

УДК 669.054.8:669.053.4

## ФОРМИРОВАНИЕ ГИДРОТЕХНОГЕННЫХ МАРГАНЕЦСОДЕРЖАЩИХ ГЕОРЕСУРСОВ В УСЛОВИЯХ ТЕХНОГЕНЕЗА МЕДНОКОЛЧЕДАННЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

**Медяник Н.Л., Мишурина О.А., Муллина Э.Р., Ершова О.В., Чупрова Л.В.**

*Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова, Магнитогорск,  
e-mail: moa\_1973@mail.ru*

Статья посвящена актуальному вопросу переработки гидротехногенных образований, формирующихся на территории ГОКов медноколчеданных месторождений. Дана характеристика объекта исследований – гидротехногенных георесурсов ГОКов медноколчеданных месторождений. Представлен анализ условий формирования жидких георесурсов в условиях техногенеза медноколчеданных 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 Mn (II) и объемы образующихся кислых стоков на территории ГОКов Южного Урала позволяют классифицировать данные воды как «жидкое» 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

## FORMING GIDROTEKHNogenNYKH MANGANIFEROUS GEORESURSOV IN THE CONDITIONS OF TECHNOGENESIS OF MEDNOKOLCHEDANNYKH OF DEPOSITS

**Medyanik N.L., Mishurina O.A., Mullina E.R., Ershova O.V., Chuprova L.V.**

*Nosov Magnitogorsk State Technical University, Magnitogorsk, e-mail: moa\_1973@mail.ru*

The article is devoted the pressing question of processing of gidrotekhnogenykh educations, formed on territory of GOKov of mednokolchedannykh deposits. Is description of object of researches given – gidrotekhnogenykh 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, retrieval, manganese

Проведенный анализ условий формирования гидротехногенных металлсодержащих георесурсов горнорудных предприятий медноколчеданного комплекса Южного Урала показал, что [1, 2, 5, 8]:

– на медноколчеданных месторождениях Уральского региона под действием природных условий независимо от влияния техногенных факторов формируются кислые сульфатные воды, концентрация меди, железа, цинка и марганца в которых зависит от климатических явлений, от морфолого-тектонических факторов, литолого-минералогического состава рудных тел и вмещающих пород;

– максимальная концентрация металлов характерна для кислых вод зоны окисления

сульфидных месторождений, в которых катионы мигрируют преимущественно в виде растворимых форм;

– исходя из особенностей формирования кислых рудничных вод на территории горнорудных предприятий, а также учитывая климатические условия региона и возможные формы существования меди, марганца, цинка и железа в водах, технологический процесс по переработке техногенных стоков более целесообразно применять с апреля по октябрь;

– вовлечение в переработку кислых техногенных вод медноколчеданного комплекса Южного Урала с целью извлечения ценных компонентов даст возможность, с одной стороны, более полно использовать

природные минеральные ресурсы, а с другой – позволит существенно снизить экологическую нагрузку в регионе.

Проведенные аналитические исследования кислых рудничных вод ГОКов Южного Урала показали, что данные воды характеризуются высоким содержанием ионов  $Mn^{2+}$  (до 400 мг/дм<sup>3</sup>) [3, 4, 6]. Это позволяет, учитывая объемы гидротехногенных образований, классифицировать данные воды как «жидкое» техногенное марганецсодержащее сырье [2, 3].

Рассмотрение вопроса переработки гидротехногенных марганецсодержащих ресурсов с экономической точки зрения достаточно целесообразно, т.к., основными промышленными предприятиями Уральского региона являются предприятия черной металлургии, которые эффективно используют различные соединения марганца при выплавке сталей всех марок. На сегодняшний день запасы марганцевых руд в России невелики и их разработка осуществляется лишь в незначительных количествах, поэтому сегодня марганец в России стал одним из остродефицитных компонентов сталеплавильного производства. Создавшаяся ситуация связана с тем, что на территории России находятся преимущественно месторождения бедных по марганцу, труднообогатимых фосфористых руд, переработка которых технологически и экономически малоэффективна. Поэтому значительное количество качественного марганцевого сырья приобретает в странах ближнего и дальнего зарубежья (Казахстан, Украина, Австралия, ЮАР и др.) [5].

Анализ схемы сбора техногенных вод на большинстве горнорудных предприятий Южного Урала показал, что все стоки собираются в общий водосборник – хвостохранилище или пруды-отстойники, что приводит к разубоживанию концентрированных марганецсодержащих вод. При этом следует учитывать, что всякий компонент извлекать из какого-либо раствора тем проще, чем выше в нем его содержание. Это связано с изменением механизма процесса удаления примеси при изменении ее содержания в растворе. Системы с малым содержанием компонентов отличаются большей индивидуальностью, лиофильностью и требуют специфических методов извлечения. Следовательно, разделение образующихся техногенных потоков на высококонцентрированные и условно чистые позволит более эффективно и экономически целесообразно

извлекать металлы и другие ценные компоненты из водных систем [8].

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  $[Cu(OH)_4]^{2+}$ , и в анионных формах  $[CuCl_4]^{2-}$ ,  $[CuCl_3(OH_2)]^-$ . 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:  $Mn(OH)_3$  и  $Mn(OH)_4$  [2, 5].

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 [6]. Поэтому для селективного извлечения ионов марганца и других металлов необходимо применение других более эффективных методов.

Для извлечения марганца из техногенных вод используются следующие методы: сорбции; ионной флотации; аэрации; катионирования; окислительно-восстановительного осаждения [1, 7, 9].

*Метод сорбции.* В настоящее время широко применяются сорбционные методы очистки с применением природных сорбентов. Среди таких сорбентов наибольшее применение нашли дисперсные кремнеземы, слоистые и слоисто-ленточные силикаты, каркасные силикаты (цеолиты), а также перлиты, асбесты, бокситы, магнезиты, доломиты, торф, магниевые минералы силикатных и карбонатных пород. Результаты проведенных экспериментов по изучению

сорбционной активности минералов показали, что степень извлечения примесей марганца сильно разнится, в зависимости от строения минерала.

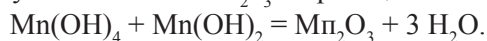
Наилучшими сорбционными свойствами по отношению к примесям марганца обладают магниевые минералы силикатных и карбонатных пород. Изучение состава и структуры выбранных пород показало, что их образцы имеют относительно развитую поверхность и не содержат канцерогенных примесей, а также токсичных веществ, препятствующих применению минералов в качестве сорбентов в процессах очистки сточных вод.

*Метод ионной флотации.* Одним из эффективных методов концентрирования ионов тяжелых металлов из растворов является метод ионной флотации. Для извлечения малых количеств марганца (10–20 мг/дм<sup>3</sup>) из водных растворов в пенную фракцию на практике в качестве собирателя используется анионное поверхностно-активное вещество – сульфол. Взаимодействие анионоактивных ПАВ с микроколичествами катионов носит ионообменный характер.

Ограниченность применения флотационных методов в процессах переработки техногенных вод объясняется тем, что используемые собиратели обладают токсическими свойствами и нормируются по токсикологическому и санитарному лимитирующему показателю вредности (ЛПВ).

*Метод аэрации.* 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 Mn(OH)<sub>4</sub> с последующей его коагуляцией.

Двухвалентный марганец медленно окисляется в трех- и четырехвалентный растворенным в воде кислородом воздуха. При значениях pH ~ 9 образующаяся гидроокись марганца выпадает в осадок в виде Mn(OH)<sub>3</sub> и Mn(OH)<sub>4</sub>. При фильтровании содержащей марганец аэрированной и подщелоченной воды через песчаный фильтр на поверхности зерен песка выпадает отрицательно заряженный осадок Mn(OH)<sub>4</sub>, который адсорбирует положительно заряженные ионы Mn<sup>2+</sup> из раствора. Эти ионы гидролизуются и реагируют с ранее выпавшим осадком, образуя постепенно Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> по реакции



Далее оксид марганца (III) легко окисляется растворенным в воде кислородом по реакции



Образующийся гидрат окиси четырехвалентного марганца далее участвует в процессе, выступая катализатором в процессе окисления марганца.

При 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 Mn<sup>2+</sup>, являются высшие окислы марганца.

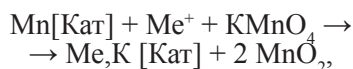
Для извлечения ионов марганца (II) из сточных вод на сегодняшний день находит широкое применение метод аэрирования с последующим фильтрованием образующихся взвесей через контактный фильтр, загруженный природным пирролюзитом или кварцевым песком с предварительно нанесенным диоксидом марганца (черный песок). 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 катионирования.* В качестве катионитов, для очистки сточных вод от ионов марганца (II) перспективно использовать высококремнеземистые цеолиты: шабазит, эрионит, клиноптилолит с предварительно нанесенной на них пленкой диоксида марганца.

Способ нанесения диоксида марганца на зерна фильтрующего материала сильно влияет на полноту очистки сточных вод от ионов марганца. При непосредственной обработке вышеуказанных катионитов суспензией MnO<sub>2</sub> не происходит прочной адгезии дисперсных частиц диоксида марганца к зернам фильтрующего материала. Наиболее прочно адгезированные частицы диоксида марганца на поверхности зерен фильтрующих материалов можно сформировать, если их сначала обработать раствором хлорида марганца (II), а затем перманганатом калия.

В результате обработки раствором хлористого марганца на поверхности природного минерала образуется форма катионита,

которая в результате воздействия второго раствора (перманганата калия) переходит в преимущественно калиевый катионит с осаждением на его поверхности высокодисперсного  $MnO_2$  по схеме:

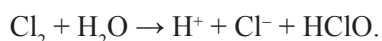


где  $Me^+$  – катион натрия или калия

При извлечении соединений марганца (II) из сточных вод с применением марганцевого катионита происходит окисление их при контакте с более высокими оксидами марганца на поверхности природного минерала.

*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 также перманганат калия.

При взаимодействии хлора с водой протекает его гидролиз с образованием хлорноватистой кислоты по схеме



Скорость окисления  $Mn$  молекулярным хлором зависит от рН воды. При рН = 7 хлор окисляет  $Mn^{2+}$  за 60–90 минут всего на 50%. При повышении рН воды до 8 путем подщелачивания ее известью процесс окисления  $Mn^{2+}$  хлором проходит более глубоко и за 60–90 минут завершается полностью [1].

*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. Фильтрация через зернистые фильтры (загрузки) находит широкое применение при очистке сточных вод.

Существуют многоступенчатые фильтры, где вторая ступень очистки воды от растворенного марганца – окислительный фильтр, основное назначение которого – снижение ионов  $Mn$  (II) до требуемой концентрации. В данном случае деманганация сточных вод происходит по схеме



В качестве фильтрующей загрузки широко используется марганцевая руда карбонат-

ного типа, термически модифицированная при 400–600 °С в течение не менее 30 мин, которая одновременно выступает и в качестве катализатора процесса окисления марганца до малорастворимого диоксида марганца. В данном случае обеспечивается упрощение и удешевление очистки воды от марганца за счет исключения операции возобновления каталитических свойств фильтрующей загрузки химическими реагентами.

### Выводы

1. Гидротехногенные образования горнорудных предприятий медноколчеданного комплекса Южного Урала характеризуются высоким содержанием ионов  $Mn^{2+}$  в сточных водах, что позволяет рассматривать их в качестве техногенного сырья для получения различных соединений марганца в виде товарного продукта.

2. Сравнительный анализ существующих способов извлечения ионов  $Mn^{2+}$  показал, что исходя из химических особенностей техногенных образований, наиболее эффективно извлекать марганец методом окислительно-восстановительного осаждения до нерастворимых форм  $Mn^{3+}$  и  $Mn^{4+}$ , с последующим концентрированием и отделением образующихся осадков из раствора.

### Список литературы

1. Волкова Е.А. Совершенствование способа очистки низкоконцентрированных сточных вод медноколчеданных месторождений с попутным извлечением ценных компонентов – автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук / Уфимский государственный нефтяной технический университет. – Уфа, 2008.
2. Емлин Э.Ф. Техногенез колчеданных месторождений Урала. – Свердловск: Изд-во Урал. университета, 1991. – 256 с.
3. 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.
4. Мишурина О.А. Химические закономерности переработки техногенных вод с целью извлечения меди, марганца и железа // Успехи современного естествознания. – 2014. – № 12–4. – С. 393–395.
5. Мишурина О.А., Медяник Н.Л. Комплексные исследования и технологические решения по извлечению марганца из гидротехногенных ресурсов ГОКов Южного Урала // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2009. – № 8. – С. 198–203.
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. Сафарова В.И., Шайдулина Г.Ф., Смирнова Т.П., Колчина А.А., Волкова Е.А., Александрова Н.Н. Условия формирования состава сточных вод крупного горно-обогатительного комбината // Башкирский химический журнал. – 2007. – Т. 14, № 5. – С. 28–30.
9. Серова А.А., Волкова Е.А. Сравнительная характеристика методов очистки сточных вод от тяжелых металлов // Актуальные проблемы современной науки, техники и образования. – 2014. – Т. 1, № 1. – С. 277–278.