

ОБОГАЩЕНИЕ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ

УДК 669.054.8:669.053.4

ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ИЗВЛЕЧЕНИЯ МАРГАНЦА ИЗ РУДНИЧНЫХ ВОД МЕДНОКОЛЧЕДАННЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

В. А. Чантурия¹, Н. Л. Медяник², И. В. Шадрунова¹, О. А. Мишурина²

¹Институт проблем комплексного освоения недр РАН, E-mail: shadrunova_@mail.ru,
Крюковский тупик, 4, 111020, г. Москва, Россия

²Магнитогорский государственный технический университет им. Г. И. Носова,
E-mail: chem@magtu.ru, просп. Ленина, 38, 455000, г. Магнитогорск, Россия

Изучены основные закономерности процесса селективного извлечения ионов марганца из техногенных вод путем сочетания химических и электрохимических методов. Приведены результаты исследований эффективных параметров осуществления процесса окислительного осаждения ионов Mn^{2+} электролизными растворами активных форм хлора, образующимися при электрообработке хлоридсодержащих растворов, и последующего выделения из растворов образующейся дисперсной фазы марганца. Предложен механизм формирования дисперсной фазы марганца в случае электрообработки кислых рудничных вод медноколчеданных месторождений.

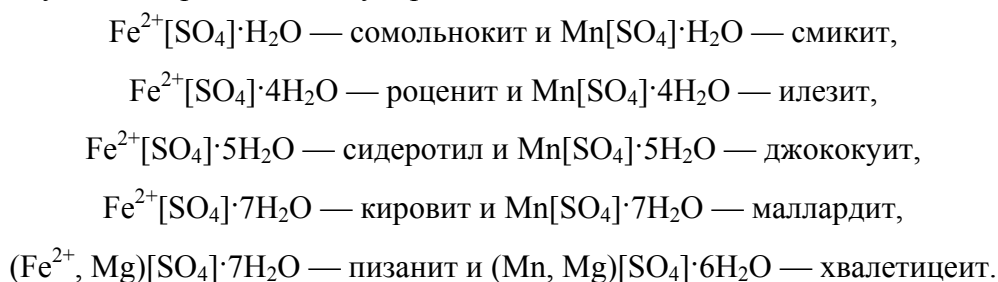
Марганец, электрохимическое окисление, электрокоагуляционное осаждение, активные формы хлорсодержащих соединений, электрофлотационное извлечение, параметры процесса

Химический состав рудничных вод, формирующихся на территории разработок медноколчеданных месторождений, зависит от состава и растворимости твердых веществ, с которыми вода взаимодействует, а также от условий, в которых это взаимодействие осуществляется. Под влиянием кислорода воздуха и богатых кислородом инфильтрационных вод в верхних горизонтах залежей сульфидных руд развиваются процессы окисления сульфидных минералов, которые ведут к образованию хорошо растворимых в воде сернистых и сульфатных соединений. Процессы окисления сульфидов дают начало возникновению разнообразных, хорошо растворимых в воде сульфатов, что обуславливает вынос большого количества цветных металлов из зоны медно-колчеданных месторождений [1–3].

Значительное влияние на скорость окисления и растворения сульфидов оказывает изоморфизм — явление, присущее сульфидным рудам и проявляющееся в существовании большого числа минералов смешанного состава. Марганец в сульфидных минералах встречается в основном в виде изоморфных примесей. Количество марганца в некоторых видах может достигать до 4 % [4].

Сульфаты в зоне гипергенеза рудных месторождений многочисленны и разнообразны. Более 1/3 сульфатов зоны гипергенеза относится к солям железа [1, 4]. При описании минералов основное внимание уделено сульфатам железа как более типичным в составе окисленных руд.

Основная группа сульфатов – это купоросы, водные сульфаты Fe^{2+} или разности с изоморфной примесью Cu, Zn, Mn и Mg. Для окисленных пиритсодержащих месторождений наиболее характерны следующие марганцевые “купоросы”:

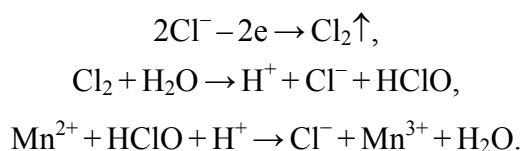


Растворимость сульфатов железа и марганца в воде очень высокая. Одно из условий устойчивости купоросов — высокая кислотность растворов ($\text{pH} < 3$) и низкий окислительный потенциал среды ($< 0.2 \text{ В}$).

Проведенные аналитические исследования показали, что подотвальные воды медноколчеданных месторождений Уральского региона кислые ($\text{pH} 1.9\text{--}3.4$), сильноминерализованные и характеризуются высокими концентрациями ионов Mn^{2+} — до 400 мг/см^3 [2, 3, 5].

Марганец в кислых подотвальных водах преимущественно мигрирует в виде катионной формы Mn^{2+} — до 93 %. Среди возможных соединений Mn^{2+} в водных системах наиболее растворим сульфат, поэтому значительные концентрации марганца встречаются именно в кислых зонах сульфидных месторождений. С повышением pH роль двухвалентной формы миграции марганца резко сокращается до 15 % [5]. Так, при нейтральном и высоких значениях pH марганец выпадает в осадок в виде гидроксидов $\text{MnO}(\text{OH})_2$ и $\text{MnO}(\text{OH})_3$, но при снижении pH вновь переходит в раствор в виде катионной формы Mn^{2+} [6].

Учитывая особенности анионного состава кислых рудничных вод ГОКов медноколчеданных месторождений (концентрация ионов Cl^- до 700 мг/дм^3) одним из перспективных вариантов эффективного способа извлечения Mn (II) из водных систем является сочетание методов, обеспечивающих переход марганца из водорастворимого состояния в твердое с последующим извлечением его в готовый продукт. В данной работе исследована возможность окислительно-осаждения ионов Mn^{2+} электролизными растворами активных форм хлора, образующимися при электрообработке хлоридсодержащих растворов, и последующее выделение из растворов образующейся дисперсной фазы марганца. Сущность предлагаемого метода заключается в электрообработке хлоридсодержащих растворов, образующих молекулярный хлор, который, взаимодействуя с водой, создает активные формы хлорсодержащих окислителей, так называемый “активный хлор”. Далее при контакте “активного хлора” с Mn (II) протекает окислительно-восстановительный процесс, в ходе которого ионы Mn^{2+} окисляются до нерастворимых форм Mn^{3+} и Mn^{4+} :



Наиболее эффективным методом извлечения образующейся дисперсной фазы является электрофлотационный с применением нерастворимых анодов [6–8], так как данный метод, учитывая специфику извлекаемых осадков, а именно хрупкость и способность к передиспергированию при интенсивном перемешивании, в сравнении с другими флотационными методами по-

звояет извлекать осадки при низкой скорости газового потока. Кроме того, малый размер образующихся газовых пузырьков, а также наличие у них поверхностного электростатического заряда обеспечивает эффективное безреагентное извлечение гидрофильных осадков.

Экспериментальные исследования по извлечению марганца из растворов осуществляли в двухкамерном бездиафрагменном электролизере на модельных растворах $Mn(II)$ с исходным содержанием хлорид-ионов 700 мг/дм^3 [7]. В первой камере аппарата проводили процесс окисления Mn^{2+} в Mn^{3+} и Mn^{4+} и последующего электрокоагуляционного осаждения соединений марганца, во второй камере — процесс электрофлотационного извлечения образующейся дисперсной фазы марганца из водных растворов (рис. 1).

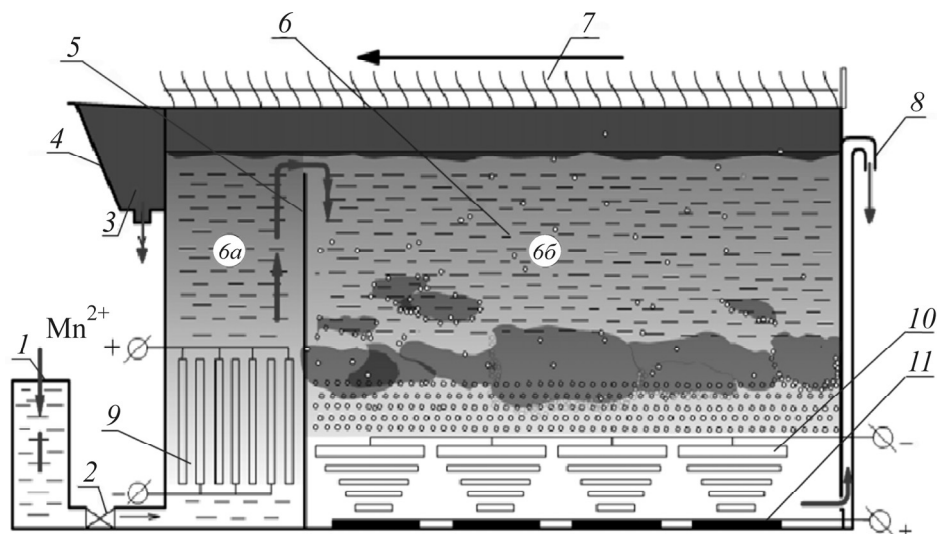


Рис. 1. Конструкция электрофлотатора: 1 — емкость для исходных обрабатываемых растворов; 2 — насос; 3 — патрубок для удаления флотошлама; 4 — пеносборник; 5 — перегородка, разделяющая первую и вторую камеры; 6а — камера электроокисления; 6б — электрофлотационная камера аппарата; 7 — скребок-транспортер; 8 — патрубок для стока отработанного раствора; 9–11 — электроды (катоды, аноды)

При проведении исследований установлено, что в первой камере аппарата полное извлечение ионов Mn^{2+} из раствора в процессе окислительного осаждения наблюдается в интервале рН системы от 4.5 до 10.5. Однако следует учесть, что при электролизе хлоридсодержащих растворов на аноде возможно образование нескольких активных форм хлорсодержащих окислителей: Cl_2 , $HOCl$, OCl^- , чья окислительная активность зависит от рН растворов. Максимальная окислительная активность характерна для хлорноватистой кислоты ($HOCl$), накопление которой наблюдается в диапазоне рН 3.5–7.5, т. е. в слабокислой и нейтральной областях. Следовательно, исходя из интервала рН, при котором возможно образование дисперсной фазы марганца, а также учитывая окислительную активность образующихся хлорсодержащих соединений, процесс окислительного осаждения $Mn(II)$ рекомендуется осуществлять в диапазоне рН от 4.5 до 7.5.

При изучении кинетики протекания процесса электрохимического осаждения марганца выявлено, что минимальные концентрации ионов Mn^{2+} в растворе фиксируются после 1 мин электрообработки системы. При этом отмечено, что электрообработка образующейся коллоидной системы значительно интенсифицирует коагуляционный процесс.

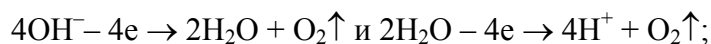
Максимальный эффект электрохимического осаждения ионов Mn^{2+} в диапазоне рН 4.5–7.5 достигается при электрообработке в течение 1 мин при концентрации ионов Cl^- в растворе не менее 600 мг/дм^3 и плотности тока на анодах 300 А/м^2 .

Исследуемый процесс извлечения Mn (II) из водных систем относится к категории процессов химического диспергирования ввиду того, что образование дисперсной фазы происходит в результате химической реакции окисления ионов Mn^{2+} “активным хлором” до нерастворимых форм Mn^{3+} и Mn^{4+} и последующего электрокоагуляционного осаждения коллоидных хлопьев марганца в виде дисперсной фазы. В этом случае подвод дополнительной энергии, необходимой для образования межфазных поверхностей в растворе, осуществляется за счет свободной энергии физико-химических процессов, протекающих в объеме реакционной системы [5, 8].

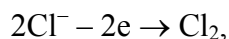
Исходя из существующих представлений о механизме электрокоагуляции, а также на основании проведенных исследований можно предположить, что при электрокоагуляционном извлечении Mn (II) возможно протекание следующих физико-химических процессов.

1. Процесс электрохимической коагуляции, обусловленный взаимодействием частиц дисперсной фазы при уменьшении их заряда или толщины двойного электрического слоя за счет состава и свойств раствора в приэлектродных слоях электролизера в процессе электролиза. На инертном аноде протекают следующие реакции:

— выделение молекулярного кислорода в результате окисления гидроксид-ионов и молекул воды:



— выделение молекулярного хлора при окислении хлорид-ионов, который затем в слабокислой и нейтральной среде гидролизуеться, образуя хлорид-ионы и кислородсодержащие соединения хлора — “активный хлор”:

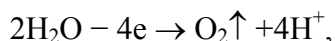


На катоде в основном происходит образование молекулярного водорода и гидроксид-ионов в результате восстановления молекул воды и катионов водорода, приводящее к изменению pH обрабатываемых растворов:

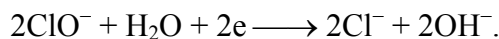


Наряду с основными реакциями как на электродах, так и в объеме электролита возможно протекание побочных реакций:

— на аноде — окисление молекул воды и ионов гипохлорита по реакциям



— на катоде — частичное восстановление ионов гипохлорита до хлорид-ионов по реакции



Для погашения побочного процесса на аноде, снижающего выход основных веществ по току, использовался титановый анод с рутениевым покрытием, на котором Cl_2 выделяется с минимальным, а O_2 — с максимальным перенапряжением.

2. Процесс коагуляции электролитами, основанный на взаимодействии присутствующих в растворе ионов сильных электролитов с частицами дисперсной фазы, имеющими противоположный по знаку заряд. В результате такого взаимодействия снижается заряд частиц дисперсной фазы и происходит ее коагуляция.

3. Процесс электростатической (поляризационной) коагуляции — диполь-дипольное взаимодействие коллоидных частиц за счет дальнедействующих сил притяжения, возникающих при наложении электрического поля. Под действием внешнего электрического поля может

происходить поляризация самой частицы или ее двойного электрического слоя. В результате этого возникает индуцированный дипольный момент коллоидных частиц, который обуславливает их диполь-дипольное притяжение.

4. Процессы гидродинамической и концентрационной коагуляции, заключающиеся в слипании частиц дисперсной фазы за счет увеличения числа их столкновений при движении обрабатываемого раствора в электролизере и при повышении локальных концентраций дисперсной фазы в межэлектродном объеме электролизера.

Проведенные экспериментальные исследования электрокоагуляционного процесса показали, что количественное извлечение ионов Mn^{2+} в виде дисперсной фазы наблюдается во всем объеме электролита вследствие протекания суммы электродных процессов. Так, в процессе электролиза хлоридсодержащих растворов (при использовании нерастворимых анодов) в прианодном пространстве образуются преимущественно “активные формы хлора”, которые, являясь сильными окислителями, окисляют ионы Mn^{2+} до нерастворимых форм Mn^{3+} и Mn^{4+} . В прикатодном пространстве происходит подщелачивание обрабатываемых кислых растворов, в результате чего значения водородного показателя растворов смещаются в область рН, при которых возможно образование дисперсной фазы марганца.

При протекании процессов химического диспергирования одним из определяющих условий является достаточная концентрация окислителя в обрабатываемом растворе. Полученные в работе результаты показали, что фактический расход окислителя — “активного хлора” — при электроокислительном осаждении марганца (II) определяется следующим концентрационным соотношением — 1 мг (Mn^{2+}) : 1.32 мг “активного хлора” ($HClO$). При этом следует отметить, что в случае электрообработки марганецсодержащих растворов процесс окислительного осаждения протекает при участии суммы окислителей, образующихся в процессе электролиза: $HClO$, O , ClO , Cl , OH , H , которые из-за своей термодинамической неустойчивости мгновенно вступают в реакцию с ионами Mn^{2+} , что значительно увеличивает скорость протекания процесса.

Концентрация “активного хлора”, образующегося в процессе электролиза, зависит от материала анода, исходной концентрации ионов Cl^- в растворах, плотности тока на электродах, продолжительности электролиза и ионного состава растворов.

При электролизе растворов, содержащих ионы Cl^- , на аноде возможно протекание реакций выделения хлора и кислорода. Для того чтобы в процессе электролиза преимущественно выделялся хлор, использовался титановый анод с рутениевым покрытием, на котором Cl_2 выделяется с минимальным, а O_2 — с максимальным перенапряжением.

Экспериментальные исследования влияния основных параметров процесса электролиза на выход “активного хлора” показали, что выход по току “активного хлора” существенно зависит от исходной концентрации в обрабатываемых растворах фоновых электролитов — ионов SO_4^{2-} и CO_3^{2-} . Данные ионы имеют примерно одинаковую с хлорид-ионами подвижность в растворах, поэтому могут одновременно разряжаться на анодах, тем самым снижая выход целевого продукта электродной реакции — “активного хлора”. При этом карбонаты и гидрокарбонаты могут также окислять выделяющийся в процессе электролиза хлор [6, 8]. Данные утверждения подтверждаются и результатами проведенных экспериментальных исследований. Так, при исходной концентрации в обрабатываемых растворах ионов SO_4^{2-} (до 2 г/дм³) и CO_3^{2-} (до 0.5 г/дм³) при плотностях тока на анодах 100–300 А/м² показатели ВТ (выхода по току) “активного хлора” изменяются в диапазоне от 24.3 до 37.5 %.

Формирование твердой фазы в объеме электролита происходит при участии компонентов дисперсионной среды, которые под действием энергетического поля поверхности способны

адсорбироваться на границе раздела фаз и образовывать стабилизирующие слои — мицеллы зольей, структура которых определяет физико-химические свойства всей гетерогенной системы в целом.

Исследования состава и структуры продуктов электрокоагуляции дисперсной фазы марганца проводились с использованием термогравиметрической (ТГ) и дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) в совмещении с масс-спектрометрией отходящих газов. Полученные результаты представлены на рис. 2.

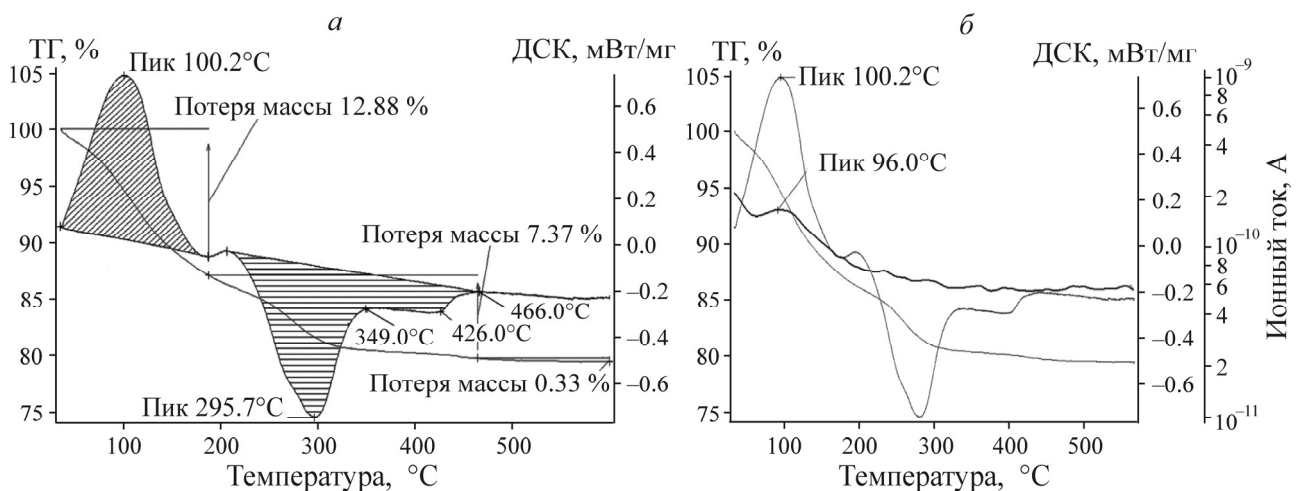


Рис. 2. Изменение массы образца марганцевого флотоконцентрата: *а* — в зависимости от температуры (ТГ) и величины теплового потока (ДСК); *б* — в зависимости от температуры (ТГ); результаты масс-спектрометрии (ионный ток) отходящих газов

На рис. 2*а* показаны изменения массы образца марганецсодержащей дисперсной фазы, полученной в результате процесса электрохимического осаждения, в зависимости от температуры. На протяжении всего эксперимента наблюдалась потеря массы образца. На ТГ видны два скачка потери массы образца: первый — 12.88 % от исходной массы, сопровождающийся эндотермическим эффектом 284.2 Дж/г; второй — 7.37 % от исходной массы, сопровождающийся комплексным экзотермическим эффектом 363.2 Дж/г. Результаты ТГ подтверждаются показаниями ДСК.

Эндотермический эффект в ходе первого скачка потери массы образца (от 100.2 до 185.0°С) обусловлен необратимым структурным изменением марганцевого концентрата, связанного с удалением молекул воды. Масс-спектрометром на этом участке четко зафиксировано увеличение ионного тока воды, соответствующее $M_r = 18$ а.е.м. (рис. 2*б*). Дальнейшая деструкция марганецсодержащей дисперсной фазы происходит в температурном интервале 210–466°С и сопровождается двумя экзотермическими эффектами с максимумами при 295.7 и 426.0°С.

Температурный максимум 295.7°С соответствует экзотермическому процессу разложения соединений марганца (III) и образования оксида марганца (III), что установлено методом масс-спектрометрии и подтверждено NIST MS (программный продукт Netzsch PROTEUS и Bruker OPUS), и соответствует выделению соединения с молекулярной массой 158 а.е.м. Незначительный максимум при 426°С соответствует экзотермическому разложению соединений марганца (IV) и образованию оксида Mn (IV), идентифицированному NIST MS ($M_r = 87$ а.е.м.). Выделение воды при этих режимах термолиза подтверждается NIST MS: на масс-спектрах (рис. 2*б*) фиксируется вода с $M_r = 18$ а.е.м. В ходе анализа установлено, что конечными продуктами термолиза марганцевого осадка являются Mn_2O_3 и MnO_2 .

Согласно данным термогравиметрической и дифференциально-сканирующей калориметрии в совмещении с масс-спектрометрией, общая потеря массы составляет 20.58 % за счет удаления свободной и химически связанной воды из марганцевого концентрата при нагревании в диапазоне температур 50–600°С. Содержание марганца (III, IV) в составе дисперсной фазы, полученной методом окислительного электрохимического осаждения из модельных растворов, составляет 79.42 %.

Наличие в продуктах электрокоагуляции марганца в степени окисления +3 и +4 также подтверждается результатами рентгенофазового анализа. Исследования проводили по методу порошка с автоматической записью дифракционных максимумов на рентгеновском дифрактометре общего назначения с медным анодом ДРОН-1 (рис. 3).

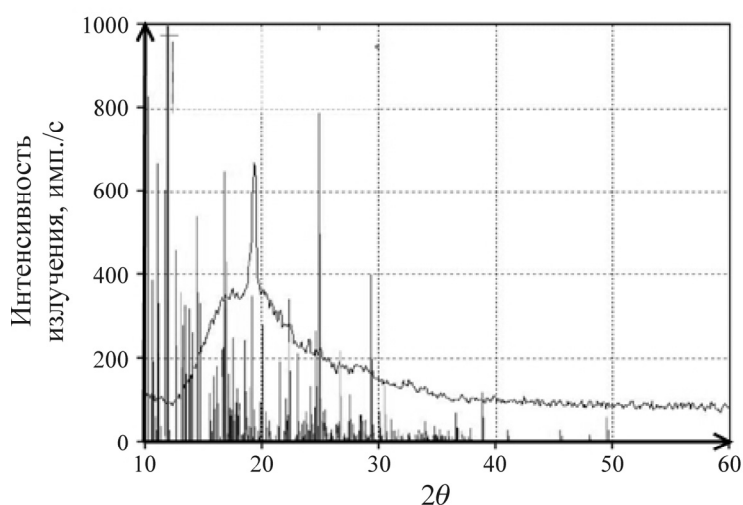


Рис. 3. Рентгенограмма дисперсной фазы, образующейся при электрокоагуляционном извлечении марганца из сульфат- и карбонатсодержащих растворов: θ — угол Брэгга

На рис. 3 и в табл. 1 представлены исследования фазового состава марганцевого продукта в присутствии фоновых электролитов (ионов SO_4^{2-} и CO_3^{2-} концентрацией 2.0 и 0.5 г/дм³ соответственно).

После обработки полученных данных с помощью программного обеспечения “Cristallographica Search-Match Example Template File” установлено, что основными фазами осадка являются соединения типа $\text{MnO}(\text{OH})_2$ и $\text{MnO}(\text{OH})$ (табл. 1).

ТАБЛИЦА 1. Фазовый состав дисперсной фазы марганца на фоне анионов SO_4^{2-} и CO_3^{2-} концентрацией 2.0 и 0.5 г/дм³ соответственно

Фазовый состав дисперсной фазы	Соотношение фаз, %
$\text{MnO}(\text{OH})$	62,3
$\text{MnO}(\text{OH})_2$	23,7
$\text{Mn}(\text{OH})\text{SO}_4$	7,64
$\text{Mn}(\text{OH})\text{CO}_3$	3,91
$\text{Mn}(\text{OH})\text{SO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$	1,20
$\text{Mn}(\text{OH})_2\text{CO}_3$	0,56
$\text{Mn}(\text{OH})\text{CO}_3(\text{H}_2\text{O})_2$	0,43
$\text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{MnO}_2$	0,12
$\text{MnSO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$	0,11
$\text{MnCO}_3(\text{H}_2\text{O})$	0,03

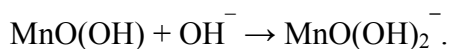
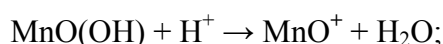
Таким образом, полученные результаты исследований гибридным методом: термогравиметрической и дифференциально-сканирующей калориметрии в совмещении с масс-спектрометрией отходящих газов, а также рентгенофазного анализа образующихся при электрокоагуляции частиц дисперсной фазы марганца позволили установить, что основными компонентами марганецсодержащего осадка являются труднорастворимые прочные соединения $MnO(OH)_2$ и $MnO(OH)$ (не менее 86 %). Кроме того, помимо гидроксидных соединений марганца (III, IV), в зависимости от анионного состава среды растворов образуются также и соединения марганца, содержащие анионы фоновых электролитов системы: $Mn(OH)SO_4$, $Mn(OH)SO_4(H_2O)_2$, $Mn(OH)CO_3$ — (14 %).

С целью установления механизма электрокоагуляционного извлечения Mn (II) из водных растворов экспериментальным путем были определены значения ξ -потенциала поверхности образующихся частиц дисперсной фазы Mn (III, IV) при разных значениях pH системы (табл. 2).

ТАБЛИЦА 2. Изменение значений ξ -потенциала частиц дисперсной фазы Mn (III, IV) при различных pH растворов

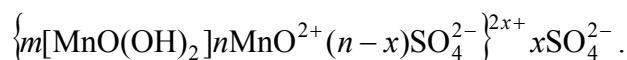
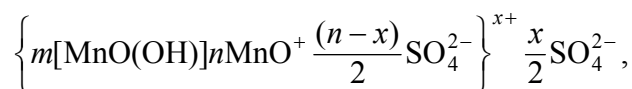
pH раствора	5.0	6.0	7.0	8.0	9.0	10.0	11.0
Значение ξ -потенциала, мВ	+18	+14	+11	+3	-1	-12	-18

Полученные результаты показали, что в кислой среде значения ξ -потенциала поверхности частиц дисперсной фазы Mn (III, IV) положительны: от +18 до +11 мВ. При переходе pH системы от 8 до 9 наблюдается перезарядка поверхности взвешенных частиц марганца: знак ξ -потенциала из положительного становится отрицательным: -1 мВ. Такая особенность изменения заряда ξ -потенциала поверхности образующихся коллоидных частиц Mn (III, IV) объясняется тем, что соединения Mn^{+3} , Mn^{+4} в растворах проявляют слабовыраженные амфотерные свойства, т. е. в зависимости от изменения значений pH раствора образующиеся гидроксиды Mn (III, IV) могут диссоциировать по-разному: в кислой среде — по типу основания, в щелочной — по типу кислоты:



Следовательно, заряд ξ -потенциала поверхности, образующейся в процессе электрокоагуляции дисперсной фазы $MnO(OH)$ и $MnO(OH)_2$, в оптимальном диапазоне pH (4.5 – 7.5) имеет положительные значения.

Результаты проведенного рентгенофазного анализа, а также измеренные значения ξ -потенциала частиц дисперсной фазы марганца, образующихся в процессе электрокоагуляции, позволили схематично отобразить строение мицелл гидрозоля марганца:



В работах [9, 10] показано, что самопроизвольное понижение устойчивости образующейся дисперсной системы возможно при межчастичных взаимодействиях, агрегации и сцеплении взвешенных частиц. Согласно правилу Гарди, порогу коагуляции соответствует некоторое критическое значение ξ -потенциала частиц дисперсной фазы, по абсолютной величине 20 мВ. При достижении значений менее 20 мВ силы межмолекулярного притяжения доминируют над силами электростатического отталкивания, что в итоге приводит к самопроизвольному разрушению дисперсной системы. Полученные экспериментальные значения ξ -потенциала взвешенных частиц Mn (III, IV) указывают на то, что в обозначенном оптимальном диапазоне pH (4.5–7.5) возможно протекание процесса самопроизвольного разрушения дисперсной системы по механизму коагуляции, так как показатели электрокинетического потенциала взвешенных частиц марганца изменяются в интервале от +18 до +11. Кроме того, воздействие однородного электрического поля на дисперсные системы приводит к поляризационному притяжению взвешенных частиц во внешнем электрическом поле, что способствует ускорению процессов формирования и осаждения коагулированной взвеси. Это явление связано с тем, что при прохождении дисперсных растворов между электродами под воздействием электрического поля возникает притяжение, которое проявляется на расстоянии, в 2–3 раза превышающем их размеры. В результате происходит частичная нейтрализация заряда дисперсных частиц, приводящая к образованию линейных цепочек-агрегатов, ориентированных вдоль поля.

Известно, что энергия поляризационного взаимодействия существенно зависит от напряженности поля и размера частиц. Поэтому увеличение напряженности поля определяет резкое уменьшение барьера отталкивания частиц и ускорение коагуляционных процессов. Данный факт также подтверждается при проведении экспериментальных исследований. Так, в ходе выполнения экспериментов отмечено, что при увеличении плотности тока на электродах от 200 до 400 А/м² время начала образования четкой границы разделения фаз сокращалось с 1.5 до 1 мин.

При изучении механизма формирования дисперсной фазы марганца в случае электрообработки кислых рудничных вод учитывалась также возможность изначального присутствия в растворах некоторого количества дисперсной фазы железа в виде Fe(OH)₃.

Согласно работам [8–10], присутствие взвешенных частиц Fe (III) облегчает формирование и осаждение дисперсной фазы марганца, так как:

— наличие в реакционной системе компонентов дисперсной фазы позволяет формировать поверхностные структуры марганецсодержащих частиц уже в процессе их синтеза, что дает возможность получать дисперсные системы высокой степени дисперсности;

— поверхности гидроксидов железа характеризуются значительными сорбционными свойствами, вследствие чего хлопья Fe(OH)₃ будут улавливать коллоидные частицы марганца и агрегировать их;

— взвешенные частицы гидроксида железа отличаются большой гидравлической крупностью, поэтому быстро оседают под действием силы тяжести, что также интенсифицирует процесс коагуляции.

Таким образом, проведенные исследования позволяют предположить, что процесс извлечения Mn (II) протекает следующим образом: с повышением концентрации продуктов электрохимических реакций на электродах происходит образование мицеллярной фазы Mn (III, IV). Дальнейшая электрообработка сформировавшейся коллоидной системы инициирует процесс самопроизвольного разрушения ее по механизму электрокоагуляции (преимущественно в результате диполь-дипольного взаимодействия коллоидных частиц), что приводит к ускорению процесса осаждения коагулированной взвеси.

Установлено, что максимальное извлечение осадка из растворов (до 98.9 %) при электрофлотации дисперсной фазы Mn (III, IV) наблюдается в интервале pH 4.5–8.0. Оценка влияния на процесс флотации токовой нагрузки, подаваемой на электроды, показала, что в диапазоне плотностей тока на катодах (I_{sk}) 80–100 А/м² после 10 мин проведения процесса электрофлотации наблюдается максимальное извлечение дисперсной фазы марганца — 98.9 %.

ВЫВОДЫ

Проведенные исследования продемонстрировали, что электрохимическим способом путем сочетания процессов окислительного осаждения, электрокоагуляции и электрофлотации возможно эффективное извлечение марганца ($\varepsilon=98.9\%$) из водных растворов в виде устойчивой дисперсной фазы.

Вскрыт механизм эффективного извлечения (98.9 %) Mn (II) из водных растворов в виде устойчивой дисперсной суспензии за счет его перевода в Mn (III, IV) в процессе электрохимического окисления “активным хлором” с последующей электрокоагуляцией осадка и его извлечением в процессе электрофлотации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Трубецкой К. Н., Чантурия В. А., Каплунов Д. Р., Рыльникова М. В. Комплексное освоение месторождений и глубокая переработка минерального сырья. — М.: Наука, 2010.
2. Medyanik N. L., Chanturia V. A., Shadrunkova I. V. Quantum-chemical method for selection of a collecting agent to recover zinc and copper (II) cations in flotation of mine waste waters, *Journal of Mining Science*, 2012, Vol. 48, No. 1.
3. Чантурия В. А., Медяник Н. Л., Шадрунова И. В. Изыскание перспективных реагентов для флотационного извлечения ионов цинка и меди (II) из рудничных и сточных вод // *Цв. металлы*. — 2011. — № 6.
4. Борнеман-Старынкевич И. Д. Химические анализы и формулы минералов. — М., 1969.
5. Медяник Н. Л., Калугина Н. Л., Варламова И. А., Строкань А. М. Методология создания ресурсоиспользующих технологий переработки техногенного гидроминерального сырья // *Вестн. МГТУ им. Г. И. Носова*. — 2011. — № 1(33).
6. Chanturia V. A., Shadrunkova I. V., Medyanik N. L., Mishurina O. A. Electric flotation extraction of manganese from hydromineral wastes at yellow copper deposits in the South Ural, *Journal of Mining Science*, 2010, Vol.46, No. 3.
7. Патент на ПМ РФ 97123 МПК С 02 F 1/463 и С 02 F 1/465 / № 2010117952/05. Аппарат для электрохимической очистки водных растворов / Н. Л. Медяник, О. А. Мишурина // *БИПМ*. — 2010. — № 24.
8. Колесников В. А., Ильин В. И., Варакин С. О., Капустин Ю. И., Матвеева Е. В. Электрохимическая технология очистки промышленных сточных вод // *Наука производству*. — 2004. — № 7.
9. Штрэнге К., Зонтаг Г. Коагуляция и устойчивость дисперсных систем. — Л.: Химия, 1973.
10. Дерягин Б. В., Духин С. С., Рулев Н. Н. Микрофлотация: водоочистка, обогащение. — М.: Химия, 1986.

Поступила в редакцию 28/X 2015