УДК 669.743.27:669.054.83

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ СЕЛЕКТИВНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ КИСЛЫХ РУДНИЧНЫХ ВОД ГОРНЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ МЕДНО-КОЛЧЕДААННОГО КОМПЛЕКСА

*О. А. МИШУРИНА, канд. техн. наук, доцент кафедры химии, olegro74@mail.ru;
Н. Л. МЕДЯНИК, д-р техн. наук, профессор, заведующий кафедрой химии;
Э. Р. МУЛЛИНА, канд. техн. наук, доцент кафедры химии;
Д. А. ВАРНАВСКИЙ, студент; А. Е. РАСТОРГУЕВ, студент
(Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова,
Россия, Челябинская обл., г. Магнитогорск)*

Аннотация. Актуальность разработки технологии переработки кислых рудничных вод медно-колчеданных месторождений обусловлена необходимостью повышения эффективности использования природных ресурсов. Ее внедрение позволит уменьшить безвозвратные потери марганца, меди и железа и других металлов. Разработанная технология включает в себя комплекс последовательно выполняемых процессов. На первой стадии осуществляется извлечение ионов Cu^{2+} методом цементации, на второй — извлекаются ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} в виде дисперсной фазы методом кислотно-основного осаждения. На третьей стадии ионы Mn^{2+} под действием окислителя переводятся в нерастворимые формы марганца с последующим извлечением дисперсной фазы электрофлотационным способом. Разработанная технология апробирована на кислых подотвальных водах горного предприятия Уральского региона. Полученные практические результаты реализации разработанной технологии показали, что ее внедрение позволит получать концентрат меди, железа и марганца в виде товарных продуктов с одновременным снижением их концентраций в прилегающих водоемах до норм ПДК. Разработанные технологические рекомендации по извлечению марганца из кислых рудничных вод позволяют селективно извлекать марганец в виде флотоконцентрата с содержанием марганца до 50,1 %. Образующийся марганцевый концентрат может быть использован как исходное сырье при осуществлении различных металлургических операций. Технология проста, не требует сложного дорогостоящего оборудования и может использоваться как самостоятельно, так и в системе существующих очистных сооружений.

Ключевые слова: кислые рудничные воды, концентрат марганца, извлечение методом цементации, кислотно-основное осаждение, электрофлотация.

Ссылка для цитирования. Мишурина О.А., Медяник Н.Л., Муллина Э.Р., Варнавский Д.А., Расторгуев А.Е. Разработка технологии селективной переработки кислых рудничных вод горных предприятий медно-колчеданного комплекса // Черная металлургия. Бюллетень научно-технической и экономической информации. 2019. Т. 75. № 5. С. 558–563.

Doi: 10.32339/0135-5910-2019-5-558-563

ELABORATION TECHNOLOGY OF SELECTIVE PROCESSING OF ACID MINE WATERS OF COPPER-PYRITES COMPLEX MINING PLANTS

*O. A. MISHURINA, PhD (Tech), Prof. Ass., Dpt of chemistry, olegro74@mail.ru;
N. L. MEDYANIK, HD (Tech), Prof., Head of Dpt of chemistry;
E. R. MULLINA, PhD (Tech), Prof. Ass., Dpt of chemistry;
D. A. VARNAVSKII, Student; A. E. RASTOTGUEV, Student
(Magnitogorsk State Technical University after G.I. Nosov, Russia, Chelyabinsk rgn., Magnitogorsk)*

Abstract. The actuality of elaboration technology of processing of acid mining waters of copper-pyrite deposits is stipulated by necessity to increase nature resources utilization efficiency. Implementation of it will allow to decrease the dead-weight losses of manganese, copper, iron and other metals. The developed technology includes a complex of sequentially executed processes. At the

first stage extraction of Cu^{2+} ions by cementation is done, at the second stage extraction of Fe^{2+} and Fe^{3+} ions in the dispersed phase is done by acid-base deposition. At the third stage extraction of Mn^{2+} ions is done by transferring Mn^{2+} ions under the action of an oxidizing agent in insoluble forms of manganese and the subsequent extraction of the dispersed phase by the electro flotation method. The developed technology was tested on the acidic underspill waters of the mining enterprises in the Ural region. The obtained practical results of the developed technology implementation have shown that, the technology introduction will make it possible to obtain copper, iron and manganese in the form of commercial products with a simultaneous decrease in their concentrations in adjacent water bodies to the maximum residue limit (MRL) standards. The developed technological recommendations for the manganese extraction from acid mine waters allow selective extracting manganese in the form of a flotation concentrate, with a manganese content of up to 50.1%. The resulting manganese concentrate can be used as feedstock in various metallurgical operations. The technology is simple, it can be used without applying complex expensive equipment both independently and within a system of existing treatment facilities.

Key words: acid mine water, manganese concentrate, extraction by a cementation method, acid-basic precipitation, electro flotation.

For citation. Mishurina O.A., Medyanik N.L., Mullina E.R., Varnavskii D.A., Rastorguev A.E. Elaboration technology of selective processing of acid mine waters of copper-pyrites complex mining plants. *Chernaya metallurgiya. Byulleten' nauchno-tekhnicheskoi i ekonomicheskoi informatsii* = *Ferrous metallurgy. Bulletin of scientific, technical and economic information*, 2019, vol. 75, no. 4, pp. 558–563. (In Russ.).

Doi: 10.32339/0135-5910-2019-5-558-563

Горнопромышленное производство, занимающееся разработкой и переработкой медно-колчеданных месторождений, в настоящее время не располагает экологически безвредными и высокоселективными технологиями добычи полезных ископаемых. В товарный продукт превращается только 1,5–2 % от общего количества добытой руды, а остальное в виде систематических выбросов, стоков и других отходов различных классов опасности поступает в окружающую среду [1, 2]. В итоге это приводит к существенному загрязнению атмосферы, почвы, поверхностных и подземных вод, к накоплению твердых и жидких отходов различного химического состава, а также к нерациональному использованию природных ресурсов. Следовательно, горно-обогатительные предприятия данного профиля должны создавать дополнительные технологические переделы, которые позволят комплексно и селективно перерабатывать и утилизировать техногенные образования различного фазового и химического состава. Переведение любых отходов в качественное сырье для других отраслей и превращение отходов в новые продукты является концептуальной основой теории и практики утилизации отходов, а также теории комплексного использования сырья [1–4].

В работе были проведены аналитические исследования химического состава кислых рудничных вод на предмет экономической целесообразности и технологической рентабельности их селективной переработки. Полученные результаты показали, что рудничные воды, формирующиеся на территории предприятий медно-колчеданного комплекса Уральского региона, кислые (pH от 2,1 до 3,6), сильноминерализованные и характеризуются высокими концентрациями ионов меди (до 680 мг/см³), цинка (до 540 мг/см³), марганца (до 400 мг/см³) и железа [5, 6].

На сегодняшний день существуют различные технологические решения по селективной переработке данной категории вод с возможностью

извлечения ионов меди и цинка в виде самостоятельных продуктов. Однако данные технологии не рассматривают возможности селективного выделения марганца в виде кондиционного сырья. Следовательно, разработка технологии комплексной селективной переработки высокоминерализованных рудничных вод с возможностью получения марганца в виде товарного продукта и одновременного снижения его концентрации в воде до норм ПДК является актуальной задачей.

Марганец в кислых подотвальных водах преимущественно мигрирует в виде катионной формы Mn^{2+} — до 93 %. Анализ существующих методов извлечения марганца из техногенных стоков показал, что, учитывая особенности химического состава рудничных вод медно-колчеданных месторождений, наиболее эффективно технологически и целесообразно экономически переводить ионы Mn^{2+} в дисперсную фазу путем окисления его “активным хлором” до нерастворимых форм Mn^{3+} и Mn^{4+} . Для перевода ионов Mn^{2+} в дисперсную фазу наиболее оптимально использовать процесс электрохимического осаждения (в условиях бездиафрагменного электролизера) [1, 3, 4].

Для выделения образующейся дисперсной фазы марганца из растворов наиболее перспективно использовать метод электрофлотации. Основные его преимущества по сравнению с другими методами связаны с физико-химическими особенностями образующихся осадков (хрупкостью, способностью к передиспергированию при интенсивном перемешивании, необходимостью проведения флотации при низкой скорости газового потока и др.), с малым размером образующихся электролитических пузырьков, а также с наличием у них поверхностного электростатического заряда [5–7].

При разработке технологической схемы селективной переработки обозначенных гидротехногенных образований следует учитывать возможность соизвлечения и других металлов, со-

держатся в кислых рудничных водах горных предприятий медно-колчеданного комплекса в достаточно больших количествах. Концентрация ионов Cu^{2+} может достигать более 248 мг/дм³, железа до 1200 мг/дм³, Zn^{2+} до 635 мг/дм³. Экспериментальные исследования показали, что селективное извлечение марганца из исследуемых техногенных образований, содержащих наряду с марганцем ионы Cu^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} и Fe^{3+} , возможно только при предварительном извлечении меди и железа.

Извлечение ионов Cu^{2+} целесообразно проводить с использованием метода цементации. Данный способ эффективен для данной категории вод ввиду того, что позволяет эффективно и селективно извлекать медь из кислых рудничных вод горных предприятий, не изменяя при этом концентрацию ионов Mn^{2+} в водных системах вследствие существенной разницы в значениях стандартных электродных потенциалов данных металлов ($\varphi_{\text{Mn}}^0 = -1,18 \text{ В}$, $\varphi_{\text{Cu}}^0 = +0,34 \text{ В}$).

На следующей стадии технологической схемы рекомендуется для окисления и полного осаждения ионов железа применить метод кислотно-ос-

новного осаждения, позволяющий путем доведения pH системы до 4,0 практически полностью осадить железо в виде гидроксида $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (извлечение железа при данном значении pH составит 96 %).

На завершающей стадии технологической линии следует проводить процесс извлечения ионов $\text{Mn}(\text{II})$. Для этого, учитывая поливалентность марганца, целесообразно применить комбинированный метод, включающий процесс окислительного осаждения и последующего извлечения дисперсной фазы электрофлотационным методом. Этап селективного осаждения эффективно проводить в диапазоне pH от 4,5 до 7,0. Далее, учитывая диапазон осаждения ионов цинка, возможно его селективное извлечение путем кислотно-основного осаждения в виде нерастворимого гидроксида $\text{Zn}(\text{OH})_2$ [1, 7–9].

По результатам экспериментальных исследований разработана технологическая схема селективной переработки кислых рудничных вод с высоким содержанием ионов марганца, меди и железа (рис. 1).

Рис. 1. Технологическая схема селективной переработки кислых рудничных вод предприятий медно-колчеданного комплекса:

1 — цементатор; 2 — реактор-нейтрализатор; 3 — отстойник; 4 — сгуститель; 5 — электрофлотатор

Fig. 1. Flow diagram of selective processing of acid mining waters of copper-pyrites complex plants:
1 — cementation unit; 2 — reactor-neutralizer; 3 — sediment box; 4 — concentrator; 5 — electro-flotation unit

Согласно предлагаемой технологической схеме на первой стадии процесса рудничные воды (при pH от 2 до 3) подаются в цементатор 1, заполненный железной стружкой, где осуществляется процесс цементационного осаждения

ионов меди. Затем рудничные воды поступают в реактор-нейтрализатор 2, где протекает процесс нейтрализации (при pH от 3,0 до 4,0), в результате которого ионы железа полностью доокисляются до трехвалентной формы и осаждаются

в виде дисперсной фазы $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Окисление ионов железа (II) до железа (III) и последующее его осаждение в виде дисперсной фазы $\text{Fe}(\text{OH})_3$ происходят в результате поступления в реактор-смеситель оборотной воды ($\text{pH} = 6-7$), обогащенной растворенным кислородом, образующейся после стадии электрофлотации. Осадок $\text{Fe}(\text{OH})_3$ поступает в отстойник 3, где происходит его осаждение. Далее гидратированная дисперсная фаза подается в сгуститель 4 для последующего накопления и уплотнения. Затем железосодержащий осадок направляется на переработку с целью получения товарного продукта.

Из верхней части отстойника 3 осветленный кислый раствор ($\text{pH} = 4,0-4,5$) с помощью насосной системы подается на стадию электрофлотации. На данном этапе осуществляется процесс селективного извлечения ионов марганца путем сочетания процессов электроокисления ионов Mn^{2+} соединениями "активного хлора", образующимися в процессе электрообработки хлоридсодержащих растворов (в первой камере электрофлотатора) и последующего извлечения обра-

зующейся дисперсной фазы марганца методом электрофлотации (во второй камере электрофлотатора). Образующийся в процессе электрофлотации марганцевый флотоконцентрат с помощью скребка удаляется в емкость сборника-накопителя, расположенного в торце верхней части флотационного аппарата. Осветленный раствор из верхней части электрофлотатора 5 через патрубок направляется в систему оборотного водоснабжения и частично в реактор-нейтрализатор 2. Значения pH очищенной воды варьируются в интервале от 6 до 7.

В работе использовался электрофлотационный модуль, внутренний объем которого разделен на две камеры. Высота уровня жидкости в обеих камерах — 0,9 м, высота перегородки, разделяющей камеры, составляет 0,84 м. Соотношение рабочих объемов камер друг к другу 1:10 (электрокоагуляционная : электрофлотационная). Материал катода и анода в двух камерах одинаков: катоды — сталь ГОСТ 4986-90 толщиной 1 мм; аноды — листовый титан ВТ1-0 толщиной 2 мм с покрытием оксида рутения толщиной 5 мкм (рис. 2).

Рис. 2. Конструкция электрофлотационного аппарата:

1 — емкость для перерабатываемых растворов; 2 — насос; 3 — электрофлотационный аппарат; 3а, 3в — первая и вторая камеры электрофлотационного аппарата; 4 — разделяющая перегородка; 5 — патрубок для отвода отработанных растворов; 6 — скребок-транспортёр; 7 — пеносборник; 8 — патрубок для удаления флотошлама; 9 — электроды камеры электрокоагуляции; 10, 11 — электроды камеры электрофлотации (катоды, аноды)

Fig. 2. Design of electro-flotation facility:

1 — reservoir for processed solutions; 2 — pump; 3 — electro-flotation facility; 3а, 3в — first and second chambers of the electro-flotation facility; 4 — divider; 5 — branch pipe exhausted solutions; 6 — scraper-transporter; 7 — foam collector; 8 — branch pipe for sludge removal; 9 — electrodes of electro-coagulation chamber; 10, 11 — electrodes of electro-flotation chamber (cathodes, anodes)

Процесс извлечения марганца из кислых рудничных вод осуществлялся при следующих параметрах работы электрофлотационной установки:

– первая камера электрофлотационного аппарата: pH от 4,5 до 6,2, время электрообработки 1 мин, анодная плотность тока I_{sA} 300 А/м², концентрация ионов Cl^- в растворе не менее 350 мг/дм³;

– вторая камера электрофлотационного аппарата: pH от 6,2 до 7,4; время электрообработки 10 мин; катодная плотность тока I_{sK} 100 А/м².

Полученный марганцевый флотоконцентрат имеет следующий компонентный состав: 50,7 % Mn; 2,2 % Fe; 0,02 % Cu; 0,015 % Zn. Согласно ТУ-14-9-10-5–73 полученный в результате реализации разработанной технологии марганцевый флотоконцентрат является кондиционным марганцевым концентратом I сорта и может быть пригодным для выплавки ферромарганца (ГОСТ 4755–70) и силикомарганца (ГОСТ 4756–70).

Заключение

Испытания предлагаемой технологической схемы (цементация – кислотно-основное осаждение – окислительное осаждение – электрофлотация) на реальных кислых подотвалных водах горно-обогатительных комбинатов Южного Урала позволили сделать следующие выводы:

– представленная технологическая схема стадийного выделения ионов меди, железа и марганца достаточно проста, эффективна и не требует сложного аппаратного оформления;

– разработанные технологические рекомендации по электрофлотационному извлечению марганца из кислых рудничных вод позволяют селективно извлекать марганец в виде флотоконцентрата с содержанием марганца до 50,1 %. Образующийся марганцевый концентрат может быть использован как исходное сырье при осуществлении различных металлургических операций;

– разработанная схема переработки кислых рудничных вод позволяет не только извлекать ценные компоненты в виде товарных продуктов, но и значительно снижать концентрацию ионов цветных и тяжелых металлов в стоке.

Внедрение ресурсосберегающей технологии переработки и очистки кислых рудничных вод медно-колчеданных месторождений позволит рассматривать кислые рудничные воды не как отходы предприятия, а как дополнительный источник для получения цветных металлов в виде кондиционного сырья, а также уменьшить безвозвратные потери марганца, меди и железа в сбросных водах, что существенно повысит эффективность использования природных ресурсов и работу горнорудных предприятий.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Мишурина О.А. Технология электрофлотационного извлечения марганца в комплексной переработке гидротехногенных георесурсов медно-колчеданных месторождений: дис. ... канд. техн. наук. — Магнитогорск, 2010. — 153 с.
2. Чантурия В.А., Шадрунова И.В., Медяник Н.Л., Мишурина О.А. Технология электрофлотационного извлечения марганца из техногенного гидроминерального сырья медно-колчеданных месторождений Южного Урала // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. 2010. № 3. С. 92–99.
3. Назарова Г.Н., Костина Л.В. Применение электрохимической технологии для очистки отработанных промышленных растворов и сточных вод обогатительных и металлургических предприятий с одновременным доизвлечением ценных компонентов // Физико-химические методы повышения эффективности процессов переработки минерального сырья. — М., 1974. С. 211–225.
4. Рогов В.М. Применение электрокоагуляции-флотации для очистки сточных вод, содержащих высокодисперсные загрязнения: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. — Новочеркасск, 1973. — 19 с.
5. Зекель Р.М., Недосекин А.Г., Морозов А.Ф., Макаренко В.К. О роли размера пузырьков при электрофлотации гидратных осадков тяжелых металлов без реагентов-собирателей // Физико-химические методы повышения эффективности процессов переработки минерального сырья. — М., 1973. С. 92–96.
6. Ильин В.И. Электрофлотационная технология очистки сточных вод // Экология производства. 2004. № 3. С. 53–57.
7. Духин С.С., Эстрела-Льопис В.Р., Жалковский Э.К. Электроповерхностные явления и электрофильтрование. — Киев: Наукова думка, 1985. — 288 с.
8. Мишурина О.А., Муллина Э.Р. Химические закономерности процесса селективного извлечения марганца из техногенных вод // Вестник МГТУ им. Г.И. Носова. 2012. № 3. С. 58–62.
9. Чантурия В.С., Назарова Г.Н. Электрохимическая технология в обогатительно-гидрометаллургических процессах. — М.: Наука, 1977. — 159 с.

Поступила 28 марта 2019 г.

REFERENCES

1. Mishurina O.A. *Tekhnologiya elektroflotatsionnogo izvlecheniya margantsa v kompleksnoi pererabotke gidrotekhnogennykh georesursov medno-kolchedannykh mestorozhdenii: dis. ... kand. tekhn. nauk* [Technology of electro-flotation extraction of manganese within a complex processing of hydro man-caused georesources of copper-pyrites deposits. Cand. Sci. Diss.]. Magnitogorsk, 2010, 153 p. (In Russ.).
2. Chanturiya V.A., Shadrinova I.V., Medyanik N.L., Mishurina O.A. Technology of electro-flotation extraction of manganese out of man caused hydro-mineral raw materials of copper-pyrites deposits. *Fiziko-tekhnicheskie problemy razrabotki poleznykh iskopaemykh*, 2010, no. 3, pp. 92–99. (In Russ.).
3. Nazarova G.N., Kostina L.V. *Primenenie elektrokhimicheskoi tekhnologii dlya ochistki otrabotannykh promyshlennykh rastvorov i stochnykh vod obogatitel'nykh i metallurgicheskikh predpriyatii s odnovremennym doizvlecheniem tsennykh komponentov* [Application of electro-chemical technology for cleaning waste industrial solutions and sewage waters of concentration and steel plants with simultaneous re-extraction of valuable components]. *Fiziko-khimicheskie metody povysheniya effektivnosti protsessov pererabotki mineral'nogo syr'ya* [Physico-chemical methods to improve the efficiency of mineral processing]. Moscow, 1974, pp. 211–225. (In Russ.).
4. Rogov V.M. *Primenenie elektrokoagulyatsii-flotatsii dlya ochistki stochnykh vod, soderzhashchikh vysokodispersnye zagryazneniya: Avtoref. dis. ... kand. tekhn. nauk* [Application of electro-coagulation-flotation for cleaning sewage, containing fine impurities. Extended Abstract of Cand. Sci. Diss.]. Novocherkassk, 1973, 19 p. (In Russ.).
5. Zekel' R.M., Nedosekin A.G., Morozov A.F., Makarenko V.K. *O roli razmera puzyr'kov pri elektroflotatsii gidratnykh osadkov tyazhelykh metallov bez reagentov-sobiratelei* [Role of bubbles size during electro-flotation of hydrate depositions of heavy metals without reagents-collectors]. *Fiziko-khimicheskie metody povysheniya effektivnosti protsessov pererabotki mineral'nogo syr'ya* [Physico-chemical methods to improve the efficiency of mineral processing]. Moscow, 1973, pp. 92–96. (In Russ.).
6. Il'in V.I. Electro-flotation technology of sewage cleaning. *Ekologiya proizvodstva*, 2004, no. 3, pp. 53–57. (In Russ.).
7. Dukhin S.S., Estrela-L'opis V.R., Zhalkovskii E.K. *Elektropoverkhnostnye yavleniya i elektrofil'trovanie* [Electro-surface occurrence and electro-filtration]. Kiev: Naukova dumka, 1985, 288 p. (In Russ.).
8. Mishurina O.A., Mullina E.R. Chemical regularity of the process of selective manganese extraction out of man-caused waters. *Vestnik MGTU im. G.I. Nosova*, 2012, no. 3, pp. 58–62. (In Russ.).
9. Chanturiya V.S., Nazarova G.N. *Elektrokhimicheskaya tekhnologiya v obogatitel'no-gidrometallurgicheskikh protsessakh* [Electro-chemical technology in concentration hydro-metallurgical processes]. Moscow: Nauka, 1977, 159 p. (In Russ.).

Received March 28, 2019