

# ПОДГОТОВКА СЫРЬЯ К МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОМУ ПРОИЗВОДСТВУ

УДК 669.743.27: 669.054.83

Мишурина О.А., Муллина Э.Р., Муллина Д.Д., Шувалова М.М., Лизогуб В.А., Сапрыкина П.И.

## К ВОПРОСУ ПОИСКА АЛЬТЕРНАТИВНЫХ ИСТОЧНИКОВ СОЕДИНЕНИЙ МАРГАНЦА ДЛЯ ПРЕДПРИЯТИЙ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ ОТРАСЛИ

**Аннотация.** Статья посвящена актуальному вопросу комплексной переработки техногенных водных ресурсов с возможностью извлечения марганца в виде кондиционного сырья для предприятий металлургической отрасли. В работе рассмотрены природные и техногенные факторы, влияющие на процесс формирования марганецсодержащих стоков на территории горных предприятий медноколчеданного комплекса (объемы и концентрация марганца в водных системах). Приведены результаты факторного анализа процесса селективного извлечения марганца из техногенных гидроминеральных ресурсов, формирующихся в результате разработки медноколчеданных месторождений. На основании результатов эксперимента обоснована возможность получения качественных марганецсодержащих продуктов. Для извлечения марганца из водных растворов предложен метод, основанный на сочетании двух электрохимических процессов: электроокисление ионов марганца до нерастворимых гидроксоформ Mn (III, IV) и последующее электрофлотационное извлечение осадка. Экспериментальные исследования проводились с использованием бездиафрагменного двухкамерного электрофлотатора проточного типа, в котором соотношение объемов камер электроокисления и электрофлотации составило 1:3. Рациональные технологические параметры работы электрофлотатора соответствуют следующим значениям: по первой камере электролизера – pH от 4 до 6, электрообработка растворов не менее 1 мин, анодная плотность тока 300 А/м<sup>2</sup>, концентрация хлорид-ионов в диапазоне 600 – 650 мг/дм<sup>3</sup>; и по второй камере электролизера – pH от 6 до 7,5, электрообработка растворов не менее 10 мин при катодной плотности тока 100 А/м<sup>2</sup>. Качество полученных в работе марганецсодержащих продуктов позволяет утверждать, что предлагаемая технология комплексной переработки гидротехногенных марганецсодержащих георесурсов дает возможность получения дополнительной дефицитной продукции из нерудной части отходов.

**Ключевые слова:** марганец, гидротехногенное сырье, металлы, технология, электроокисление, электрофлотация

### Введение

Основными промышленными предприятиями Южного Урала являются предприятия черной и цветной металлургии, в процессах которых эффективно используются различные соединения марганца, улучшающие такие свойства стали, как твердость, прочность, сопротивляемость истиранию, ковкость и др. [1]. В связи с этим, марганец является критически важным элементом, в технологических процессах черной и цветной металлургии [2, 3].

До распада СССР проблем с марганцевыми рудами в России не было. Советский Союз занимал первое место в мире по количеству добываемых марганцевых руд: 40–50% от мирового объема. После распада Советского Союза за границы России отошли крупнейшие месторождения марганцевых руд: Чиагурское (в Закавказье), Никопольское (на Украине), Дзержинское (в Казахстане) [2].

Россия на сегодняшний день обладает запасами марганцевых руд, но они очень низкого качества, труднодоступны для добычи и переработки, поэтому не могут в достаточной мере удовлетворить все сырьевые потребности страны. Общая доля промышленно значимых запасов марганца, пригодных для рентабельной добычи по современным технологиям, в

нашей стране крайне мала (менее 5%), поэтому Россия импортирует более 90% марганцевого сырья из-за рубежа [3-5].

В связи с этим на сегодняшний день в России остро стоит вопрос об изыскании дополнительных источников получения различных соединений марганца, широко используемых в металлургической и других областях промышленности [1-4]. Следовательно, поиск альтернативных источников марганца – это критически важная задача для обеспечения сырьевой безопасности нашей страны.

Актуальными и перспективными технологическими направлениями получения марганецсодержащих продуктов являются процессы переработки шлаков и других видов вторичных отходов. Это, наряду с повышением ресурсного потенциала природного сырья, позволит организовать замкнутый экономический цикл его глубокой переработки [6-8].

Одной из основных исторически сложившихся отраслей экономики Урала являются предприятия горнорудного комплекса. Работа данных предприятий предполагает образование значительных объемов сточных вод, характеризующихся высоким содержанием ионов поливалентных металлов, среди которых в основном это медь, железо, цинк и марганец (табл. 1, 2).

Таблица 1

Среднегодовые показатели химического состава кислых сточных вод горных предприятий Южного Урала

Техногенные воды горных предприятий Южного Урала	Химический состав, мг/дм <sup>3</sup>				
	pH	Cu <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Fe <sub>общ.</sub>	Cl <sup>-</sup>
Сибайский филиал Учалинского ГОКа	2,6	254,5	234,7	416,4	212,2
Бурибаевский	2,8	273,5	267,5	507,6	581,7
Учалинский	2,9	190,2	254,1	474,3	195,4

Таблица 2

Химический состав техногенных вод горных предприятий Южного Урала

Техногенные воды горных предприятий Южного Урала	Содержание, мг/дм <sup>3</sup>				
	pH	Fe <sub>общ.</sub>	Cu <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
Подотвальные воды	2,3	901,6	284,3	197,3	5708
Карьерные воды	5,4	0,54	1,93	3,82	634
Шахтные воды	6,1	1,43	3,15	1,96	745
Пруд – накопитель	7,4	0,16	0,07	8,67	440
Хвостохранилище	3,9	3,85	0,15	7,95	818

В техногенных гидроресурсах горнорудных предприятий Южного Урала марганец содержится в основном в ионной форме преимущественно в виде солей сульфатов, а также может присутствовать в незначительных количествах в виде коллоидных осадков гидроксидов и карбонатов [8, 9].

Учитывая объемы формирующихся сточных вод ГОКов Южного Урала, характеризующихся достаточно высоким содержанием ионов марганца, данная категория техногенных образований может являться альтернативным источником марганецсодержащего сырья [7-10]. Следовательно, разработка комплексной экологически безопасной технологии, позволяющей стадийно и селективно извлекать марганец и другие ценные металлы в виде товарной продукции с одновременным снижением их концентраций в стоке до норм ПДК, на сегодняшний день является одной из актуальных научно-практических задач. Решение данной задачи, помимо улучшения экологической ситуации в регионе, позволит повысить и экономическую целесообразность всего горно-металлургического производства, а также частично компенсировать нехватку марганецсодержащего сырья для предприятий металлургической отрасли.

Наиболее перспективным направлением в технологии высокоселективной переработки полиметаллических растворов являются электрохимические методы. Данные методы позволяют максимально концентрировать и извлекать ценные компоненты из технических растворов. При этом они являются экологически чистыми, исключая «вторичное» загрязнение воды анионными и катионными остатками, характерными в случае применения реагентных методов [10-14].

Наиболее эффективным и экологически безопасным методом извлечения металлов из водных растворов является электрофлотационный, который в сочетании процессов «осаждение-флотация» позволяет достигать высоких показателей извлечения ионов поливалентных металлов из растворов в виде кондиционного сырья. Эффективность электрофлотационного способа обусловлена возможностью проведения флотации при низкой скорости газового потока, малым размером образующихся газовых пузырьков, а также наличием на их поверхности электростатического заряда, что является определяющим фактором при обосновании параметров технологии безреагентного извлечения гидروفильных осадков металлов [13-17].

Сущность предлагаемого в работе метода селективного извлечения марганца заключается в электрообработке хлоридсодержащих растворов, при этом образуется молекулярный хлор, который, взаимодействуя с водой, образует 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<sup>2+</sup> окисляются до нерастворимых форм Mn<sup>3+</sup> и Mn<sup>4+</sup>.

При разработке технологии селективного осаждения ионов Mn<sup>2+</sup> из сточных вод, учитывая поликомпонентность перерабатываемых технологических растворов, предусмотрен комплекс последовательно выполняемых операций, включающий процессы предварительного стадийного извлечения меди, железа и марганца в виде кондиционного сырья. Предлагаемая комплексная технология поэтапного выделения ионов меди, железа и марганца достаточно проста, эффективна, не требует сложного аппаратного оформления и может использоваться как самостоятельно, так и в системе существующих очистных сооружений. Данная технология может быть использована для организации замкнутого цикла водоснабжения на горно-металлургических предприятиях.

Общая схема цепи аппаратов предлагаемых технологических решений представлена на рис. 1.

Экспериментальные исследования по извлечению ионов марганца проводились на электрофлотационной установке, представляющей собой емкость прямоугольной формы, внутренний объем, которого разделен на две камеры. Высота Соотношение рабочих объемов камер друг к другу 1:5. 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. Электропитание каждой камеры флотатора осуществляется автономно. В качестве источника постоянного тока для обеих камер флотатора был выбран выпрямитель типа ТЕ 50/48 с регулируемой силой тока от 0 до 50 А и напряжением от 0 до 48 В (рис. 2).

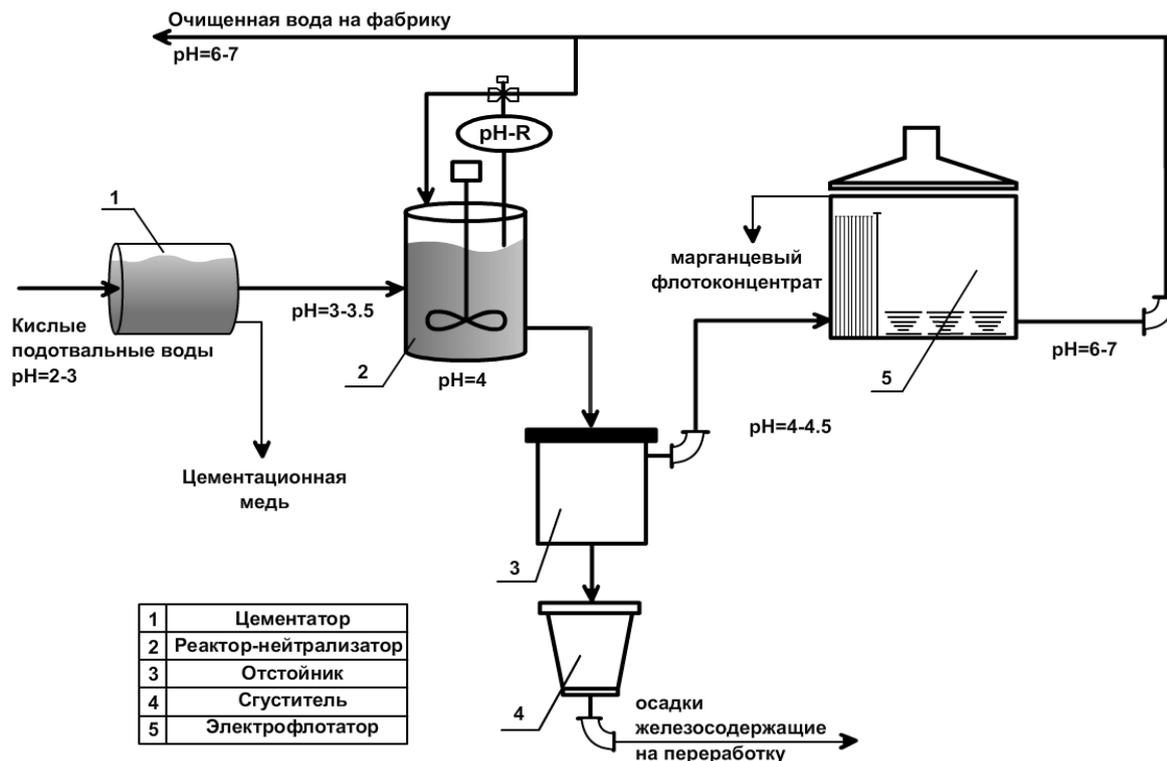


Рис. 1. Схема цепи аппаратов по переработке сточных вод горных предприятий с высоким содержанием ионов меди, железа и марганца

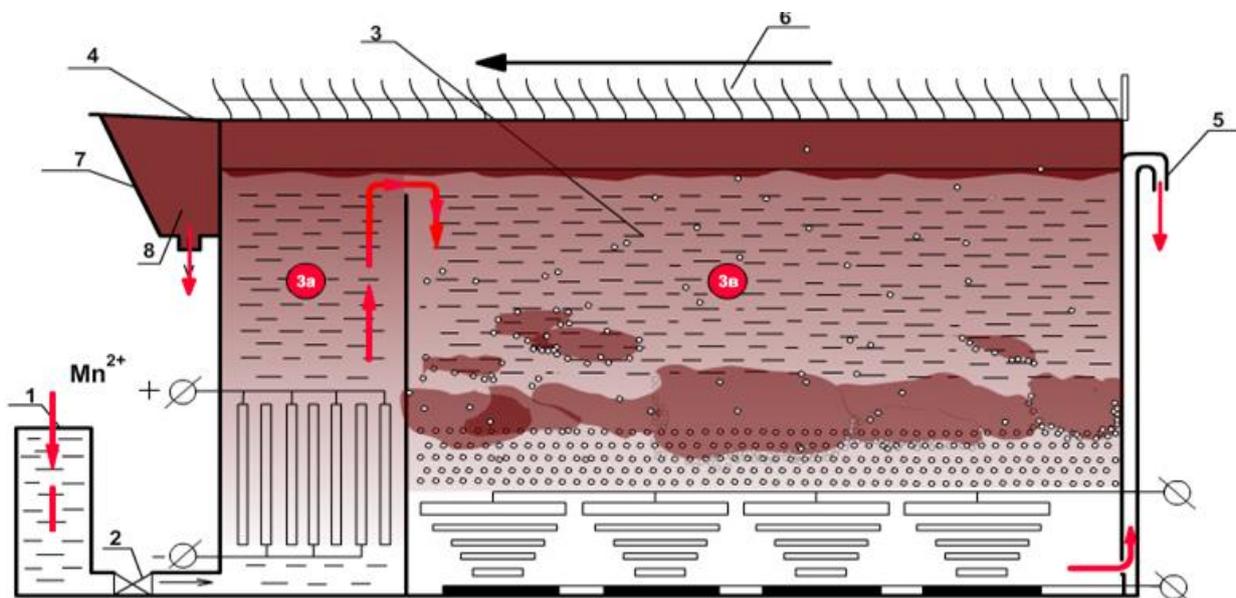


Рис. 2. Конструкция электрофлотатора:

- 1 – емкость для подачи исходных растворов; 2 – насос; 3а – камера электроокисления;
- 3в – электрофлотационная камера аппарата; 4 – перегородка, разделяющая первую и вторую камеры;
- 5 – патрубок для стока отработанного раствора; 6 – скребок-транспортер; 7 – пеносборник;
- 8 – патрубок для удаления флотошлама

Процесс электрохимического извлечения марганца из технологических поликатионных растворов осуществляется при следующих параметрах работы электрофлотационной установки:

– по первой камере электролизера: рН от 4 до 6, электрообработка растворов не менее 1 мин, анодная плотность тока на электродах  $300 \text{ A/m}^2$ , концентрация хлорид-ионов в диапазоне  $600\text{--}350 \text{ мг/дм}^3$ ;

– по второй камере электролизера: рН от 6 до 7,5, электрообработка растворов не менее 10 мин при катодной плотности тока на электродах  $100 \text{ A/m}^2$ .

Количественные характеристики переработки поликатионных технологических растворов (по содержанию марганца в системах) представлены в табл. 3, 4.

Таблица 3

Результаты переработки поликатионных технологических растворов

Параметры содержания металла	Марганец (Mn)
Исходная концентрация в технологических растворах, $\text{мг/дм}^3$	197,3
Остаточная концентрация в технологических растворах, $\text{мг/дм}^3$	0,011
Содержание металла в твердом продукте $\beta$ , %	50,1

Таблица 4

Концентрация катионов марганца (II) в технологических растворах на входе и на выходе электрофлотационной установки

Концентрация катионов марганца в растворе до электрофлотационной обработки, $\text{мг/дм}^3$	Концентрация ионов марганца в растворе после электрофлотационной обработки, $\text{мг/дм}^3$	ПДК (рыб.хоз.), $\text{мг/дм}^3$
197,3	< 0,01	0,01
209,7	< 0,01	0,01
324,9	0,29	0,01

Общий элементный состав полученного марганцевого флотоконцентрата, образующегося в процессе электрообработки технологических растворов, представлен в табл. 5.

Таблица 5

Химический состав марганцевого флотоконцентрата, полученного по представленной технологической схеме

Символ химического элемента	Mn	Fe	Cu	Zn	P	Si
Содержание, %	50,7	2,2	0,02	0,015	–	–

Результаты химического анализа (см. табл. 5) позволяют утверждать, что получаемый на третьей стадии разработанной технологической схемы марганцевый флотоконцентрат по содержанию основного компонента (марганца), согласно ТУ-14-9-10-5-73, яв-

ляется кондиционным марганцевым концентратом I сорта и может быть пригодным для выплавки ферромарганца, согласно ГОСТ 4755-70, и силикомарганца – ГОСТ 4756-70.

Выводы:

– представленные в работе технологические решения по переработке и очистке кислых сточных вод в условиях ГОКов медноколчеданного комплекса позволяют эффективно и селективно извлекать такие металлы, как медь – до 94,3%, марганец – до 91,99% и железо – до 96%;

– полученные металлосодержащие продукты по содержанию основного металла характеризуются следующими значениями: медь в продуктах цементации – до 66,5%; железо в продуктах, полученных методом кислотно-основного осаждения, – до 52%, марганец во флотоконцентрате – 50,7%;

– полученные по технологии продукты являются кондиционным сырьем для металлургической промышленности;

– предлагаемая технологическая схема поэтапно селективного выделения меди, железа и марганца в виде кондиционных продуктов проста и эффективна, кроме того, не требует сложного аппаратного оформления;

– данная технологическая схема может быть использована для организации замкнутого цикла водоснабжения на горно-обогательном предприятии;

– внедрение данной технологии позволит существенно снизить экологическую нагрузку в регионе.

#### Список источников

1. Гладышев В.И. Марганец в доменном процессе. Екатеринбург: Издательство Чароид, 2005, 401 с.
2. Изучение возможности обогащения железомарганцевых руд Кузбасса / Нохрина О.И., Рожихина И.Д., Голодова М.А., Израильский А.О. // Черная металлургия. Бюллетень научно-технической и экономической информации. 2020. Т. 76. № 9. С. 904–909.
3. О состоянии и использовании минерально-сырьевых ресурсов Российской Федерации в 2021 г.: гос. доклад / М-во природных ресурсов и экологии Российской Федерации, Федеральное агентство по недропользованию (Роснедра) / гл. ред. Д. Д. Тетенькин, Е. И. Петров. М., 2022. 622 с.
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. Дюсенбеков К.Б. Марганцевые руды: объемы переработки и методы обогащения // Известия УГГУ. 2024. Вып. 3 (75). С. 124–132.
6. Мишурина О.А. Влияние природных и техногенных факторов на формирование гидротехногенных образований на территории гоков // Между-

- народный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2016. № 12-1. С. 82-85.
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 (39). С. 58-62.
  8. Абдрахманов Р.Ф. Гидроэкология Башкортостана. Уфа: Инфореклама, 2005. 344 с.
  9. Абдрахманов В.Ф., Попов В.Г. Геохимические особенности подземных вод Южного Урала // Геологический сборник. 2008. № 7. С. 219–232.
  10. Ильин В.И. Электрохимическая очистка сточных вод с водооборотом // Современные технологии и оборудование, 2005. № 12. С. 62–64.
  11. Ильин В.И. Электрофлотационная технология очистки сточных вод // Экология производства. 2004. № 3. С. 53–57.
  12. Дударев В.И., Филатова Е.Г., Кульков В.Н. Комбинированное извлечения марганца при водоочистке техногенных растворов. // Известия вузов. Инвестиции. Строительство. Недвижимость. 2024. Т.4. № 2. С. 301-310.
  13. Электрокоагуляционное извлечение марганца из производственных вод обогатительного комбината / Дударев В. И, Минаева Л.А, Филатова Е.Г., Саламатов В.И.// Вестник Иркутского государственного технического университета 2018. Т. 22. №1 (132). С. 194-201.
  14. Manganese: Global Industry Markets & Outlook to 2020. London, UK: Roskill Information Services, 2015. 279 p.
  15. Singh V., Chakraborty T., Tripathy S. K. A Review of Low Grade Manganese Ore Upgradation Processes // Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review. 2019. Vol. 41. Issue 6. P. 417–438.
  16. Liu B., Zhang Y., Lu M., Su Z., Li G., Jiang T. Extraction and separation of manganese and iron from ferruginous manganese ores: A review // Minerals Engineering. 2019. Vol. 131. P. 286–303.
  17. Разработка технологии переработки марганецсодержащих руд месторождения Дауташ / Хакимова Д.И., Икрамова М.Э., Абед Н.С., Негматов С.С. // Композиционные материалы. 2023. №4. С. 152-154.

#### Сведения об авторах

**Мишурина Ольга Алексеевна** – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры химии, ФГБОУ ВО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова», Магнитогорск, Россия. E-mail: olegro74@mail.ru .

**Муллина Эльвира Ринатовна** – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры химии, ФГБОУ ВО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова», Магнитогорск, Россия. E-mail: e.mullina@inbox.ru.

**Муллина Диана Дмитриевна** – студент гр. САР6-22, ФГБОУ ВО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова», Магнитогорск, Россия. E-mail: moonpoet0@mail.ru

**Шувалова Мария Михайловна** – студент гр. ТТП6-22, ФГБОУ ВО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова», Магнитогорск, Россия. E-mail: chem@magtu.ru

**Лизогуб Виктория Андреевна** – студент гр. ТПО6-21, ФГБОУ ВО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова», Магнитогорск, Россия. E-mail: chem@magtu.ru

**Сапрыкина Полина Ивановна** – студент гр. ТТП6-25, ФГБОУ ВО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова», Магнитогорск, Россия. E-mail: chem@magtu.ru

**TO THE QUESTION OF FINDING ALTERNATIVE SOURCES OF MANGANESE COMPOUNDS FOR METALLURGICAL ENTERPRISES**

**Mishurina Olga A.** – PhD, Lead Researcher, Nosov Magnitogorsk State Technical University, Magnitogorsk, Russia. Email: olegro74@mail.ru. ORCID 0000-0003-3412-8902

**Mullina Elvira R.** – PhD, Lead Researcher, Nosov Magnitogorsk State Technical University, Magnitogorsk, Russia. Email: e.mullina@inbox.ru. ORCID 0000-0002-4254-3260

**Mullina Diana D.** – student gr.CAP6-22, Nosov Magnitogorsk State Technical University, Magnitogorsk, Russia. Email: moonpoet0@mail.ru

**Shuvalova Maria M.** – student gr.ТТП6-22, Nosov Magnitogorsk State Technical University, Magnitogorsk, Russia. Email: chem@magtu.ru

**Lizogub Victoria A.** – student gr.ТТЮ6-21, Nosov Magnitogorsk State Technical University, Magnitogorsk, Russia. Email: chem@magtu.ru

**Saprykina Polina I.** – student gr. ТТП6 -25, Nosov Magnitogorsk State Technical University, Magnitogorsk, Russia. Email: chem@magtu.ru

**Abstract.** The article is devoted to the topical issue of complex processing of technogenic water resources with the possibility of extracting manganese in the form of conditioned raw materials for metallurgical enterprises. The paper discusses natural and man-made factors affecting the formation of manganese-containing effluents on the territory of mining enterprises of the copper-pyrite complex (volumes and concentration of manganese in water systems). The results of factor analysis of the process of selective extraction of manganese from technogenic hydromineral resources formed as a result of development of copper-pyrite deposits are presented. Based on the results of the experiment, the possibility of obtaining high-quality manganese-containing products is justified. To extract manganese from aqueous solutions, a method is proposed based on a combination of two electrochemical processes: electrooxidation of manganese ions to insoluble hydroxofoms Mn (III, IV) and subsequent electroflotation extraction of the precipitate. Experimental studies were carried out using a diaphragm-free two-chamber flow-type electroflotator, in which the ratio of the volumes of the electrooxidation and electroflotation chambers was 1:3. Rational technological parameters of the electroflotator operation correspond to the following values: for the first chamber of the electrolyzer - pH from 4 to 6, electroprocessing of solutions for at least 1 minute, anode current density 300 A/m<sup>2</sup>, concentration of chloride ions in the range 600-650 mg/dm<sup>3</sup>; and in the second chamber of the electrolysis cell - pH from 6 to 7.5, electrotreatment of solutions for at least 10 minutes and 10 minutes at cathode current density of 100 A/m<sup>2</sup>. The quality of the manganese-containing products obtained in the work allows us to assert that the proposed technology for the integrated processing of hydrotechnogenic manganese-containing georesources makes it possible to obtain additional scarce products from the non-metallic part of the waste.

**Keywords:** manganese, hydrotechnogenic raw materials, metals, technology, electrooxidation, electroflotation.

---

Ссылка на статью:

К вопросу поиска альтернативных источников соединений марганца для предприятий металлургической отрасли / Мишурина О.А., Муллина Э.Р., Муллина Д.Д., Шувалова М.М., Лизогуб В.А., Сапрыкина П.И. // Теория и технология металлургического производства. 2025. №4(55). С. 41-46.

Mishurina O.A., Mullina E.R., Mullina D.D., Shuvalova M.M., Lizogub V.A., Saprykina P.I. To the question of finding alternative sources of manganese compounds for metallurgical enterprises. *Teoria i tehnologiya metallurgicheskogo proizvodstva*. [The theory and process engineering of metallurgical production]. 2025, vol. 55, no. 4, pp. 41-46.