

ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ И УТИЛИЗАЦИИ ТЕХНОГЕННЫХ ОБРАЗОВАНИЙ И ОТХОДОВ

УДК 669.743.27: 669.054.83

<https://doi.org/10.18503/1995-2732-2019-17-4-10-17>

ТЕХНОЛОГИЯ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ГИДРОТЕХНОГЕННЫХ ОБРАЗОВАНИЙ ГОРНЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ МЕДНОКОЛЧЕДАННОГО ПРОФИЛЯ

Медяник Н.Л.¹, Мишурина О.А.¹, Муллина Э.Р.¹, Смирнова А.В.¹, Зайцева Е.В.²¹Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова, Магнитогорск, Россия²Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», Москва, Россия

Аннотация. Постановка задачи (актуальность работы): в статье приведены результаты экспериментальных исследований по разработке комплексной технологии переработки кислых техногенных образований горных предприятий медноколчеданного профиля. Рассмотрены основные закономерности процессов селективного извлечения ионов меди, железа и марганца из кислых рудничных вод. Представлены результаты экспериментального исследования параметров процесса извлечения марганца путем электрохимического осаждения ионов Mn^{2+} под действием «активного хлора» и последующим извлечением образующейся дисперсной фазы методом электрофлотации. Проанализировано влияние основных параметров технологических процессов электроосаждения и электрофлотации: pH растворов, плотности тока на электродах, времени обработки растворов и фоновый состав электролитов. Представлен анализ влияния параметров процесса цементации на селективность и полноту извлечения ионов меди: диапазон pH; время обработки и соотношение компонентов загрузки цементатора – ионов меди и железа. Рассмотрены факторы, влияющие на эффективность осаждения ионов железа методом кислотно-основного осаждения. **Цель работы** заключалась в разработке экологически безопасной технологии комплексной переработки кислых техногенных вод горных предприятий медноколчеданного комплекса, позволяющей в комплексе с основными металлами (медь и железо) селективно извлекать марганец в виде кондиционного сырья при одновременном снижении его концентрации в стоках до норм ПДК. **Используемые методы:** лабораторные и опытно-промышленные эксперименты на бездиафрагменном двухкамерном электрофлотаторе для растворов и извлекаемых технологических продуктов, химический анализ которых проводили по методикам фотометрического определения – для катионов металлов и атомно-адсорбционного определения – для получаемых по технологии продуктов. Фазовый состав образующихся в процессе осадков исследовали рентгенофазным методом на дифрактометре общего назначения с медным анодом ДРОН-1. **Новизна:** разработанная принципиальная технологическая схема переработки и очистки кислых сточных вод в условиях горно-обогатительных предприятий медноколчеданного комплекса позволяет эффективно и селективно извлекать ионы металлов: меди до 96%, железа до 84% и марганца до 99%. **Результаты:** теоретически обоснован процесс селективного извлечения марганца из кислых подотвалных вод медноколчеданных месторождений в составе их комплексной переработки, основанный на сочетании процессов электрокоагуляции $Mn(II)$ «активным хлором» и последующего электрофлотационного извлечения из растворов образующейся дисперсной фазы марганца. Определены зависимости влияния pH, плотности тока, времени и фоновый состав электролитов на процесс электрокоагуляционного извлечения ионов Mn^{2+} из водных растворов в виде дисперсной фазы. Установлен фазовый состав образующейся дисперсной фазы – соединения типа $MnO(OH)_2$ и $MnO(OH)$ (86%), а также $Mn(OH)SO_4$, $Mn(OH)CO_3$, $Mn(OH)SO_4(H_2O)_2$ (14%). Предложен механизм электрофлотационного извлечения дисперсной фазы $MnO(OH)$ и $MnO(OH)_2$ из водных растворов, заключающийся в электростатическом формировании флотокомплекса «дисперсная фаза (+) – пузырек (H_2)⁻». **Практическая значимость:** результаты исследований могут быть полезны для промышленных предприятий, осуществляющих переработку дисперсных водных систем с целью извлечения и концентрирования ценных компонентов.

Ключевые слова: технология, параметры процесса, извлечение, технологические продукты, медь, железо, марганец.

Введение

Нерациональное использование имеющихся в стране природных ресурсов приводит к тому, что

только лишь незначительная их часть превращается в товарный продукт, а остальное в виде систематических выбросов, стоков и других отходов поступает в окружающую среду [1, 2].

Технологические процессы горных предприятий протекают с образованием большого объема

© Медяник Н.Л., Мишурина О.А.,
Муллина Э.Р., Смирнова А.В., Зайцева Е.В., 2019

рудничных вод: шахтных, карьерных и подотвалных вод, которые проникают на значительную глубину, способствуя изменению водного режима прилегающих территорий и, как следствие, значительному ухудшению экологической ситуации на данных территориях [1–5].

Формирующиеся на территории горнорудных предприятий медноколчеданного комплекса Уральского региона кислые рудничные воды характеризуются высоким содержанием тяжелых и цветных металлов, некоторые из них относятся к категории редких и дорогостоящих. Следовательно, селективное выделение ценных металлов в виде технологических продуктов представляет собой самостоятельный экономический интерес при дальнейшей их переработке и вторичном использовании. К числу таких металлов можно отнести ионы меди (Cu^{2+} до 648 мг/дм^3), цинка (Zn^{2+} до 970 мг/дм^3), железа (Fe^{2+} до 1140 мг/дм^3) и марганца, концентрации которого в кислых стоках варьируются от 78 до 264 мг/дм^3 , что также позволяет рассматривать данные воды как техногенные источники марганецсодержащего сырья [5, 6].

Таким образом, разработка экологически безопасной ресурсосберегающей технологии, позволяющей селективно извлекать ценные металлы, и в частности марганец, из кислых рудничных вод горных предприятий в виде товарных продуктов с одновременным снижением их концентраций в

стоке до норм ПДК, в настоящее время является одной из актуальных научно-практических задач. Это даст возможность, с одной стороны, более полно использовать природные минеральные ресурсы, а с другой стороны, позволит существенно снизить экологическую нагрузку в регионе.

Методы экспериментальных исследований

Основными методами исследования были выбраны: лабораторные и опытно-промышленные эксперименты на бездиафрагменном двухкамерном электрофлотаторе; для растворов и извлекаемых технологических продуктов – химический анализ, который проводили по методикам фотометрического определения – для катионов металлов и атомно-адсорбционного определения – для получаемых по технологии продуктов. Фазовый состав образующихся в процессе осадков исследовали рентгенофазным методом на дифрактометре общего назначения с медным анодом ДРОН-1.

Результаты

По результатам проведенных предварительных экспериментальных исследований [7–10] в работе была предложена технологическая схема комплексной селективной переработки кислых рудничных вод, с высоким содержанием ионов меди, железа и марганца (рис. 1).

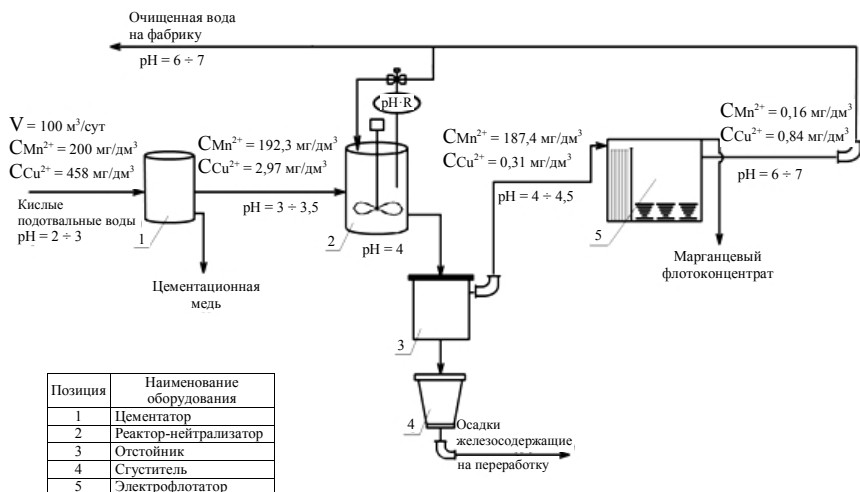


Рис. 1. Технологическая схема комплексной переработки кислых рудничных вод

Согласно разработанной технологической схеме, на первой стадии процесса кислые рудничные воды (pH 2 ÷ 3) подаются в цементатор (поз. 1), заполненный железной стружкой, где протекает процесс осаждения ионов меди. Затем рудничные воды поступают в реактор-нейтрализатор (поз. 2), где протекает процесс нейтрализации (при pH до 4,0), в результате которого ионы железа (II и III) осаждаются в виде дисперсной фазы Fe(OH)₃. Окисление ионов железа (II) до железа (III) и последующее его осаждение в виде дисперсной фазы Fe(OH)₃ происходит в результате поступления в реактор-смеситель оборотной воды (pH = 6 ÷ 7), обогащенной растворенным кислородом, образующейся после стадии электрофлотации (поз. 5).

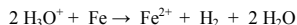
Осадок (Fe(OH)₃) поступает в отстойник (поз. 3), где происходит выделение его из водного раствора. Далее гидратированная дисперсная фаза подается в сгуститель (поз. 4) для последующего накопления и уплотнения. Затем железосодержащий осадок направляется на переработку с целью получения товарного продукта.

Из верхней части отстойника (поз. 3) осветленный кислый раствор (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 Mn²⁺ соединениями «активного хлора», образующимися в процессе электрообработки хлоридсодержащих растворов (в первой камере электрофлотатора) и последующего извлечения образующейся дисперсной фазы марганца методом электрофлотации (во второй камере электрофлотатора) (поз. 5). 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 через патрубок направляется в систему оборотного водоснабжения и частично в реактор-нейтрализатор (поз. 2). Значения pH очищенной воды варьируются в интервале от 6 до 7.

Разработанная технология была апробирована на кислых подотвальных водах ЗАО «Бурбаевский ГОК». Результаты проведенных исследований позволили установить оптимальные параметры осуществления процессов селективного извлечения ионов меди, железа и марганца из кислых подотвальных вод ГОКа.

Технологические параметры процесса цементации ионов меди. В общем виде суммарный процесс контактного способа цементации ионов

меди железом отображается следующими реакциями [9–11]:



Кинетика и показатели выхода цементационной меди в реальных условиях зависит от таких технологических факторов, как: pH среды раствора, расход осадителя, концентрация ионов меди, время протекания процесса. В качестве осадителя (цементатора) в работе использовали железо. Опытные испытания проводила на водных растворах следующего состава: pH – 2,67; C (Cu²⁺) – 284,1 мг/дм³; C (Fe³⁺) – 434,7 мг/дм³. В ходе лабораторных испытаний кислый раствор объемом 0,5 дм³ пропускали через желоб, загруженный железной стружкой (при температуре 20°C) с интервалом времени от 1 до 15 мин.

На основании данных экспериментальных исследований установлено, что максимальные показатели извлечения меди на железной стружке достигаются в интервале pH от 1 до 3.

Полученные результаты эксперимента по подбору рациональных параметров соотношения ионов меди и железа в процессе цементации ионов меди из кислых рудничных вод ЗАО «Бурбаевский ГОК» представлены на **рис. 2**.

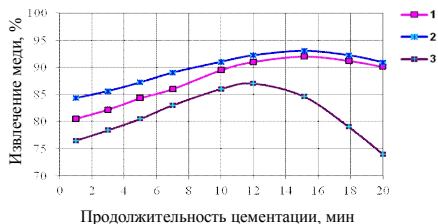


Рис. 2. Кинетика процесса цементации ионов меди из кислых рудничных вод ЗАО «Бурбаевский ГОК» при различных сочетаниях ионов меди и железа-осадителя: 1 – соотношение Cu²⁺ и Fe 1 : 2,5; 2 – соотношение Cu²⁺ и Fe 1 : 2; 3 – соотношение Cu²⁺ и Fe 1 : 1,5

Представленные кинетические зависимости (см. **рис. 2**) показали, что процесс цементации экономически и технологически эффективно проводить при соотношении меди и железа 1:2. Максимальные показатели извлечения меди в данном случае наблюдаются после 15 мин с момента поступления обрабатываемого раствора в цементатор – до 94,3%.

В процессе исследований установлено, что при соотношении ионов меди и железа 1:2 обра-

ботку одной и той же железной загрузкой можно проводить 10–12 раз. После чего требуется удаление из цементационной установки отработанного железа и выгрузка осевшей на дно цементной меди.

Проведенный гранулометрический анализ извлеченного осадка цементной меди показал, что около 85% цементной меди извлекается в тонкий класс 0,071+0 мм, из них более половины – 57,5% в класс – 0,044 мм.

Химический состав образующийся цементной меди представлен следующим образом: Cu (66,5%), Fe (12,25%), CaO (0,5%), MgO (0,2%), Al_2O_3 (0,03%).

В итоге технологические параметры процесса цементации ионов меди в цепи представленной технологической схемы составили: интервал pH 2–3; время обработки 15 мин; соотношение ионов меди и железа 1:2.

Технологические параметры процесса осаждения ионов железа. Процесс осаждения железа исследовали на кислых растворах с различной исходной концентрацией ионов железа (смоделированной согласно количественному составу кислых рудничных вод Бурибаевского ГОКа). Процесс нейтрализации исследуемых растворов проводили путем дозированного введения 1% раствора водной суспензии гидроксида кальция, контролируя значения pH обрабатываемого раствора до и после введения осадителя [9]. Эксперимент проводили при перемешивании в течение 20 мин и далее, после отделения дисперсной фазы, определяли остаточное содержание ионов железа в водных растворах. Результаты экспериментальных исследований представлены на **рис. 3**.

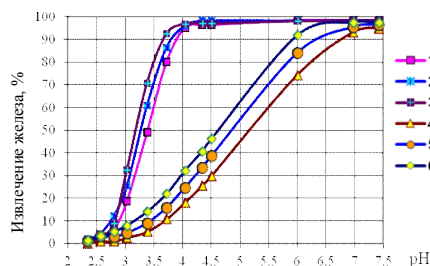


Рис. 3. Влияние pH раствора на извлечение ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} методом нейтрализации:

- 1 – концентрация ионов Fe^{3+} = 305 мг/дм³;
- 2 – концентрация ионов Fe^{3+} = 520 мг/дм³;
- 3 – концентрация ионов Fe^{3+} = 750 мг/дм³;
- 4 – концентрация ионов Fe^{2+} = 285 мг/дм³;
- 5 – концентрация ионов Fe^{2+} = 400 мг/дм³;
- 6 – концентрация ионов Fe^{2+} = 640 мг/дм³;

Представленные результаты (см. **рис. 3**) показали, что максимальные значения извлечения железа наблюдаются после pH 2,5 и при pH 4,1, извлечение железа в виде гидроксида $Fe(OH)_3$ достигает 96%. Уменьшение исходной концентрации ионов Fe^{3+} в растворах приводит к возрастанию диапазона pH начала процесса кислотно-основного осаждения ионов железа (III). Данная закономерность может объясняться тем, что поверхность образующегося гидроксида железа (III) характеризуется высокими сорбционными свойствами, вследствие чего хлопья дисперсной фазы улавливают более мелкие коллоидные частицы из раствора, агрегируют их на своей поверхности, усиливая тем самым процесс осаждения образующихся коллоидных взвесей.

Анализ кинетических зависимостей процесса осаждения ионов железа (II) показал, что максимальные значения извлечения (до 97 %) в зависимости от $C_{\text{исх.}}Fe^{2+}$ в растворах наблюдаются в интервале pH от 7,1 до 7,5. При этом отмечено, что при возрастании исходной концентрации ионов Fe^{2+} в исследуемых растворах наблюдается снижение значений диапазона pH, при котором протекает процесс кислотно-основного осаждения ионов железа (II).

Сопоставляя интервал значений pH, при котором протекает процесс электрофлотационного извлечения ионов Mn (II), следует отметить, что селективность разделения поликатионных растворов, содержащих ионы Fe^{2+} и Mn^{2+} , возможно только в условиях предварительного окисления ионов Fe^{2+} до Fe^{3+} с последующим осаждением его в виде нерастворимого гидроксида $Fe(OH)_3$.

Результаты исследования процесса кислотно-основного осаждения ионов железа (III) из кислых рудничных вод приведены на **рис. 4**.

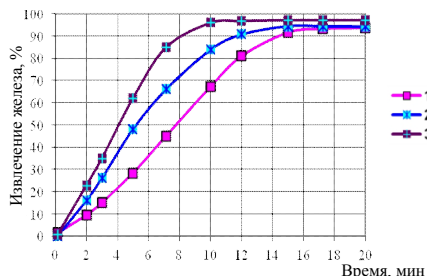


Рис. 4. Кинетика процесса кислотно-основного извлечения Fe (II, III) из кислых подотвальных вод ЗАО «Бурибаевский ГОК» (pH 3,1) при введении реагента-осадителя (pH 6,7):
1 – исходная концентрация $Fe_{\text{общ}}$ 305 мг/дм³;
2 – исходная концентрация $Fe_{\text{общ}}$ 520 мг/дм³;
3 – исходная концентрация $Fe_{\text{общ}}$ 750 мг/дм³

Анализ полученных кинетических кривых показал: максимальные значения извлечения железа достигаются при проведении процесса нейтрализации в интервале pH от 3,7 до 4,1 при продолжительности обработки в течение 10–15 мин.

Технологические параметры процесса электрофлотационного извлечения марганца.

При проведении укрупненных лабораторных испытаний использовался электрофлотационный модуль, представляющий собой емкость прямоугольной формы, 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. Материал катода и анода в двух камерах одинаков: катоды – сталь (ГОСТ 4986-90) толщиной 1 мм; аноды листовой титан марки ВТ-1-0 толщиной 2 мм с покрытием оксида рутения толщиной 5 мкм (рис. 5).

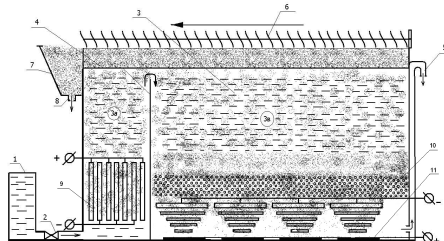


Рис. 5. Конструкция электрофлотационной установки: 1 – емкость для исходных обрабатываемых растворов; 2 – насос; 3 – электрофлотатор; 3а, 3в – первая и вторая камеры аппарата; 4 – перегородка, разделяющая первую и вторую камеры; 5 – патрубок для стока отработанного раствора; 6 – скребок-транспортёр; 7 – пеносборник; 8 – патрубок для удаления флотошлама; 9 – электроды камеры электрокоагуляции; 10, 11 – электроды (катоды, аноды) электрофлотационной камеры аппарата

Исходя из электростатического механизма формирования флотокомплекса «частица (+) – пузырек (–)», в работе была модернизирована электродная часть флотационной камеры аппарата [11]. Выбор конструкции электродов обоснован стремлением максимально развить рабочую поверхность катода с целью повышения эффективности и экономической целесообразности электрофлотационного процесса (рис. 6).

Увеличение поверхности катода способствует насыщению электролизной системы преимущественно мелкодисперсными, отрицательно заряженными пузырьками водорода, в результате чего пузырьки водорода, приобретая избыточный отрицательный заряд, интенсивно оттал-

киваются от одноименно заряженной катодной поверхности. Это в итоге приводит к ускорению кинетики роста и отрыва пузырьков водорода с поверхности катода [11].

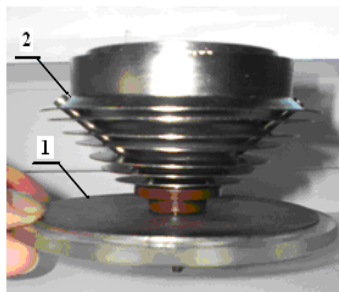


Рис. 6. Конструкция электродов флотационной камеры аппарата: 1 – анод; 2 – катод

Исследования фазового состава продуктов электрокоагуляции в присутствии фоновых электролитов (ионов SO_4^{2-} и CO_3^{2-} концентрацией 2 и 0,5 г/дм³ соответственно) показали, что основными фазами образующегося марганецсодержащего осадка (в первой камере электрофлотационной установки) являются соединения типа $\text{MnO}(\text{OH})$ и $\text{MnO}(\text{OH})_2$ (86%), а также $\text{Mn}(\text{OH})\text{SO}_4$, $\text{Mn}(\text{OH})\text{CO}_3$, $\text{Mn}(\text{OH})\text{SO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ (14%).

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

- первая камера аппарата: диапазон pH от 4,5 до 6,2, время обработки в течение 1 мин, плотность тока на анодах ($I_{\text{сА}}$) 300 А/м², концентрация хлорид-ионов не менее 350 мг/дм³;
- вторая камера аппарата: диапазон pH от 6,2 до 7,4; время обработки в течение 10 мин; плотность тока на катодах ($I_{\text{сК}}$) 100 А/м².

Качественный состав полученного марганце-

вого флотоконцентрата: Mn – 50,7%, Fe – 2,2%, Cu – 0,02%, Zn – 0,015%.

Выводы

1. Разработанная принципиальная технологическая схема переработки и очистки кислых сточных вод в условиях горно-обогатительных предприятий медноколчеданного комплекса позволяет эффективно и селективно извлекать ионы металлов: меди до 96%, железа до 84% и марганца до 99%. Данные металлы получают в виде кондиционного сырья, используемого в металлургической и строительной областях промышленности [12–14].

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

3. Внедрение ресурсосберегающей технологии переработки и очистки кислых рудничных вод медно-колчеданных месторождений позволяет:

- рассматривать кислые рудничные воды не как отходы предприятия, а как дополнительный источник для получения цветных металлов в виде кондиционного сырья;

- уменьшить безвозвратные потери марганца, меди и железа в сбросных водах, что существенно повысит эффективность использования природных ресурсов и работу горнорудных предприятий;

- получать марганец, медь и железо в виде товарных продуктов;

- значительно улучшить качество сточных вод, сбрасываемых в поверхностные водоемы;

- существенно снизить экологический ущерб от нерегулируемого сброса кислых рудничных вод (шахтных, подотвальных и др. вод), отказавшись от строительства новых хвостовых и шламохранилищ [15–16].

Список литературы

1. Абдрахманов В.Ф., Попов В.Г. Геохимические особенности подземных вод Южного Урала // Геологический сборник. 2008, № 7. С. 219–232.
2. Белан Л.Н. Эколого-геохимическое состояние горнорудных районов Башкирского Завуралья // Вестник ОГУ. 2005, № 6. С. 113–117.
3. Воробьев А.Е., Щелкин А.А., Тушев О.В. Переработка марганцевого сырья отходами сернокислого производства // ГИАБ. 1998. №3. С.10.

4. Воропанова Л.А. Теория, методы и практика извлечения цветных металлов из слабоконцентрированных растворов при комплексной переработке руд: дис. ... д-ра техн. наук, Владикавказ, 2003. 365 с.
5. Зайнуллин Х.Н., Галимова Е.Ж. Оценка влияния отходов и сточных вод Бурибаевского рудоуправления на загрязнение реки Таналык // Экологические проблемы промышленных зон Урала: сб. науч. тр. Междунар. науч.-техн. конф. Магнитогорск, 1998. Т.1. С. 137–142.
6. О влиянии техногенеза на химический состав гидротехногенных образований на территории ГОКов медноколчеданных месторождений / Медяник Н.Л., Мишурина О.А., Муллина Э.Р., Ершова О.В., Чупрова Л.В. // Успехи современного естествознания. 2016. № 1-0. С. 137–141.
7. 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.
8. Рогов В.М. Применение электрокоагуляции-флотации для очистки сточных вод, содержащих высокодисперсные загрязнения: автореф. дис. ... канд. техн. наук. Новочеркасск, 1973. 19 с.
9. Удаление металлов из сточных вод. Нейтрализация и осаждение: пер с англ./ под ред. Кушни Дж.К. М.: Металлургия, 1987. 176 с.
10. Исследование извлечения меди в барабанном цементаторе / Халезов Б.Д., Ватолин Н.А., Макурин Ю.Н., Быков Н.А. // Горный информационно-аналитический бюллетень. М.: МГГУ, 2005. №5. С. 302–311.
11. Технология электрофлотационного извлечения марганца из техногенного гидроминерального сырья медноколчеданных месторождений Южного Урала / Чантурия В.А., Шадрюнова И.В., Медяник Н.Л., Мишурина О.А. // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. 2010. №3. С. 92–99.
12. Makarov D.V., Svetlov A.V., Goryachev A.A., Masloboev V.A., Minenko V.G., Samusev A.L., Krasavtseva E.A. Mine waters of the mining enterprises of the murmansk region: main pollutants, perspective treatment technologies In the collection: Mine Water: Technological and Ecological Challenges Proceedings of International Mine Water Association Conference. 2019. P. 206–211.
13. Medyanik N.L., Leontieva E.V., Mishurina O.A., Shadrunkova I.V. International Journal of Applied Engineering Research. 2018. Vol. 13. №8. P. 6353–6357. Resource potential of stale flotation tails of copper-oxygen ores with and possible gold and silver extraction.
14. Medyanik N.L., Shevelin I.Y., Kakushkin S.N. Mathematical modeling of mineralized industrial wastewater treatment by pressure flotation Journal of Mining Science. 2018. Vol. 54. №2. P. 292–299.
15. Chanturiya E.L., Chanturiya V.A., Ryazantseva M.V., Khabarova I.A., Kaporulina E.V. The modification of the physicochemical, adsorption, and flotation properties of tantalite, columbite, zircon, and feldspar under the action of anolyte, an acidic product of water electrolysis in the book: Innovative technologies are key to successful mineral processing Book of Abstracts. 2018. P. 75.

THE COMPREHENSIVE PROCESSING TECHNOLOGY OF HYDRO-TECHNOGENIC FORMATIONS OF YELLOW COPPER ORE MINING PLANTS

Nadezhda L. Medyanik – DrSc (Eng.), Professor of the Chemistry Department, Nosov Magnitogorsk State Technical University, Magnitogorsk, Russia.

Olga A. Mishurina – PhD (Eng.), Associate Professor of the Chemistry Department, Nosov Magnitogorsk State Technical University, Magnitogorsk, Russia.

Elvira R. Mullina – PhD (Eng.), Associate Professor of the Chemistry Department, Nosov Magnitogorsk State Technical University, Magnitogorsk, Russia.

Anastasiya V. Smirnova – Senior Lecturer of the Chemistry Department, Nosov Magnitogorsk State Technical University, Magnitogorsk, Russia.

Elena V. Zaitseva – PhD (Eng.),

National University of Science and Technology MISIS, Moscow, Russia. E-mail: msmu-prpm@yandex.ru

Abstract. Problem Statement (Relevance): The paper contains the results of the experimental studies on the developed comprehensive processing technology of acid technogenic formations of yellow copper ore mining plants. The authors considered main regularities of the selective extraction of copper, iron and manganese ions from acid mine waters. The paper presents the results of the experimental study on manganese extraction process parameters by the electrochemical deposition of Mn^{2+} ions under the influence of “active chlorine” and subsequent extraction of a forming dispersed phase by an electroflotation method. The authors analyzed the influence of key parameters of the electric deposition and electroflotation processes: pH of solutions, electrode current density, processing time of solutions and a background composition of electrolytes. They also analyzed how cementation process parameters influenced the selectivity and completeness of extraction of copper ions: the pH range; processing time and a ratio of components (copper and iron ions) charged to the cementation unit. The paper considers the factors influencing deposition efficiency of iron ions by an acid-base deposition method. **Objective:** To develop the environment-friendly comprehensive processing technology for acid waste waters of yellow copper ore mining plants to selectively extract manganese in the form of standard raw materials and basic metals (copper and iron), while reducing the manganese concentration in discharges to the maximum allowable concentration norms. **Methods Applied:** Laboratory and field experiments performed on a diaphragmless double-chamber electroflotation unit for solutions and extracted technological products, whose chemical composition was analyzed by photometric determination techniques applied for metal cations and atomic absorption techniques for the products obtained by the technology. The phase composition of the precipitate formed during the process was studied by an X-ray phase analysis on the general-purpose diffractometer with a copper anode DRON-1.

Originality: The developed process flow diagram of acid waste water processing and treatment at yellow copper ore mining plants is used to extract metal ions efficiently and selectively: copper up to 96%, iron up to 84% and manganese up to 99%. **Findings:** We provided a theoretical justification of the manganese selective extraction from acid undersoil waters of yellow copper ore deposits based on a combination of electrocoagulation of Mn (II) by “active chlorine” and subsequent electroflotation extraction of the formed manganese dispersed phase from solutions. We determined the dependences between pH, current density, time and a background composition of electrolytes and the electrocoagulation extraction of Mn^{2+} ions from aqueous solutions in the form of a dispersed phase. The phase composition of the formed dispersed phase was established: compounds of $MnO(OH)_2$ and $MnO(OH)$ types (86%), and $Mn(OH)SO_4$, $Mn(OH)CO_3$, $Mn(OH)SO_4(H_2O)_2$ (14%). We proposed the mechanism of electroflotation extraction of the dispersed phase $MnO(OH)$ and $MnO(OH)_2$ from aqueous solutions. It consists in the electrostatic formation of the flotation complex: “dispersed phase (+) – bubble (H_2)”. **Practical Relevance:** The results of the research can be useful for industrial plants processing dispersed waste systems to extract and concentrate valuable components.

Keywords: technology, process parameters, extraction, technological products, copper, iron, manganese.

References

1. Abdrakhmanov V.F., Popov V.G. Geochemical features of underground waters of the Southern Urals. *Geologicheskii sbornik* [Geological collection], 2008, no. 7, pp. 219–232. (In Russ.)
2. Belan L.N. The ecological and geochemical condition of the mining districts of the Bashkir Trans-Urals region. *Vestnik OGU* [Vestnik of Orenburg State University], 2005, no. 6, pp. 113–117. (In Russ.)
3. Vorobyev A.E., Shchelkin A.A., Tushev O.V. Processing of manganese raw materials by sulfate production wastes.

- GIAB [Mining informational and analytical bulletin], 1998, no.3, p. 10. (In Russ.)
4. Voropanova L.A. *Teoriya, metody i praktika izvlecheniya tsvetnykh metallov iz slabokontsentririrovannykh rastvorov pri kompleksnoy pererabotke rud*. Diss. dokt. tekhn. nauk [The theory, methods and practice of extraction of non-ferrous metals from low-concentrated solutions during comprehensive ore processing. Thesis of DrSc (Eng.)]. Vladikavkaz, 2003, 365 p.
 5. Zainullin Kh.N., Galimova E.Zh. Assessment of the impact of wastes and waste waters of the Buribay mine administration on pollution of the Tanalyk River. *Ekologicheskie problemy promyshlennykh zon Urala: sb. nauch. tr. Mezhdunar. nauch.-tekhn. konf.* [Environmental problems of industrial zones of the Urals: collection of scientific papers of the International Scientific and Technical Conference]. Magnitogorsk, 1998, vol. 1, pp. 137–142. (In Russ.)
 6. Medyanik N.L., Mishurina O.A., Mullina E.R., Ershova O.V., Chuprova L.V. On the influence of technogenesis on the chemical composition of hydrotechnogenic formations on the territory of ore mining and processing plants on yellow copper ore deposits. *Uspekhi sovremennogo estestvoznaniya* [Achievements of modern natural sciences], 2016, no. 10, pp. 137–141. (In Russ.)
 7. Mishurina O.A., Mullina E.R. Chemical laws of process of the manganese selective extraction from technogenic water. *Vestnik Magnitogorskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta im. G.I. Nosova* [Vestnik of Nosov Magnitogorsk State Technical University], 2012, no. 3, pp. 58–62. (In Russ.)
 8. Rogov V.M. *Primenenie elektrokoagulyatsii-flotatsii dlya ochistki stochnykh vod, soderzhashchikh vysokodispersnyye zagryazneniya: avtoref. dis. kand. tekhn. nauk* [Application of electrocoagulation and flotation for the treatment of wastewater containing highly dispersive contamination. Abstract of the thesis of Cand. Sci. (Eng.)]. Novocherkassk, 1973, 19 p.
 9. Cushnie G.C. Removal of metals from wastewater: neutralization and precipitation. Moscow: Metallurgy, 1987, 176 p. (In Russ.)
 10. Khalezov B.D., Vatolin N.A., Makurin Yu.N., Bykov N.A. Research of the copper extraction in a drum cementation unit. *Gornyi informatsionno-analiticheskiiy bulletin* [Mining informational and analytical bulletin]. Moscow: MGGU, 2005, no. 5, pp. 302–311. (In Russ.)
 11. Chanturiya V.A., Shadrunkova I.V., Medyanik N.L., Mishurina O.A. Technology of the manganese electroflotation extraction from technogenic hydromineral raw materials of yellow copper ore deposits of the Southern Urals. *Fiziko-tekhnicheskie problemy razrabotki poleznykh iskopaemykh* [Physical and technical difficulties of mining], 2010, no. 3, pp. 92–99. (In Russ.)
 12. Makarov D.V., Svetlov A.V., Goryachev A.A., Masloboev V.A., Minenko V.G., Samusev A.L., Krasavtseva E.A. Mine waters of the mining enterprises of the Murmansk region: main pollutants, perspective treatment technologies. *Mine Water: Technological and Ecological Challenges, Proceedings of the International Mine Water Association Conference*, 2019, pp. 206–211.
 13. Medyanik N.L., Leontieva E.V., Mishurina O.A., Shadrunkova I.V. Resource potential of stale flotation tails of copper-oxygen ores with and possible gold and silver extraction. *International Journal of Applied Engineering Research*, 2018, vol. 13, no. 8, pp. 6353–6357.
 14. Medyanik N.L., Shevelin I.Y., Kakushkin S.N. Mathematical modeling of mineralized industrial wastewater treatment by pressure flotation. *Journal of Mining Science*, 2018, vol. 54, no. 2, pp. 292–299.
 15. Chanturiya E.L., Chanturiya V.A., Ryazantseva M.V., Khabarova I.A., Kaporulina E.V. The modification of the physicochemical, adsorption, and flotation properties of tantalite, columbite, zircon, and feldspar under the action of anolyte, an acidic product of water electrolysis. *Innovative technologies are key to successful mineral processing. Book of Abstracts*, 2018, p. 75.
 16. Chanturiya V.A., Minenko V.G., Suvorova O.V., Pletneva V.E., Makarov D.V. Electrochemical modification of saponite for manufacture of ceramic building materials. *Applied Clay Science*, 2017, vol. 135, pp. 199–205.

Received 17/09/19

Accepted 21/10/19

Образец для цитирования

Технология комплексной переработки гидротехногенных образований горных предприятий медноколчеданного профиля / Медяник Н.Л., Мишурина О.А., Муллина Э.Р., Смирнова А.В., Зайцева Е.В. // *Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова*. 2019. Т.17. №4. С. 10–17. <https://doi.org/10.18503/1995-2732-2019-17-4-10-17>

For citation

Medyanik N.L., Mishurina O.A., Mullina E.R., Smirnova A.V., Zaitseva E.V. The Comprehensive Processing Technology of Hydro-Technogenic Formations of Yellow Copper ore Mining Plants. *Vestnik Magnitogorskogo Gosudarstvennogo Tekhnicheskogo Universiteta im. G.I. Nosova* [Vestnik of Nosov Magnitogorsk State Technical University]. 2019, vol. 17, no. 4, pp. 10–17. <https://doi.org/10.18503/1995-2732-2019-17-4-10-17>