

## **ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НИЗКОСОРТНЫХ МАРГАНЦЕВЫХ РУД СИБИРИ ДЛЯ РЕШЕНИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМ**

*Галина Ивановна Пушкарева*

Институт горного дела им. Н. А. Чинакала СО РАН, 630091, Россия, г. Новосибирск, Красный проспект, 54, старший научный сотрудник лаборатории обогащения полезных ископаемых и технологической экологии, тел. (383)205-30-30, доп. 163, e-mail: galinapush@mail.ru

Представлены результаты исследований окислительных и сорбционных свойств низкосортных марганцевых руд четырех месторождений Сибири с целью оценки возможности использования их для очистки природных и техногенных вод от загрязняющих примесей органической и неорганической природы.

**Ключевые слова:** марганцевые руды, окисление, сорбция, очистка.

## **UTILIZATION OF SIBERIAN POOR MANGANESE ORES TO SETTLE ECOLOGICAL PROBLEMS**

*Galina I. Pushkareva*

Chinakal Institute of Mining SB RAS, 630091, Russia, Novosibirsk, 54 Krasny prospect, Principal Researcher, Laboratory for Mineral Processing and Technological Ecology, tel. (383)205-30-30, extension 163, e-mail: galinapush@mail.ru

Experimental data on oxidizing and adsorption properties of low-grade manganese ores originated from four Siberian deposits are reported with the purpose to assess feasibility to utilize the study ores to process natural and industrial waters with removal of organic and inorganic impurities.

**Key words:** manganese ores, oxidation, adsorption, purification.

Марганцевые руды Сибири представлены в основном бедными, труднообогащаемыми рудами сложного состава, использование которых в металлургии связано с большими проблемами. Возникает необходимость вовлечения таких руд в другие отрасли промышленности: химическую, электротехническую, лакокрасочную, производство стекла, керамики, антикоррозионных покрытий, сельское хозяйство. Одним из перспективных направлений использования низкосортных марганцевых руд является очистка природных и техногенных водных сред от токсичных загрязнителей органической и неорганической природы.

Цель данной статьи – обобщить результаты исследований возможности использования марганцевых руд Сибири в процессах водоочистки природных и техногенных вод, в том числе в местах добычи и переработки полезных ископаемых.

Были исследованы образцы марганцевых руд четырех месторождений: Дурновского, Порожинского, Усинского и Селезеньского. Главным рудным минералом Дурновского и Селезеньского месторождений является псиломелан, присутствуют: пиролюзит, манганит, криптомелан и др. Порожинское месторождение характеризуется наличием оксидных и карбонатных руд. Основные оксидные рудные минералы – пиролюзит, манганит, псиломелан; карбонатные – родохрозит. Карбонатные руды Усинского месторождения представлены несколькими разновидностями, различаю-

щимися минеральным составом и содержанием марганца: родохрозитовые, мангано-кальцитовые, кремнисто-карбонатные и карбонатно-силикатные. Окисленные руды представлены псиломелановыми, вернадитовыми и пиролюзитовыми минеральными разновидностями.[1]

Образцы рудных материалов были отмыты водой от песчано-глинистой составляющей, высушены, измельчены до размера частиц 0.5-3.0 мм и 10-100мкм. Подготовленные таким образом пробы рассматривались как исходные. Руды Усинского и Порожинского месторождений были термически обработаны при температуре 600°C в течение одного часа с целью разложения карбонатов. После такой обработки структура минералов плохо окристаллизована, несовершенна, характеризуется высоким содержанием активных центров и, следовательно, высокой сорбционной и окислительной способностью. Результаты рентгеноструктурного анализа показали, что происходит практически полное разрушению структуры минералов и образованию окислов Mn: гаусманит ( $Mn_3O_4$ ), биксбеит ( $\beta\text{-}Mn_2O_3$ ), а также обнаруживаются следы хлорита железа и якобсита ( $MnFe_2O_4$ ). Руды Дурновского и Селезеньского месторождения обогащали методом магнитной сепарации в магнитном поле напряженность 955000А/м. В руде Дурновского месторождения концентрацию марганца повысили с 16.36 до 36.53%, в руде Селезеньского – с 21,25 до 26,71%. В результате исследований установлено, что исходные и обогащенные руды проявляют окислительные и сорбционные свойства, но обогащенные – заметно активнее.

Наиболее важным свойством марганцевых руд является их окислительная способность. В работах [2,3] представлены результаты исследований возможности использования марганцевых руд для очистки подземных вод от двухвалентных ионов марганца и железа. На примере термически модифицированных родохрозитов Усинского месторождения и псиломелана Дурновского месторождения показано, что марганцевые руды обладают выраженными каталитическими свойствами реакции окисления ионов марганца двухвалентного до четырехвалентного и железа двухвалентного до трехвалентного, которые отделяются фильтрованием. Основным преимуществом использования марганцевых руд для очистки подземных вод по сравнению с искусственно полученными фильтрующими материалами является то, что не требуется химического возобновления поверхности в процессе эксплуатации, достаточно отмывки водой. Эффективность использования псиломелана для извлечения марганца и железа из подземной воды была апробирована на одной из станций обезжелезивания в г. Новосибирске. Остаточная концентрация марганца и железа не превышала  $0.1\text{мг/дм}^3$  ( $\text{ПДК}_{Mn} - 0,1\text{мг/дм}^3$ ;  $\text{ПДК}_{Fe} - 0,3\text{мг/дм}^3$ ).

На предприятиях добычи и переработки тяжелых цветных металлов образуется большое количество сточных вод, содержащих ионы металлов, мышьяк, флоторегенты и другие загрязнения. Это создает сложную экологическую ситуацию в окружающей среде, поэтому проблемы качественной очистки стоков являются весьма актуальными.

Авторами [4,5] обнаружен эффект каталитического окисления арсенитов до арсенатов в водных растворах при контакте с поверхностью природного псиломелана или оксидных форм марганцевых руд других месторождений, что позволяет заметно улучшить степень очистки от мышьяка на марганцевых рудах и других сорбентах, например, на брусите т.к. сорбционная емкость по отношению к арсенатам значительно выше, чем к арсенитам. Необходимо отметить, что арсенаты магния и марганца относятся к классу труднорастворимых соединений и пригодны для захоронения.

В регионах с длительным периодом низких температур возникает необходимость очистки флотационных сточных вод от ксантогенатов, т.к. при повышенном содержании их ухудшаются органолептические свойства воды, что выражается в появлении неприятного запаха и вкуса. Установлены нормативы в воде водоемов: для этилксантогената калия ПДКв - 0,1 мг/дм<sup>3</sup>, для изоамил- и изобутилксантогената калия 0,005 мг/дм<sup>3</sup>. ПДК бутилксантогената в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования составляет 0,001 мг/дм<sup>3</sup>, в воде водных объектов рыбохозяйственного назначения - 0,03 мг/дм<sup>3</sup>.

Исследования по очистке флотационных стоков от ксантогенатов с использованием марганцевых руд проводили на модельных растворах бутилового ксантогената калия и реальных стоках в статическом и динамическом режимах.

Полученные в результате исследований данные показывают, что низкосортные марганцевые руды после предварительной подготовки, проявляют окислительные свойства по отношению к ксантогенатам, которые зависят от концентрации марганца в руде и формы его соединений. Для практического применения рекомендуется использовать динамический режим обработки стоков на марганцевых рудах, т.к. в отличие от статического, при динамическом режиме обработки происходит наиболее полное разложение ксантогенатов.[6]

Если в сточной воде, содержащей ксантогенаты, присутствуют вещества, способные сорбироваться на поверхности руды, в том числе ионы тяжелых цветных металлов, то одновременно происходит сорбция металлов и окисление ксантогената. Поэтому необходимо периодически регенерировать поверхность марганцевой руды 2-3% раствором серной кислоты.

Установлено, что марганцевые руды проявляет сорбционную активность по отношению к цинку, никелю, меди, свинцу и другим тяжелым цветным металлам [5,7]. Изучены основные факторы (время контакта, pH водной среды, расход сорбента), влияющие на сорбционный процесс. Марганцевая руда карбонатного типа Усинского месторождения проявляет сорбционные свойства по отношению к ионам металлов в 2-3 раза выше, чем руды других месторождений за счет щелочных свойств, связанных с присутствием значительного количества оксида кальция. Щелочная среда создает условия для гидратации ионов металлов и образования комплексов, увеличивающих величину сорбции. Полученные в результате исследований данные свидетельствуют о принципиальной возможности использования марганцевых руд, как природного источника оксида марганца, в процессах сорбционной очистки водных сред от ионов тяжелых цветных металлов до санитарных норм.

#### Выводы

Низкосортные марганцевые руды Сибири могут быть эффективно использованы для решения целого ряда экологических проблем, потому что обладают высокими окислительными и сорбционными свойствами по отношению к загрязнителям водных сред органической и неорганической природы.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Нохрина О. И., Рожихина И. Д. Марганцевые руды России и возможные пути их применения. – Новокузнецк: СибГИУ, 2006.
2. Пушкарева Г. И., СкитерН. А. Возможность использования марганцевых руд при водоподготовке // ФТПРПИ. – 2002. – № 6. – С. 103 – 107

3. Патент № 2226511 РФ. Способ очистки воды от марганца и железа/ Г.Р. Бочкарев, А. В. Белобородов, Г. И. Пушкарева, Н. А. Скитер // Оpubл. в БИ. – 2004. – № 10.
4. Бочкарев Г.Р., Пушкарева Г.И., Коваленко К.А. Извлечение мышьяка из природных вод и технологических растворов с использованием природного сорбента и катализатора // ФТПРПИ. – 2010. – № 2. – С. 102-108.
5. Бочкарев Г.Р., Пушкарева Г.И. Коваленко К.А. О сорбционных свойствах марганцевых руд // ФТПРПИ. – 2011. – № 6 – С. 102–108.
6. Пушкарева Г. И. Очистка сточных вод от ксантогенатов // Известия ВУЗов. Строительство.– 2016. – №12.
7. Кондратьев С.А., Ростовцев В.И., Бочкарев Г.Р., Пушкарева Г.И., Коваленко К.А. Научное обоснование и разработка инновационных технологий комплексной переработки труднообогатимых руд и техногенного сырья // ФТПРПИ.–2014.– № 5.–С.187–205

© Г. И. Пушкарева, 2017