

С.М. Исабаев¹, Е.В. Жинова¹, И.М. Жилина¹

¹ Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева,
г. Караганда, Казахстан

ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ОГАРКОВ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ОБЖИГА ИЗ РУДЫ МЕСТОРОЖДЕНИЯ УШКАТЫН-3

Аннотация. Проводятся обширные исследования по гидрометаллургической переработке марганецсодержащего сырья. Проблема извлечения марганца из пыли и шламов, шлаков производства силикомарганца, ферромарганца в виде товарной продукции является актуальной. Цель работы - показать возможность гидрометаллургической переработки огарков восстановительного обжига из руды месторождения Ушкатын-3. Проведена серия экспериментов по серноокислотному выщелачиванию исследуемых огарков. Изучено влияние следующих параметров: концентрация серной кислоты, продолжительность выщелачивания, температура выщелачивания, класс крупности огарка, соотношение Т:Ж. По результатам экспериментов определены оптимальные условия серноокислотного выщелачивания огарков восстановительного обжига руды месторождения Ушкатын-3: концентрация серной кислоты 60-80 г/дм³, ж:т (3-4):1, температура выщелачивания 80-90 °С, крупность исходного материала (-0,1+0) мм, продолжительность процесса 80-100 мин. Определены оптимальные параметры осаждения марганца аммиачным раствором: скорость пропускания воздуха - 2,5 л/мин; температура 50 °С; рН 7,8-8,2; продолжительность 80 мин.

Ключевые слова: огарок, сульфат марганца, серноокислотное выщелачивание, осаждение марганца.

• • •

Түйіндеме. Қазіргі уақытта құрамында марганеці бар шикізатты гидрометаллургиялық жолмен өндеу жұмыстары жүргізілуде. Марганеціті шаң мен шланан, силиеомарганец, ферромарганец шлактарынан айырып алу маңызды болып саналады. Жұмыстың мақсаты - Ушкатын-3 кен орнының рудасынан гидрометаллургиялық жолмен шырақ алу. Шырақ тұқылыларынан күкірт қышқылын сілтісіздендіру бойынша эксперимент түрлері өткізілді. Келесі параметр ықпалы зерттелді: күкірт қышқылының концентрациясы 60-80г/дм³, Қ:С байланысы (3-4);1, сілтісіздендіру температурасы 80-90 °С, шырақ тұқылылардың ірілік класы (-0,1+0), сілтісіздендірудің ұзақтығы 80-

100 мин. Эксперименттердің нәтижелері бойынша Үшқатын-3 кен орнының ішінен шырақ тұқылыларды қалпына келтіріп күйдірудің қолайлы жағдайлары анықталды. Аммиак ерітіндісі марганец тұнбасы пераметрлері анықталды: ауа өткізу жылдамдығы – 2,5 л/мин., температура – 50 °С, рН 7,8-8,2, ұзақтығы 80 мин.

Түйінді сөздер: шырақ тұқылылар, марганец сульфаты, күкірт қышқылын сілтісіздендеру, марганец тұндыру.

• • •

Abstract. At present there is held extensive research on hydrometallurgical processing of manganese containing raw materials. Problem of manganese extraction from dust and slimes, slags of production of manganese and ferro-manganese in the form of the goods production have become topical. Aim of the work is to show the possibility of hydrometallurgical processing of cinder during recovery roasting of the ores from Ushkatyn-3 ore-field. A series of experiments on sulphuric acid leaching of cinder was conducted. There was studied the influence of the following parameters: concentration of sulphuric acid, duration of leaching, its temperature, class of fineness of candle ends, correlation S:L. By the results of experiments there were defined optimal conditions of sulphuric acid leaching of candle ends of cinder during recovery roasting of the ores from Ushkatyn-3 ore-field: concentration of sulphuric acid 60-80 g/dm³, l:s (3:4):1, leaching temperature 80-90 °C, fineness of initial material (-0,1+0) mm., duration – 80-100 min. Optimal parameters of manganese sediment were determined with help of ammoniac solution: air transmission speed equals 2,5 l/min.; temp. 50 °C; pH – 7.8-8.2; duration is 80 min.

Key words: cinder ends, manganese sulphate, sulphuric acid leaching, manganese sedimentation.

Введение. В настоящее время проводятся обширные исследования по гидрометаллургической переработке марганецсодержащего сырья. Проблема извлечения марганца из пыли и шламов, шлаков производства силикомарганца, ферромарганца в виде товарной продукции является предметом исследований многих научно-исследовательских институтов. Одним из распространенных способов переработки окисленного марганцевого сырья является восстановительный обжиг с последующим выщелачиванием оксида марганца растворами серной или азотной кислот с получением различных соединений марганца и высококачественных концентратов для металлургических целей [1-9]. При обжиге присутствующий в сырье марганец должен быть переведен в оксид двухвалентного марганца, а железо оставаться в виде Fe₃O₄, который менее растворим по сравнению с другими низшими оксидами железа в разбавленной серной кислоте, используемой для выщелачивания. Для восстановления используются газ,

нефть и твердое топливо. Разработан процесс восстановления высших оксидов марганца окисью углерода и влажным водородом.

Цель исследований - создание пиро-гидрометаллургической схемы переработки руды месторождения Ушкатын -З.

В работе [10] разработана технология переработки карбонатных марганцевых руд в высококачественный карбонатный марганцевый концентрат методом выщелачивания серной кислотой. При расходе 75-80% и температуре 80°C из руды крупностью -0,1 мм извлечено 90% марганца, а извлечение двухвалентного марганца 94%. Из сернокислого раствора осаждением бикарбонатом аммония при pH=5,5 достигнута степень извлечения марганца в карбонатный концентрат до 100%. Технология химического обогащения техногенного марганецсодержащего сырья разработана авторами работы [11]. Она основана на восстановительном выщелачивании шламов руды месторождения Восточный Камыс серной кислотой в присутствии металлического железа в качестве восстановителя. Также рассмотрена схема выщелачивания азотной кислотой с добавлением хлористого натрия.

Методы исследований. В работе [12] предлагается технологическая схема, включающая сульфатизирующий обжиг при температуре 600°C и продолжительности один час шихты, состоящей из карбонатной марганцевой руды и сульфата двухвалентного железа, расход которого составляет 130 г на 100 г руды. Последующее водное выщелачивание при температуре 40-90°C при продолжительности 30-60 мин. и ж:т=1:(3-4) позволяет на 90% извлечь марганец в раствор, из которого обработкой карбонатом натрия получают карбонат марганца. Применение сульфатизирующего обжига в печи КС для переработки железомарганцевых конкреций Тихого океана и Балтийского моря исследовано в работе [13]. Степень сульфатизации при температуре 500-580°C для марганца составила 96-99%, железа 3-7%. Водное выщелачивание огарка при температуре 50°C, ж:т=3:1 за 15 мин позволило извлечь 75-88% Mn. Фосфор по данным авторов в условиях сульфатизирующего обжига находится в форме, не растворимой в воде. Гидрооксиды марганца из водных растворов осаждаются аммиаком.

Серная кислота – наиболее распространенный промышленный растворитель для выщелачивания окисленных марганцевых руд. Для выщелачивания марганца используется чистая техническая кислота (олеум), а также более слабые кислоты.

Соляная кислота – более сильный растворитель, чем серная, однако большого промышленного применения не получила. Ограниченное применение соляной кислоты объясняется более сильным ее коррозионным действием на аппаратуру и, следовательно, необходи-

мостью использования специальных конструкционных материалов, большим расходом в результате растворения пустой породы и высокой стоимостью.

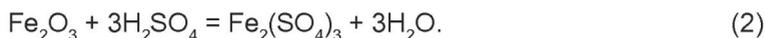
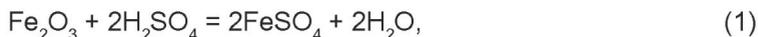
Аммиачные растворы получили промышленное применение для выщелачивания марганца. В аммиачных растворах растворителем являются главным образом различные аммиачные соли. Помимо указанных растворителей заслуживают внимания сернистая кислота и сернистый газ. Исследованиями по гидрометаллургии оксидных руд установлено, что наибольшими преимуществами, как в технологическом, так и экономическом аспектах обладает смесь сернистой и серной кислот. Однако, несмотря на легкость растворения диоксида марганца, этот процесс осложняется побочными реакциями – образованием дитионата, полиитионатов и других соединений, существенно влияющих на технологию переработки продуктивного раствора. Кроме того, при выпаривании продуктивного раствора непременно выпадает гипс, отложения которого с поверхности аппаратов и коммуникаций трудно удаляются.

Для карбонатных руд выбор выщелачивающих реагентов намного шире. Современный подход к выбору технологической схемы выщелачивания рассчитан на получение продуктивного раствора с достаточно высокой концентрацией марганца, что определяется выбранным способом выделения черного концентрата и может быть достигнуто либо на рудах с высоким содержанием марганца при использовании высокой концентрации реагента, либо многократным оборотом растворов.

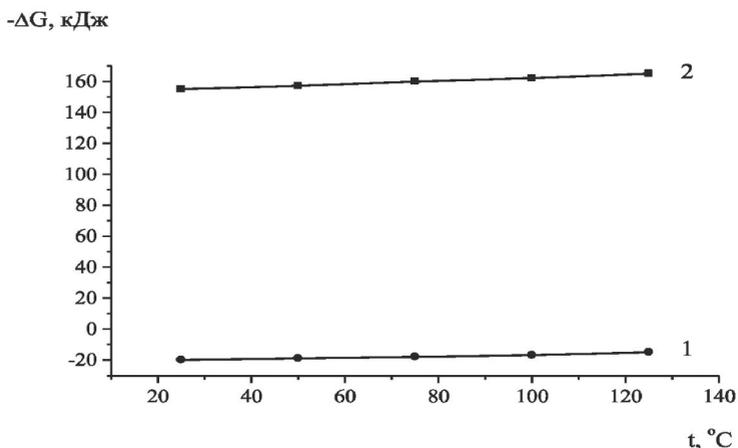
С химической точки зрения и с точки зрения осуществления самого процесса наиболее благоприятным является выщелачивание серной кислотой. Основным преимуществом серной кислоты как реагента при гидрометаллургической переработке марганцевых руд является низкая цена, а также наличие еще более дешевых сернокислотных отходов. Имеет значение также и высокая концентрация серной кислоты в исходном продукте (до 98 %). Сернокислотное выщелачивание является головной операцией большинства схем гидрометаллургической переработки марганецсодержащего сырья.

Авторы работы [14] для определения области существования соединений марганца и железа при выщелачивании марганцевой оксидной руды с применением в качестве восстановителя металлического железа рассчитали диаграмму Пурбэ (E-pH). Согласно этой диаграмме поля устойчивости ионов Mn(II), Fe(II) и Fe(III) перекрываются в областях pH ниже 7 и при потенциалах за пределами устойчивости воды (E=0).

Проведены термодинамические расчеты растворения гематита Fe_2O_3 , содержащегося в исходном огарке по данным проведенных физико-химических исследований. Расчеты проведены по нижеследующим реакциям (1, 2) взаимодействия Fe_2O_3 с серной кислотой, являющейся наиболее приемлемым как с экономической, так и с технологической точки зрения реагентом для выщелачивания сырья:



Результаты термодинамических расчетов для реакций (1) и (2) приведены на рисунке 1.



1 - $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{FeSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + 0,5\text{O}_2$; 2 - $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$

Рисунок 1 – Изменение энергии Гиббса при выщелачивании оксидов железа

Из приведенных на рисунке зависимостей видно, что железо должно переходить в раствор преимущественно в виде $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Для реакции (2) значения изменения энергии Гиббса имеют отрицательные величины в интервале от -155 до -165 кДж, что говорит о самопроизвольном превращении всех реагирующих веществ в продукты реакции.

Исходным сырьем для исследований является огарок, получен-

ный методом восстановительного обжига марганецсодержащей руды месторождения Ушкатын-3. Параметры обжига: температура - 700°C, продолжительность - 90 мин. В качестве восстановителя использовался спецкокс, полученный из шубаркольского угля по технологии, разработанной в Химико-металлургическом институте. При вышеуказанных параметрах наблюдается наиболее полная степень восстановления соединений четырехвалентного марганца. Лабораторная установка состоит из термостатированной ячейки, к ней подведена верхнеприводная мешалка марки ER -10 и предусмотрена подача воздуха или кислорода из баллона. Перемешивание пульпы осуществляли со скоростью 500 об/мин.

Химический состав огарка приведен в таблице 1.

Таблица 1 - Химический состав огарка

Продукт	Содержание, %					
	Mn	Fe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	P	C
Огарок	36,86	1,97	11,82	1,78	0,26	3,96

При проведении экспериментов исследовались следующие параметры: концентрация серной кислоты (от 1 до 15%), продолжительность выщелачивания (от 10 до 180 мин.), температура выщелачивания (от 40 до 95°C), класс крупности огарка, соотношение Т:Ж (от 1:1 до 1:8). Результаты опытов по выщелачиванию огарка серной кислотой различных концентраций в зависимости от продолжительности процесса приведены на рисунке 2.

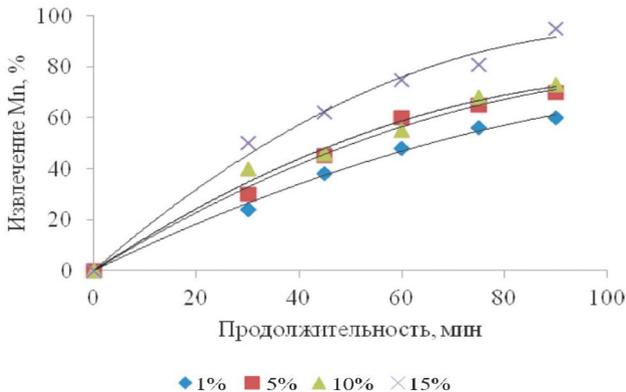


Рисунок 2 - Результаты опытов по сернокислотному выщелачиванию огарков при различных концентрациях серной кислоты (%)

Наиболее высокие степени извлечения марганца в раствор согласно данным рисунка 2 достигнуты при продолжительности 80-100 мин. и концентрации серной кислоты - 15%. Влияние температуры выщелачивания на степень извлечения марганца в раствор приведено на рисунке 3.

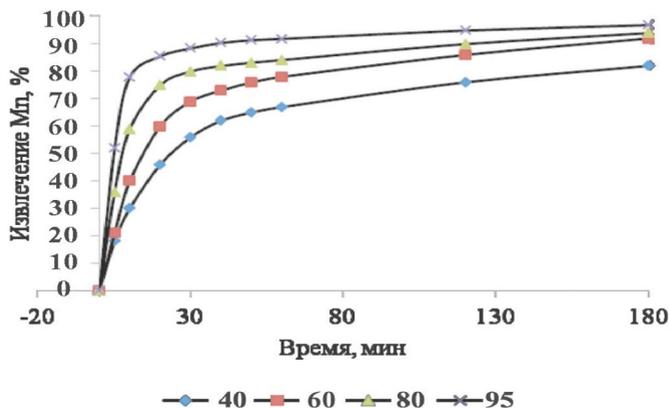


Рисунок 3 - Влияние температуры (°C) на степень выщелачивания марганца 15%-ым раствором H₂SO₄

Как видно из графических зависимостей степень извлечения марганца неравномерна на протяжении процесса. Интенсивность выщелачивания в первых 20 мин. постепенно замедляется и, после часа времени, приобретает прямолинейный характер. В течение 60-180 мин. идет достижение равновесия. Характер полученных зависимостей типичен для диффузионных процессов растворения на границе раздела фаз твердое-жидкое. В связи с чем проведена серия экспериментов по выявлению закономерности влияния поверхности твердого (тонины помола) материала. На рисунке 4 приведена зависимость извлечения марганца от продолжительности выщелачивания 15%-ым раствором H₂SO₄ для классов крупности -0,5+0; -0,315+0 и -0,1+0 мм.

Из приведенных на рисунке 4 (кривые 1-3) зависимостей видно, что увеличение продолжительности выщелачивания от 30 до 180 мин. положительно влияет на извлечение марганца в раствор и составляет 83; 88 и 94 % для классов крупности огарка -0,5+0; -0,315+0 и -0,1+0 мм соответственно.

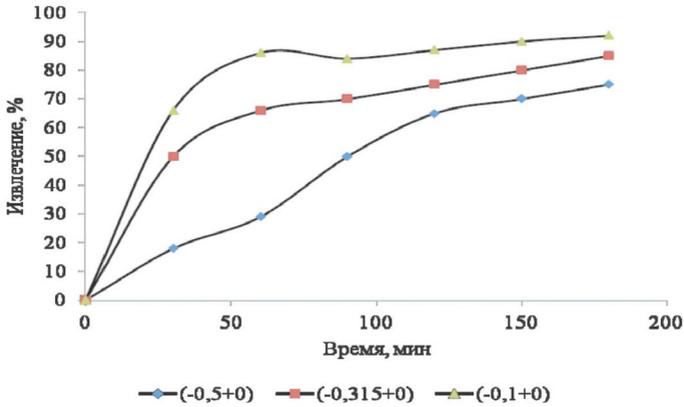


Рисунок 4 – Влияние продолжительности выщелачивания на степень извлечения марганца в раствор для различных классов крупности исходного материала (мм)

На степень извлечения марганца из огарков влияет и концентрация серной кислоты, результаты данных исследований приведены на рисунке 5.

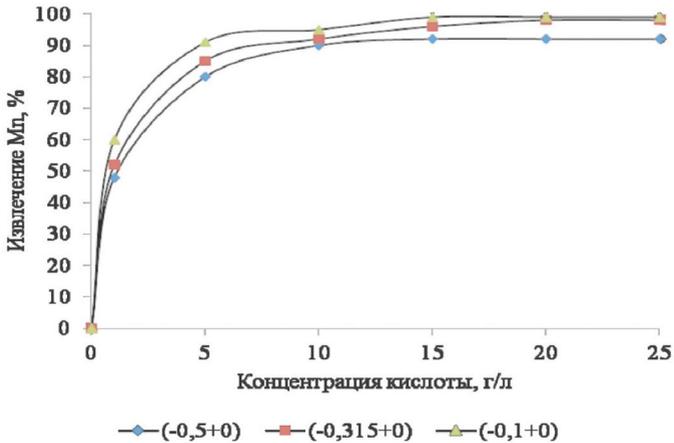


Рисунок 5 – Влияние концентрации серной кислоты на степень извлечения марганца в раствор для различных классов крупности исходного материала (мм)

Как видно из приведенных зависимостей (рисунок 5), с ростом концентрации серной кислоты повышается степень извлечения марганца в раствор до 98-99 % для всех исследованных классов крупности (-0,5+0; -0,315+0; -0,1+0 мм).

Проведены исследования по изучению влияния соотношения твердой и жидкой фаз на процесс сернокислотного выщелачивания марганца из огарков восстановительного обжига руды месторождения Ушкатын -3.

Для выщелачивания использовали класс крупности огарков -0,1+0 мм. При проведении экспериментов соотношение Т:Ж изменяли от 1:1 до 1:8. Выщелачивание проводили 15%-ым раствором H_2SO_4 в стеклянном термостатированном стакане, подсоединенном к термостату, при температуре 90 °С. Перемешивание пульпы осуществляли со скоростью 500 об/мин с использованием механической мешалки марки IKA RW 14 basic. Продолжительность выщелачивания составляла 180 мин.

После окончания опытов пульпу отфильтровывали и измеряли объем фильтрата. Промывали на фильтре дистиллированной водой и после высушивания взвешивали. Раствор и кек после выщелачивания подвергали химическому анализу для определения концентрации марганца. Полученные результаты опытов приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Влияние соотношения Т:Ж на выщелачивание огарка

Наименование продукта	Т:Ж	Объем фильтрата, мл	Содержание металлов, г/л		Извлечение Mn, %
			Mn	Fe	
Раствор после выщелачивания	1:1	70	32,4	6,90	52,0
	1:2	90	31,1	7,20	64,7
	1:3	110	29,7	8,65	75,5
	1:4	140	29,8	8,70	96,5
	1:5	170	24,9	7,30	98,0
	1:6	210	21,4	7,15	94,0
	1:7	230	20,9	7,25	92,5
	1:8	250	21,0	7,46	93,0

Изучение влияния соотношения твердой и жидкой фаз на выщелачивание шлама показало, что при изменении Т:Ж от 1:1 до 1:4 извлечение марганца в раствор возрастает от 52 до 98 %, при этом

оптимальным значением Т:Ж является 1:4. При увеличении Т:Ж до 1:5 снижается концентрация марганца и возрастает остаточная кислотность в растворе после выщелачивания.

Растворы сульфата марганца всех опытов были объединены. Химический состав объединенного раствора приведен в таблице 3.

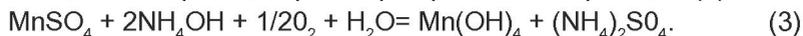
Таблица 3 - Химический состав итогового объединенного раствора сульфата марганца

Продукт	Содержание, г/л				
	Mn	Fe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	P
Объединенный раствор	49,67	0,0045	0,18	0,44	н/о

Предварительную очистку объединенного раствора проводили путем добавления прокаленного оксида кальция до pH=4-5 и нагрева до температуры 80°C. Существует множество способов выделения марганца из растворов. Среди них самые распространенные - осаждение карбоната марганца содой и гидроксида марганца аммиачной водой, либо каустической содой. Недостатком способа с применением кальцинированной или каустической соды является получение стоков, загрязненных сульфатом натрия, эффективной очистки от которого в настоящее время не существует. Методы извлечения марганца из раствора весьма разнообразны и применение того или иного способа зависит от качества конечного концентрата и его стоимости, определяющей и саму себестоимость этого извлечения. Высококачественные марганцевые концентраты должны содержать не менее 48% марганца с очень ограниченным содержанием примесей серы и фосфора.

В связи с этим проведены исследования по выделению марганца из сульфатного раствора выщелачивания огарков с помощью аммиачной воды. Преимущество такого способа заключается в том, что полученный в результате раствор сульфата аммония легко обезвреживается либо выпаркой с последующей кристаллизацией сульфата аммония в товарный продукт, либо разлагается при нагревании известковым молоком с получением отвальной и безвредной пульпы сульфата кальция и аммиачной воды, возвращаемой в процесс [15].

Осаждение марганца в растворе протекает по реакции (3):



Для осаждения марганца из раствора применяли аммиачную воду с концентрацией 150-200 г/л, в качестве окислителя использовали технический кислород и кислород воздуха. Исследованные параметры: pH, температура пульпы, продолжительность перемешивания, количество окислителя. Процесс осаждения проводили в трех режимах: при подаче технического кислорода, при подаче кислорода воздуха и без подачи воздуха.

График на рисунке 6 демонстрирует зависимости осаждения марганца от времени при оптимальных условиях.

1 - подача технического кислорода; 2 - подача воздуха; 3- без подачи воздуха

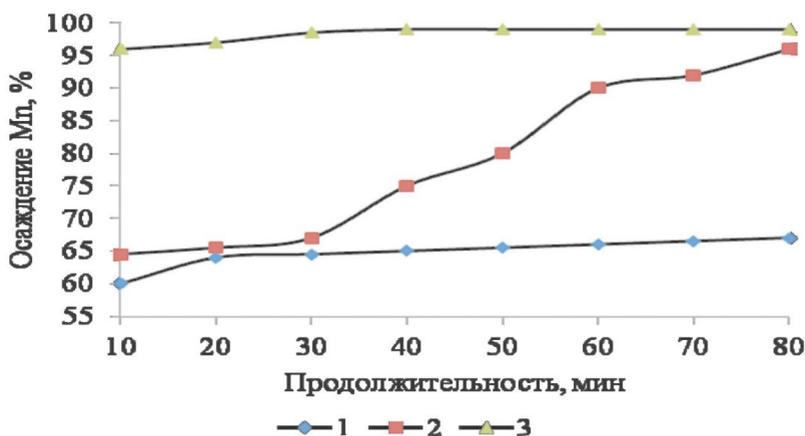


Рисунок 6 - Зависимость осаждения Mn от продолжительности перемешивания

Опыты проводили при скорости пропускания кислорода 1 л/мин, воздуха 2,5 л/мин. и температуре 50°C, pH поддерживали в пределах 7,8-8,2. Теоретический расход аммиака (100%-ого) на осаждение марганца равен 0,67 г/г согласно приведенной выше реакции. Извлечение марганца достигло 96,0 и 99,0% при подаче воздуха и технического кислорода соответственно.

Выводы. Таким образом, по результатам экспериментов определены оптимальные условия сернокислотного выщелачивания огарков восстановительного обжига руды месторождения Ушкатын-3: концентрация серной кислоты 60-80 г/дм³, ж:т (3-4):1, температура выщелачивания 80-90°C, крупность исходного материала (-0,1+0) мм, продолжительность процесса 80-100 мин. Также определены оптимальные параметры осаждения марганца из сернокислого раствора аммиаком: скорость пропускания воздуха - 2,5 л/мин; температура 50°C; pH 7,8-8,2; продолжительность 80 мин.

Исследование является частью программы целевого финансирования «Научно-технологическое обоснование расширения сырьевой базы ферросплавной отрасли за счет вовлечение в технологические процессы слабококующихся энергетических углей и техногенных отходов с целью получения новых материалов многоцелевого назначения» по проблеме вовлечения некондиционных железомарганцевых руд в металлургический передел.»

Список литературы

- 1 Патент 29902 Республика Казахстан. Способ переработки марганецосодержащего сырья / Козлов В.А., Айменова Ж.Л.; опубл. 15.05.2015, Бюл. № 5.
- 2 Патент 2393254 Российская Федерация. Способ получения марганца (Варианты) / Соколов В.В., Стонога Ю.А., Филатова И.Ю.; опубл. 27.06.2010, Бюл. № 18.
- 3 Патент 2395601 Российская Федерация. Способ переработки марганцевых концентратов для очистки от фосфора / Коробейников А.П., Филин А.Н., Костенков С.А., Коробейников Д.А.; опубл. 27.07.2010, Бюл. № 21.
- 4 Патент 2441085 Российская Федерация. Способ переработки карбонатных марганцевых руд / Воронин А.В., Казакова Е.В., Левашова В.И., Мавлютова Р.Ж., Майстренко В.Н., Морева О.В., Мустафин А.Г., Шаповалова Е.В.; опубл. 27.01.2012, Бюл. № 3.
- 5 Патент 2441086 Российская Федерация. Способ переработки марганцевых руд / Мустафин А.Г., Левашова В.И., Майстренко В.Н., Морева О.В., Шаповалова Е.В., Шарипов Т.В.; опубл. 27.01.2012, Бюл. № 3.
- 6 Патент 2444575 Российская Федерация. Способ получения диоксида марганца / Серегин А.Н., Ермолов В.М., Жуков Д.Ю.; опубл. 10.03.2012, Бюл. № 7.
- 7 Патент 2448175 Российская Федерация. Способ переработки марганецосодержащего материала / Ан Е.Д., афанасьев Ф.И., Япрын-

цева О.А., Минниханова Э.А., Фаткуллин Р.Н., Сулейманова Г.Ф.; опублик. 20.04.2012, Бюл. № 11.

8 Патент 2484161 Российская Федерация. Способ извлечения марганца из марганецсодержащего сырья / Борноволокнов А.С.; опублик. 10.06.2013, Бюл. № 16.

9 Патент 2539813 Российская Федерация. Способ переработки марганцевых руд / Фарбер И.А., Мурадов Г.С., Лосев Ю.Н.; опублик. 27.01.2015, Бюл. № 3.

10 Токов М.Ю., Непочатов В.М., Харламов В.И., Колесников В.А., Логвиненко И.А. Разработка технологии переработки бедных карбонатных марганцевых руд для получения электролитического металлического марганца // Успехи в химии и химической технологии. - 2011. - Т. XXV, № 9. - С. 89-95.

11 Танекеева М.Ш., Абдыкирова Г.Ж., Тусупбаев Н.К., Кшибеков Б.Д. Исследование химического обогащения техногенного марганецсодержащего сырья // КИМС. - 2012. - № 1. - С. 83-88.

12 Казакова Е.В., Левашова В.И. Химическое обогащение марганцовистых известняков Улу-Телякского месторождения с использованием сульфатизирующего обжига // Обогащение руд. - 2014. - № 4. - С. 19-22.

13 Теляков Н.М., Дарьин А.А., Теляков А.Н., Петухов А.А. Влияние специфики состава железомарганцевых конкреций Тихого океана и Балтийского моря на технологические показатели извлечения ценных компонентов // Цветные металлы. - 2016. - № 2. - С. 40-45.

14 Скопов С.В., Набойченко С.С., Галкова Л.И. Особенности восстановительного выщелачивания марганцевых руд // Цветные металлы. - 2004. - № 8. - С. 23.

15 Смирнов А.В. Осаждение железа и марганца из сульфатных растворов с применением газового реагента при переработке марганецсодержащих материалов: автореф. ... к.т.н.: - СПбГИ (ТУ), 2010. - 20 с.

Исабаев С.М. - доктор технических наук, профессор, заведующий лабораторией, e-mail: lab-isabaev@rambler.ru

Жинова Е.В. - старший научный сотрудник, e-mail: lab-isabaev@rambler.ru

Жилина И.М. - инженер I категории, e-mail: lab-isabaev@rambler.ru