

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ИЗВЛЕЧЕНИЮ МАРГАНЦА ИЗ МАРГАНЕЦСОДЕРЖАЩИХ ШЛАМОВ ОБОГАТИТЕЛЬНОЙ ФАБРИКИ (1)

А.А. Щёлкин, Е.В. Чекушина

Кафедра нефтепромышленной геологии, горного и нефтегазового дела
Российский университет дружбы народов
ул. Орджоникидзе, 3, Москва, Россия, 115419

Т.В. Чекушина

Институт проблем комплексного освоения недр РАН
Крюковский туп., 4, Москва, Россия, 111020

В статье приведены результаты укрупненных лабораторных исследований по извлечению марганца из шламов обогатительной фабрики. Описана методика эксперимента. Обосновано влияние концентрации серной кислоты, времени выщелачивания, соотношения Т : Ж и расхода сернистого газа на процесс извлечения марганца из марганецсодержащих шламов.

Ключевые слова: марганец, некондиционные руды, геотехнология, гидрометаллургия, обогатительная фабрика, отходящие газы, сернистый газ, кислоты, реагенты.

При существующей технологии добычи и обогащения марганецсодержащих руд образуются значительные запасы некондиционных руд и хвостов обогащения с высоким содержанием марганца (до 11%), разработка и переработка которых обычными способами нерентабельна. Переработку этого сырья можно эффективно осуществлять геотехнологическими и гидрометаллургическими способами.

Известны сульфатный, нитратный, хлоридный, аммонийный и содовый методы выщелачивания марганецсодержащего сырья. Данные методы основаны на восстановлении высших окисленных форм марганца до двухвалентного состояния и осуществляются при высоких температурах, а некоторые и при повышенных давлениях.

Однако вышеуказанные методы выщелачивания марганцевого сырья требуют значительных энергических затрат и имеют высокую стоимость используемых реагентов.

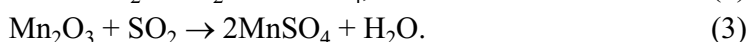
Применяются также способы, которые основаны на обработке исходного марганецсодержащего сырья сернистым газом. Однако эти способы малопригодны для руд, содержащих марганец в виде силиката или карбоната, так как указанные соединения весьма трудно разлагаются таким слабым реагентом, как сернистый газ или его водные растворы.

При использовании сернистого газа процесс выщелачивания марганца из марганецсодержащего сырья протекает довольно сложно с образованием в жидкой фазе различных побочных сернистых соединений ($MnSO_3$, $Mn(HSO_3)_2$, MnS_2O_6 , $Mn_2(SO_3)_3$ и т.д.), осложняющих дальнейшую переработку на конечные продукты.

Среди известных химических способов обогащения бедных марганцевых руд и шламов особый интерес представляет способ, где в качестве реагентов для выщелачивания марганца применяются сернистый газ и серная кислота.

Нами была исследована возможность переработки марганецсодержащих шламов обогатительной фабрики, где в качестве выщелачивающих реагентов использовались растворы серной кислоты в смеси с сернистым газом.

При обработке руды сернистым газом в смеси с серной кислотой происходит селективное извлечение различных форм марганца с образованием в жидкой фазе сульфата марганца по схеме



Таким образом, при растворении марганцевого сырья в смеси серной и сернистой кислот четырехвалентный марганец, связанный в пиролюзите, присоединяет электроны и восстанавливается до двухвалентной формы, а в одной сернистой кислоте — отдает электроны и окисляется до шестивалентной формы. Это приводит к разрушению минерала и появлению хорошо растворимых солей марганца.

Схема экспериментальной установки приведена на рис. 1.

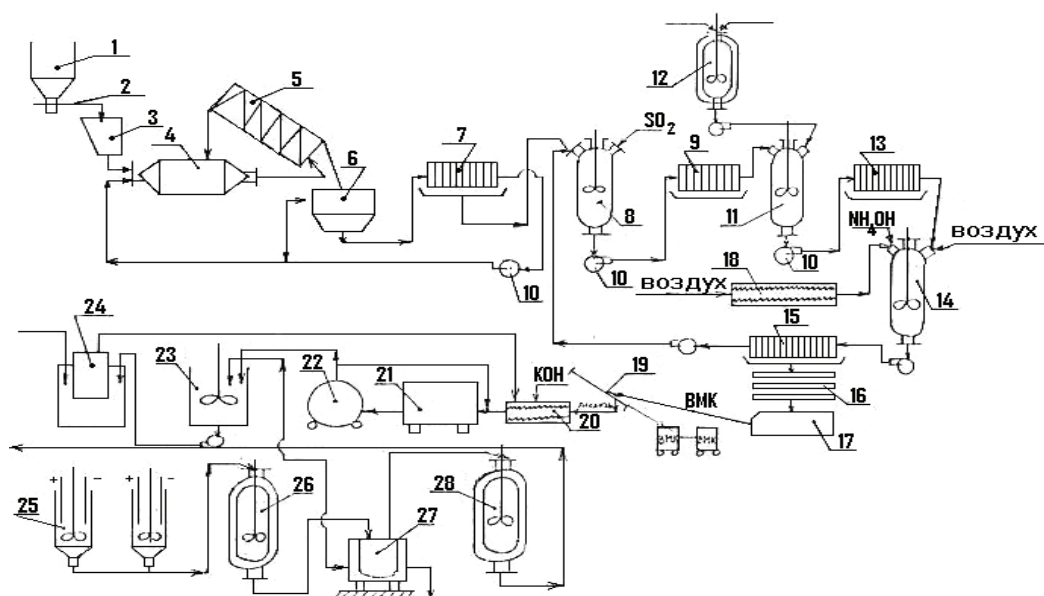


Рис. 1. Аппаратурно-технологическая схема получения высокочистого марганцевого концентрата (MnO) и перманганата калия (KMnO_4):

- 1 — бункер для руды; 2 — питатель; 3 — шнековая дробилка; 4 — шаровая мельница; 5, 19 — классификатор; 6 — сгуститель; 7, 9, 13, 15 — фильтр-пресс; 8, 11, 12 — реактор с титановой рубашкой; 10 — насос; 14 — реактор осаждения ВМК; 16 — гранулятор; 17 — сушилка; 18 — озонатор; 20 — смеситель; 21 — печь сплавления; 22 — мельница; 23 — реактор выщелачивания K_2MnO_4 ; 24 — барабанный фильтр-пресс; 25 — электролизер; 27 — центрифуга

Марганецсодержащие шламы в количестве 75 г помещались в реактор объемом 500 мл, где смешивались с раствором серной кислоты различной концентрации в токе сернистого газа с помощью мешалки 2 в течение разного времени и при разной температуре выщелачивания.

Реактор снаружи покрыт теплоизоляционным материалом 3.

Температура процесса поддерживалась и контролировалась с помощью электрической плитки 4 и термометра 5.

Сернистый газ получали при дозировании концентрированной серной кислоты из мерного дозатора 6 с помощью крана 7 в коническую колбу 8 с насыщенным раствором сульфата натрия.

Полученный таким образом сернистый газ поступал через резиновый шланг 9 и стеклянную трубку 10 с определенной скоростью в реактор исходной приготовленной сернокислотной пульпы для выщелачивания марганца.

Выщелоченный материал отмывался от водорастворимого компонента (в 300 мл воды) и поступал на определение содержания Mn^{2+} и $Mn_{общ}$.

По разности содержания марганца в исходном материале и в материале после выщелачивания (хвостах) определялось извлечение его в раствор по твердому, а также по содержанию марганца (2+) в конечном растворе определяли извлечение его по раствору.

Содержание общего марганца в твердом определялось экспресс-анализом на приборе БАРС-3 и контролировалось химическим анализом.

Содержание марганца (2+) в растворах определялось атомно-абсорбционным методом.

Влияние концентрации серной кислоты на процесс извлечения марганца из марганецсодержащих шламов. Выщелачивание марганца из марганецсодержащих шламов проводилось сернокислыми растворами с концентрацией 15, 30, 50, и 75 г/л в присутствии сернистого газа, а также без сернокислых растворов в присутствии одного сернистого газа.

Выщелачивание осуществлялось при соотношении Т : Ж = 1 : 4 в течение 1 часа. Сернистый газ дозировали в сернокислую пульпу в избыточном количестве, так как в технологическом процессе шламы можно подвергать многократной обработке сернистым газом. Поэтому отношение SO_2 к Mn общему бралось в пределах 4 : 1.

Известно, что при низких температурах превалирует дитионат марганца согласно реакции $MnO_2 + 2SO_2 \rightarrow MnS_2O_6$, при сравнительно высших температурах — сульфат марганца, за счет разложения дитионатов по реакции $MnS_2O_6 \rightarrow MnSO_4 + SO_2$. Одинаковое количество сульфата и дитионата марганца наблюдается при температуре около 45 °С, поэтому нами была выбрана температура в пределах 75 °С, что соответствует технологическому регламенту.

Влияние концентрации серной кислоты на процесс извлечения марганца представлено в табл. 1.

Как видно из приведенных данных, содержание серной кислоты на процесс извлечения марганца оказывает существенное влияние. Так, при выщелачивании марганца в токе сернистого газа без использования кислоты степень извлечения марганца составляет всего 50%. С повышением концентрации серной кислоты от 15 до 75 г/л степень извлечения марганца возрастает до 90,2—97,5%.

Таблица 1

Влияние концентрации серной кислоты на процесс извлечения марганца из марганецсодержащих шламов

Концентрация H_2SO_4 , г/л	Фильтрат			Промывная вода			Кек		Извлечение марганца, %
	Mn^{2+} , г/л	pH	Eh, мВ	Mn^{2+} , г/л	pH	Eh, мВ	Вес, г	$Mn_{общ}$, %	
—	8,25	2,2	211	0,9	6,2	200	65	6,4	50
15	17	2,3	531	1,7	3,3	505	60	1,4	90,2
30	18,5	1	546	1,6	2	570	58	1,24	91,1
50	24,5	0,4	425	1,85	1,6	467	56	0,4	97,3
75	17,5	0,3	427	1,7	1,3	474	52	0,4	97,5

Влияние времени выщелачивания на извлечение марганца из марганецсодержащих шламов. Выщелачивание марганца из марганецсодержащих шламов проводилось серноокислыми растворами с концентрацией 50 г/л в присутствии сернистого газа взятого в соотношении к количеству общего марганца 4 : 1 при соотношении Т : Ж = 1 : 4 в течение 0,15, 0,5, 1,0, 1,5 и 2,0 ч при температуре 75 °С. Результаты исследований приведены в табл. 2.

Таблица 2

Влияние времени выщелачивания на извлечение марганца из марганецсодержащих шламов

Время выщелачивания, час	Фильтрат			Промывная вода			Кек		Извлечение марганца, %
	Mn^{2+} , г/л	pH	Eh, мВ	Mn^{2+} , г/л	pH	Eh, мВ	Вес, г	$Mn_{общ}$, %	
0,15	14,0	1,05	540	1,12	1,53	634	60	3,5	74,8
0,5	14,8	0,43	521	1,23	1,52	663	60	3,6	74,05
1,0	24,5	0,4	425	1,85	1,63	467	56	0,4	97,3
1,5	19,5	0,36	442	1,65	1,5	515	58	0,45	96
2,0	20,6	0,39	420	1,68	1,5	477	58	0,31	97,8

Как видно из результатов экспериментов, длительность времени оказывает положительное влияние на извлечение марганца, но до известного предела (приблизительно до 1 ч). При этом извлечение марганца возрастает от 74,8 до 97,3%. С дальнейшим увеличением времени выщелачивания степень извлечения марганца практически не изменяется и находится в пределах 96—97,8%.

Таким образом, реакция между серноокислым пиролюзитовым шламом и сернистым газом идет интенсивно, и процесс извлечения марганца заканчивается в течение 1 ч.

Влияние соотношения твердой и жидкой фазы (Т : Ж) на извлечение марганца из марганецсодержащих шламов. Выщелачивание марганца из марганецсодержащих шламов проводилось серноокислыми растворами в присутствии сернистого газа взятого в соотношении к общему марганцу 4 : 1.

Время выщелачивания составляло 1,0 ч, температура процесса 75 °С. Соотношение твердого к жидкому брали в пределах 1 : 3, 1 : 4 и 1 : 5. Вес твердого во всех опытах составлял 75 г, при этом содержание серноокислых растворов изменялось и составляло соответственно 65 г/л, 50 г/л и 40 г/л.

Результаты исследований приведены в табл. 3.

Таблица 3

**Влияние соотношения твердой и жидкой фазы (Т : Ж)
на извлечение марганца из марганецсодержащих шламов**

Соотношение Т : Ж	Фильтрат			Промывная вода			Кек		Извлечение марганца, %
	Mn ²⁺ , г/л	pH	Eh, мВ	Mn ²⁺ , г/л	pH	Eh, мВ	Вес, г	Mn _{общ.} , %	
1 : 3	33,0	0,3	396	3,2	1,25	445	58	0,33	97,7
1 : 4	24,5	0,4	425	1,85	1,65	467	56	0,4	97,3
1 : 5	18,5	0,6	374	1,35	1,62	464	58	0,27	98,1

Из табл. 3 видно, что при изменении отношения твердого к жидкому (Т : Ж) от 1 : 3 до 1 : 5 количество перешедшего в раствор марганца практически не меняется. Извлечение марганца из марганецсодержащих шламов составляет 97—98%.

Данное обстоятельство объясняется тем, что пиролюзит (MnO₂) из шлама легко вступает в реакцию с серноокислым газом и за 1 ч весь марганец, который может быть извлечен данным количеством сернистого газа, переходит в раствор независимо от его разбавления.

Следовательно, для уменьшения в растворе примесей лучше вести выщелачивание в сравнительно концентрированных суспензиях, но при этом следует иметь в виду, что такие суспензии труднее поддаются дальнейшей технологической обработке (отстаиванию, фильтрации и т.д.).

Влияние расхода сернистого газа на процесс извлечения марганца из марганецсодержащих шламов. Выщелачивание марганца из марганецсодержащих шламов проводилось серноокислыми растворами с концентрацией 50 г/л в токе сернистого газа взятого в соотношении к общему количеству марганца в шламах 1 : 1, 1 : 1,5, 1 : 2, 1 : 1,25, 1 : 3 и 1 : 4.

Процесс выщелачивания проводили при соотношении Т : Ж = 1 : 3 в течение 1,0 ч при температуре 75 °С. Результаты исследований приведены в табл. 4.

Таблица 4

**Влияние количества сернистого газа на извлечение марганца
из марганецсодержащих шламов**

Отношение Mn к SO ₂	Количество пропущенного SO ₂ , г	Перешло в раствор марганца, г	Кек		Извлечение марганца, %
			Вес, г	Mn _{общ.} , %	
1 : 1	8,32	3,7	66	7,0	44,4
1 : 1,5	12,5	6,2	62	3,4	74,7
1 : 2	16,64	7,2	59	1,9	86,5
1 : 2,5	20,8	7,9	58	0,6	95,8
1 : 3	25	8,1	57	0,4	97,2
1 : 4	29,12	8,1	56	0,4	97,3

Увеличение количества пропущенного через серноокислую пульпу сернистого газа вызывает повышение извлечения марганца. Но это влияние количества пропущенного сернистого газа через серноокислую пульпу на извлечение марганца имеет свой предел. В условиях наших опытов при соотношении Mn и SO₂ равного 1 : 2,5 и выше наблюдается небольшое изменение извлечения марганца, которое составляет 95,8—97,3%, при этом количество перешедшего в раствор марганца составит 7,9—8,1 г.

ПРИМЕЧАНИЕ

- (1) Выполнено в цикле научных работ, посвященных 50-летию Российского университета дружбы народов. Работа выполнена по государственному контракту с Федеральным агентством по образованию в рамках федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009—2013 годы, в части реализации проекта «Проведение поисковых научно-исследовательских работ по направлению „Геология. Горное дело“ в рамках мероприятия 1.3.2. Программы (тема „Технология шахтного подземного выщелачивания бедных (забалансовых) марганцевых руд“).

EXPERIMENTAL RESEARCHES ON EXTRACTION OF MANGANESE FROM MINING WASTE OF CONCENTRATING FACTORY

A.A. Shelkin, E.V. Chekushina

The department of Mining and oil business
People's Friendship University of Russia
Ordzhonikidze str., 3, Moscow, Russia, 115419

T.V. Chekushina

Institute of Complex Exploitation of Mineral Resource
Russian Academy of Science
Kryukovskiy, 4, Moscow, Russia, 111020

In clause results of the integrated laboratory researches on extraction of manganese from mountain waste of concentrating factory are resulted. The technique of experiment is resulted. Influence of concentration of a sulfuric acid, time of experience, parities «firm» : «liquid» and the charge of sulphurous gas on process of extraction of manganese is proved.

Key words: manganese, sub-standard ores, geotechnology, hydrometallurgy, the concentrating factory, departing gases, sulphurous gas, acids, reagents.

Щелкин А.А., соискатель степени кандидата технических наук кафедры нефтепромышленной геологии, горного и нефтегазового дела РУДН, ведущий специалист в области геотехнологии, автор более 50 научных работ

Чекушина Е.В., аспирант кафедры нефтепромышленной геологии, горного и нефтегазового дела РУДН, лауреат премии Правительства г. Москвы в области наук и технологий в сфере образования (2003, 2004, 2005 гг.), лауреат открытого конкурса Минобразования РФ (2007 г), автор 57 публикаций в области геоэкологии недропользования



Чекушина Т.В., доктор экономических наук, кандидат технических наук, старший научный сотрудник УРАН ИПКОН РАН, доцент кафедры Нефтепромышленной геологии, горного и нефтегазового дела РУДН. Автор более 250 публикаций в области добычи и переработки полезных ископаемых, геоэкологии и экономики
e-mail: taniya_ch@mail.ru