь, соду или едкий натр. Катализаторами, используемыми в процессе окисления  $\text{Mn}^{2+}$ , являются высшие окислы марганца.

Для извлечения ионов марганца (II) из сточных вод на сегодняшний день находит широкое применение метод аэрирования с последующим фильтрованием образующихся взвесей через контактный фильтр, загруженный природным пиролюзитом или кварцевым песком с предварительно нанесенным диоксидом марганца (черный песок). В некоторых технологиях взамен кварцевого песка рекомендуется использовать зеленый песок (глауконит) или цеолиты с нанесенным диоксидом марганца, последний играет не только роль катализатора, но и сорбента – поглотителя соединений марганца.

Метод окислительно-восстановительного осаждения, с использованием реагентов-окислителей. В качестве реагентов для окислительно-восстановительного извлечения марганца из сточных вод на практике широко используются следующие окислители: хлор, озон, двуокись хлора, а так же перманганат калия.

Озон и двуокись хлора – сильные и эффективные окислители, однако для их применения требуются сложные в строительстве и эксплуатации установки, а поэтому в отечественной практике для воды от марганца они не находят широкого применения. Из перечисленных окислителей наибольшее практическое применение для очистки воды от  $\text{Mn}$  имеет хлор.

Метод фильтрации – в качестве фильтрующего материала используют дробленый базальт и базальтовый гравий, кварцевый песок, доломит, карбонат кальция, мрамор, оксид марганца, антрацит, полимерные изделия.

Применение базальта позволяет получить высокое качество очистки воды, поскольку он обладает щелочными свойствами и способствует улучшению процессов окисления марганца. Фильтрование через зернистые фильтры (загрузки) находит широкое применение при очистке сточных вод.

В качестве фильтрующей загрузки широко используется марганцевая руда карбонатного типа, термически модифицированная при  $400\text{--}600^\circ\text{C}$  в течение не менее 30 мин, которая одновременно выступает и в качестве катализатора процесса окисления марганца до малорастворимого диоксида марганца. В данном случае обеспечивает

ся упрощение и удешевление очистки воды от марганца за счет исключения операции возобновления каталитических свойств фильтрующей загрузки химическими реагентами.

Таким образом, можно сделать следующий вывод – исходя из физико-химических особенностей возможных способов извлечения Mn (II) из техногенных вод, а также учитывая закономерности формирования марганецсодержащих стоков на территории ГОКов медноколчеданного комплекса и особенности их химического состава, наиболее целесообразно для количественного извлечения ионов  $Mn^{2+}$  применять метод окислительного осаждения используя в качестве реагента-окислителя электролизные растворы активных форм хлора, образующиеся при электрообработке хлоридсодержащих водных систем.

#### 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. Емлин Э.Ф. Техногенез колчеданных месторождений Урала. – Свердловск: Изд-во Урал. университета, 1991. – 256 с.
3. Борнеман-Старынкевич И.Д. Химические анализы и формулы минералов. – М., 1969. – 256 с.
4. Мишурина О.А. Электрофлотационное извлечение марганца из гидротехногенных ресурсов горных предприятий // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. – 2009. – № 3. – С. 72–74.
5. Мишурина О.А. Технология электрофлотационного извлечения марганца в комплексной переработке гидротехногенных георесурсов медноколчеданных месторождений: автореф. дис. ... канд.техн. наук. – Магнитогорск: Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова, 2010.
6. 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.
7. Мишурина О.А., Чупрова Л.В., Муллина Э.Р. Особенности химических способов извлечения марганца из технических растворов // Молодой ученый. – 2013. – № 5. – С. 84–86.
8. 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.
9. Мишурина О.А., Чупрова Л.В., Муллина Э.Р. Химические превращения кислородсодержащих ионов хлора растворов при разных значениях диапазона рН. // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2014. – № 2–2. – С. 43–46.
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.