

УДК 669.743.27: 669.054.83

О.А. Мишурина, Н.Л. Медяник

**КОМПЛЕКСНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РЕШЕНИЯ ПО ИЗВЛЕЧЕНИЮ
МАРГАНЦА ИЗ ГИДРОТЕХНОГЕННЫХ РЕСУРСОВ
ГОКов ЮЖНОГО УРАЛА**

Извлечение марганца из техногенных гидроресурсов в настоящее время является актуальной проблемой. Процесс селективного извлечения марганца из сточных вод включает три последовательных этапа: 1 этап – извлечение ионов меди и цинка методом гальванокоагуляции, 2 этап – извлечение железа методом кислотно-основного осаждения, 3 этап – извлечение ионов марганца (II) методом окислительно-восстановительного осаждения его в виде осадка MnO_2 , с использованием электролизного гипохлоритного раствора в качестве реагента-окислителя.

Ключевые слова: Техногенные марганецсодержащие гидроресурсы, окислительно-восстановительное осаждение, электролизные гипохлоритные растворы, факторы, лабораторный эксперимент, извлечение, марганец.

Семинар № 20

**O.A. Mishurina, N.L. Medjanik
COMPLEX RESEARCHES AND
TECHNOLOGICAL DECISIONS ON
EXTRACTION OF MANGANESE FROM
HYDROTECHNOGENIC RESOURCES
GOK OF SOUTHERN URALS
MOUNTAINS**

Extraction of manganese from technogenic hydroresources is an actual problem nowadays. Process of selective extraction of manganese of sewage includes three consecutive stages: 1 stage – extraction of ions of copper and zinc by a method of electrolysis - coagulation, 2 stage – extraction of iron by a method of the acid – basic sedimentation, 3 stage – extraction of ions of manganese (II) by the method of oxidizing – its regenerative sedimentation in the form of deposit MnO_2 , with using electrolysis hypochlorite solution as a reagent – an oxidizer.

Key words: Technogenic manganiferous water resources, oxidation-reduction sedimentation, electrolysis hypochlorite solutions, factors, laboratory experiment, extraction, man-

ных вод горнопромышленных комплексов представляет в настоящее время одну из актуальных проблем, связанную с одной стороны, с регенерацией ценного сырья в промышленности, а с другой стороны, направленную на решение природоохранных мероприятий.

Проведенные аналитические исследования кислых рудничных вод горнопромышленного комплекса Южного Урала показали, что наряду с высоким содержанием таких металлов как медь, цинк и железо, данные воды характеризуются так же и высоким содержанием ионов марганца (до 300 мг/дм^3), что позволяет считать данные воды техногенными источниками соединений марганца, которые находят широкое применение в металлургической отрасли.

В настоящее время, практически на всех горнорудных предприятиях, связанных с медно-колчеданными ме-

Извлечение ионов цветных металлов из кислых руднич-

сторождениями Южного Урала, широко рассматриваются методы селективного извлечения ионов меди и цинка из техногенных стоков, а процесс селективного извлечения ионов марганца из вышеуказанных гидролитических отходов, как показал литературный анализ, не рассматривался и не применялся на практике. В связи с этим, на сегодняшний день актуальным стоит задача о необходимости внесения изменений в технологический процесс переработки стоков на вышеуказанных ГОКах с целью получения марганца в виде товарного продукта с одновременным снижением его концентрации до норм ПДК.

Авторами данной работы были проведены лабораторные исследования по изучению процесса селективного извлечения ионов марганца (II) из раствора путем окислительно-восстановительного осаждения его в виде осадка MnO_2 с использованием в качестве реагента-окислителя электролизного гипохлоритного раствора, полученного электрохимическим путем из водных растворов $NaCl$. При электролизе водного раствора хлорида натрия на аноде происходит образование молекулярного хлора, который при взаимодействии с водой образует различные активные формы хлорсодержащих ионов (OCl^- , $HOCl$), обладающих сильными окислительными свойствами.

Использование электролизных гипохлоритных растворов в качестве реагента-окислителя для извлечения марганца из гидротехногенных месторождений имеет следующие преимущества:

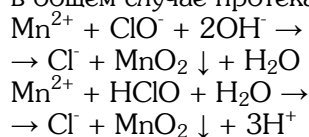
- процесс окисления характеризуется высокой скоростью протекания, при этом степень извлечения марган-

ца в виде осадка MnO_2 составляет 99%.

- для полного количественного извлечения марганца требуется незначительный расход реагента-окислителя в виду высокой окислительной способности растворов, образующихся в процессе электролиза;

- отсутствует вторичное загрязнение воды, т.к. для получения электролизных гипохлоритных растворов возможно использование оборотной воды с определенным исходным содержанием хлорид-ионов, а при недостаточной их концентрации в используемой воде возможно дополнительное введение хлорид-ионов в виде раствора хлорида натрия. При этом вода после процесса извлечения марганца по хлорид-ионам не превышает норм ПДК.

Процесс окисления ионов марганца (II) электролизными гипохлоритными растворами до ионов марганца (IV) в общем случае протекает по схеме:



Изучение закономерностей извлечения марганца из одно- и пятикомпонентных растворов проводилось в лаборатории кафедры: «Химии, технологии упаковочных производств», ГОУ ВПО «МГТУ».

Методики эксперимента

Основными методами исследования были выбраны: лабораторные эксперименты на модельной электролизной установке; для растворов и дисперсных осадков – химический анализ, который проводили по разработанным нами методикам фотометрического определения - для катионов металлов и титриметрического определения – для активного хлора.

Изучалось влияние концентрации реагента-окислителя и pH среды на эффективность и селективность извлечения марганца методом окислительно-восстановительного осаждения. Устанавливался оптимальный временной интервал, при котором процесс извлечения марганца из раствора методом окислительно-восстановительного осаждения протекает более полно о до конца.

Эксперимент

Для определения оптимальной концентрации реагента-окислителя, а также для установления временного интервала, при котором данный процесс протекает более полно и до конца, авторами работы был адаптирован и применен диаграммный метод по определению хлороемкости раствора, предложенный М.И. Лапшиным и И.Г. Нагаткиным [1].

Данный метод заключается в определении концентрации «активного хлора» в растворе до и после протекания окислительно-восстановительного процесса. По полученным данным выстраивается диаграмма хлороемкости системы. К полученной на диаграмме кривой проводится касательная, точка пересечения касательной и кривой проецируется на ось X. Полученное при этом значение на оси X будет соответствовать концентрации «активного хлора» необходимой для полного окислительно-восстановительного осаждения заданной концентрации ионов марганца (II) из раствора в виде осадка MnO_2 . Исследования проводились на модельных растворах с исходными концентрациями марганца (II) от 10 до 200 мг/дм³.

Для определения оптимального временного интервала необходимого для полного количественного извлечения ионов марганца (II) из раствора, исследования по определению хлороемкости раствора проводили при нескольких интервалах времени: 1, 3, 5 и 10 минут.

Исследования по влиянию pH раствора на полноту извлечения ионов марганца (II) в виде осадка MnO_2 проводились на модельных растворах со значениями pH от 1,0 до 11,0 и постоянным содержанием ионов марганца (II) - 100 мг/дм³. В виду того, что используемый в качестве реагента-окислителя электролизный гипохлоритный раствор имеет слабощелочную среду - pH = 9,0 значения pH в исходных модельных растворах определяли как до, так и после введения реагента-окислителя.

Для рассмотрения возможности селективного извлечения марганца из многокомпонентных систем [$Mn^{2+} - Fe^{2+} - Fe^{3+} - Si^{2+} - Zn^{2+}$] были исследованы возможные процессы соосаждения гидроксидов меди, цинка и железа после введения в раствора реагента-окислителя (имеющего слабощелочную среду в результате процесса электролиза).

Для рассмотрения возможности селективного извлечения марганца из многокомпонентных систем [$Mn^{2+} - Fe^{2+} - Fe^{3+} - Si^{2+} - Zn^{2+}$] были исследованы возможные процессы соосаждения гидроксидов меди, цинка и железа после введения в раствора реагента-окислителя (имеющего слабощелочную среду в результате процесса электролиза).

Результаты эксперимента

На основании диаграммного метода экспериментальным путем была выявлена закономерность между концентрацией активного хлора необходимой для полного количественного извлечения марганца методом окислительно-восстановительного осаждения и исходной концентрацией ионов марганца (II) в растворе. В результате обработки полученных данных было выведено, что на извлечение 1 мг Mn^{2+} расходуется 2,41 мг HClO.

Результаты, полученные при определении оптимального временного интервала необходимого для полного количественного извлечения марганца из раствора методом окислительно-восстановительного осаждения показали, что процесс

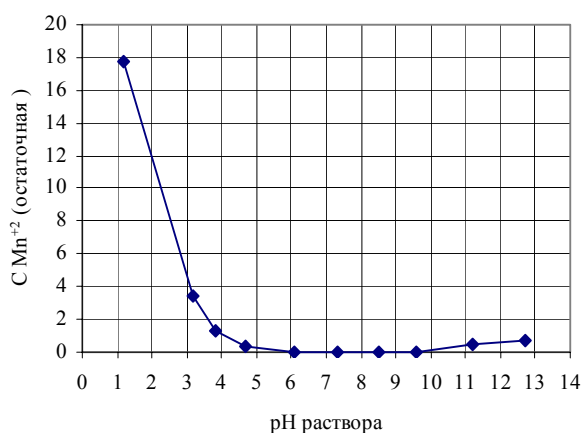


Рис. 1. Влияние pH системы на полноту извлечения марганца в виде осадка MnO₂

образовываться несколько активных формы хлорсодержащих окислителей: Cl₂, HClO, OCl⁻, обладающих различной

окислительной способностью, необходимо выявление более узкого интервала pH системы, при котором полное количественное извлечение ионов марганца (II) в виде осадка MnO₂ будет протекать с

протекает более полно и до конца в течение 5 минут с момента начала реакции.

Данные по влиянию pH раствора на полноту извлечения ионов марганца (II) методом окислительно-восстановительного осаждения приведены на рис. 1. Полученная кривая, позволяет сделать вывод, что в интервале pH системы от 4,5 до 10,5 наблюдается более полное извлечение ионов марганца (II) из раствора в виде осадка MnO₂. Однако, с учетом того, что при электролизе водного раствора хлорида натрия на аноде может

большой скоростью при минимальном расходе реагента-окислителя.

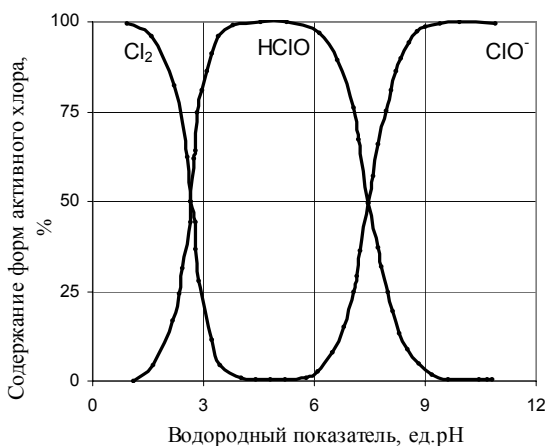
Сравнение значений стандартных окислительно-восстановительных потенциалов выше указанных окислителей показало, что наибольшей окислительной активностью характеризуется хлорноватистая кислота:

$$E^0 \text{Cl}_2/2\text{Cl}^- = 1,36\text{В};$$

$$E^0 \text{HClO}/\text{Cl}^- = 1,49\text{В};$$

$$E^0 \text{ClO}^-/\text{Cl}^- = 0,92\text{В}.$$

На основании диаграммы, приведенной в работе [2] (рис. 2) можно проследить зависимость между значениями pH раствора и кон-



центрациями хлорсодержащих окислителей. Представленная диаграмма показывает, что использование молекулярного хлора в качестве окислителя ионов марганца (II) невозможно, т.к. интервал pH системы не совпадает с интервалом pH, при котором протекает процесс окислительно-восстановительного осаждения его в виде осадка MnO₂.

При значениях рН системы близких к нейтральному, концентрации HClO и гипохлорит-анионов ClO^- приблизительно равны. Понижение рН в системе приведет к сдвигу равновесия реакции в сторону увеличения концентрации HClO ; и наоборот, увеличение рН приведет к сдвигу в сторону повышения концентрации гипохлорит-ионов.

На основании результатов работы [3] наивысшая окислительная активность кислородных соединений хлора проявляется в диапазоне рН от 7,0 до 7,6 - где концентрации гипохлорит-ионов и хлорноватистой кислоты приблизительно равны.

Данный факт объясняется тем, что указанные соединения, являясь сопряженными кислотой и основанием ($\text{HClO} + \text{H}_2\text{O}$; $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{ClO}^-$; $\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O}$; $\text{HClO} + \text{OH}^-$), образуют в указанном диапазоне рН метастабильную систему, способную генерировать ряд соединений и частиц, обладающих гораздо большим окислительным действием, нежели хлорноватистая кислота: $^1\text{O}_2$ – синглетный молекулярный кислород; ClO^\cdot – гипохлорит-радикал; Cl^\cdot – хлор-радикал (атомарный хлор); O^\cdot – атомарный кислород; OH^\cdot – радикал гидроксила. Катализаторами реакций с участием хлоркислородных соединений являются ионы H^+ и OH^- , существующие в воде также приблизительно в равных количествах при значениях рН, близких к нейтральному.

На основании результатов представленных выше очевидно, процесс окислительно-восстановительного осаждения ионов марганца (II) в виде осадка MnO_2 будет протекать с большей скоростью при минимальном расходе реагента-окислителя в диапазоне рН от 7,0 до 7,6.

Данные, полученные при изучении возможности селективного извлечения марганца из многокомпонентных систем [$\text{Mn}^{2+} - \text{Fe}^{2+} - \text{Fe}^{3+} - \text{Cu}^{2+} - \text{Zn}^{2+}$] показали, что в многокомпонентной системе в интервале рН от 4,5 до 7,6 наблюдается соосаждение гидроксидов всех присутствующих ионов тяжелых металлов, за исключением цинка, причем установлено что, при введении раствора реагента-окислителя в систему ионы Fe^{2+} легко окисляются до ионов Fe^{3+} и полностью соосаждаются в виде гидроксида трехвалентного железа. Процесс осаждения гидроксида цинка наблюдается в промежутке рН от 8 до 9.

Выводы

Таким образом, полученные зависимости и экспериментальные данные позволили обосновать возможность разработки ресурсосберегающей технологии селективного извлечения марганца из гидротехногенных месторождений ГОКов Южного Урала и предложить следующие технологические решения по ее осуществлению:

- для селективного извлечения ионов марганца (II) из кислых техногенных вод методом окислительно-восстановительного осаждения необходимо предварительное извлечение ионов меди и цинка с использованием гальванических процессов (гальванокоагуляции и др.), которые не изменят концентрации ионов марганца в вышеуказанных стоках, в виду существенной разницы в значениях стандартных электродных потенциалов данных металлов ($\varphi_{\text{Mn}}^0 = -1,18\text{В}$, $\varphi_{\text{Cu}}^0 = +0,34\text{В}$, $\varphi_{\text{Zn}}^0 = -0,763\text{В}$);

Рис. 2. Содержание форм активного хлора в растворе при различных значениях рН

- после извлечения меди и цинка, необходимо провести осаждение железа в виде гидроксида $\text{Fe}(\text{OH})_3$ путем доведения pH системы до 4 незначительными количествами электролизного гипохлоритного раствора, имеющими слабощелочную среду. Введение электролизного гипохлоритного раствора так же позволит полностью окислить ионы Fe^{2+} до Fe^{3+} , при этом процент извлечения ионов железа (III)

из раствора в виде гидроксида составит 96%;

- процесс окислительно-восстановительного осаждения марганца электролизными гипохлоритными растворами, необходимо проводить в интервале pH от 7,0 до 7,6, в течение 5 минут. Расход реагента-окислителя рассчитывать из соотношения:
1 мг Mn^{2+} - 2,41 мг HClO .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Глинка Н.Л. Общая химия: Учебное пособие для ВУЗов. – 24-е изд., исправленное. /Под ред. В.А. Рабиновича. – Л.: Химия, 1985. – 704 с.

2. Бахир В.М., Леонов Б.И., Паничева С.А. и др. Химический состав и функцио-

нальные свойства хлорсодержащих дезинфицирующих растворов. Дезинфекционное дело, 2003, №1, - с. 29-36.

3. Бахир В.М. Дезинфекция питьевой воды: проблемы и решения. «Питьевая вода», 2003, - №1, - с. 13-20. **ГИАБ**

Коротко об авторах

Мишурина О.А. – аспирант кафедры «Химии, технологии упаковочных производств», ГОУ ВПО «Магнитогорский государственный технический университет им Г.И. Носова», olegro74@mail.ru

Медяник Н.Л. – доцент кандидат технических наук зав. кафедры «Химии, технологии упаковочных производств», ГОУ ВПО «Магнитогорский государственный технический университет им Г.И. Носова», medynikmagnitka@mail.ru



ПРЕПРИНТ

ОТДЕЛЬНЫЙ ВЫПУСК

ГОРНОГО ИНФОРМАЦИОННО-АНАЛИТИЧЕСКОГО БЮЛЛЕТЕНЯ

Певзнер Л.Д., Костиков В.Г., Савельев А.В., Костиков Р.В. Устройство управления системой тиристорного возбуждения генератора: Отдельный выпуск Горного информационно-аналитического бюллетеня. — 2009. — № 1. — 52 с. — М: издательство «Горная книга», Издательство Московского государственного горного университета. 2009. ISSN 0236-1493 '

Рассмотрена задача управления системой возбуждения мощного генератора, построенной на основе тиристорного выпрямителя. Приведено описание принципа работы системы, исследована ее температурная стабильность. Предложена методика эффекташного управления на базе искусственной нейронной сети.

Pevzner L.D., Kostikov V.G., Saelyev A.V., Kostikov R.V. The device for the thyristor generator excitation system control: The individual articles of the mining

informational bulletin. – 2009. - № 1 – 52 p. – Moscow: Moscow State University of Mining Publishing house, 2009.

The control over the powerful generator excitation system built on the thyristor rectifier is reviewed. The description of the system operating principle is given; the thermal stability of the system is studied. The method of the effective control on the base of the artificial neuron net is proposed.