

И.Н.БЕЛОГЛАЗОВ, *д-р техн. наук, профессор,*
О.В.ЗЫРЯНОВА, *канд. техн. наук, доцент, grifon2000@rambler.ru*
С.Н.САЛТЫКОВА, *канд. техн. наук, доцент, ssn_58@mail.ru*
Национальный минерально-сырьевой университет «Горный», Санкт-Петербург

I.N.BELOGLAZOV, *Dr. in eng. sc., professor*
O.V.ZYRYANOVA, *PhD in eng. sc., associate professor, grifon2000@rambler.ru*
S.N.SALTYKOVA, *PhD in eng. sc., associate professor, ssn_58@mail.ru*
National Mineral Resources University (Mining University), Saint Petersburg

ПЕРЕРАБОТКА МАРГАНЕЦСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ С ПОЛУЧЕНИЕМ ВЫСОКОКАЧЕСТВЕННОГО ПРОДУКТА

В настоящее время в России спрос на марганец высокий. Metallургическая промышленность испытывает дефицит высококачественных марганцевых продуктов. К марганцевым концентратам предъявляются жесткие требования по содержанию фосфора. Повысить качество марганцевых концентратов и вовлечь в переработку низкокачественное марганцевое сырье можно с помощью гидрометаллургической переработки.

Ключевые слова: раскислители, легирующие добавки, выщелачивание, пылеунос, брикетирование.

PROCESSING OF MANGANIFEROUS RAW MATERIAL PRODUCING HIGH-QUALITY PRODUCT

At the present time the demand of manganese is high in Russia. Metallurgy industry lacks of high quality manganese products. They make strict requirements to manganese concentrates for phosphorous content. It is possible to increase the quality of manganese concentrates and to use low-quality manganese raw material in the processing by means of hydrometallurgical processing.

Key words: deoxidizing agent, alloy additives, leaching, dust losses, briquetting.

В настоящее время в России спрос на марганец высокий. Основными потребителями марганцево-рудной продукции являются черная и цветная металлургии, электротехническая, электронная и химическая промышленность, а также керамическое и стекольное производства. Metallургическая промышленность испытывает дефицит высококачественных марганцевых продуктов. В основном, марганец применяется в производстве стали в качестве раскислителя и в виде легирующей добавки. К марганцевым концентратам предъявляются жесткие требования по содержанию фосфора: отношение фосфора к марганцу должно быть не более 0,004. Снижение качества марганцевых концентратов приводит к увеличению в

них массовой доли фосфора, что отрицательно сказывается на металлургической ценности выпускаемой продукции, поскольку фосфор, вносимый на последней стадии плавки, практически полностью остается в сплавах. Таким образом, получение высококачественных обесфосфоренных концентратов и повышение извлечения марганца в концентрат являются одними из основных проблем, стоящих перед марганцево-рудной промышленностью.

При анализе деятельности металлургических предприятий Санкт-Петербурга, использующих легирующие добавки для получения специальных сталей, было установлено, что образующиеся пыли мартеновского производства содержат значительное количество

цветных и черных металлов, в том числе и марганца. К сожалению, в настоящее время эти пыли складываются, что наносит существенный ущерб окружающей среде; отсутствуют эффективные технологии переработки этих пылей пирометаллургическими способами. С другой стороны, с 2000 г. осваивается месторождение марганцевой руды в акватории Финского залива (Ленинградская область). Прогнозируемые запасы месторождения составляют 6-7 млн т, среднее содержание марганца в руде 18 %. В ближайшее время предполагается промышленное освоение этого месторождения. В результате поисковых исследований было установлено, что данные пыли и конкреции могут рассматриваться в качестве источника марганецсодержащего сырья.

Одним из способов решения проблемы значительного повышения качества марганцевых концентратов и вовлечения в переработку новых видов низкокачественного марганцевого сырья является гидрометаллургическая переработка, в основе которой лежит химическое выщелачивание. С химической точки зрения и с точки зрения осуществления самого процесса наиболее благоприятным является выщелачивание серной кислотой.

При выщелачивании марганца из оксидных марганецсодержащих материалов только серной кислотой извлечение марганца в раствор составляет не более 40 %, так как серная кислота не позволяет перевести в раствор марганец высших оксидов. Для повышения извлечения марганца при серно-кислотном выщелачивании применяют восстановительный обжиг или различные органические и неорганические восстановители [2, 5, 6].

С целью расширения ассортимента органических восстановителей и поиска наиболее эффективного были проведены исследования с некоторыми органическими кислотами и спиртами в лабораторных условиях [4]. Исследования проводили с органическими соединениями, обладающими хорошей растворимостью в кислых растворах, достаточно устойчивыми к разложению при кипячении, не вступающими во взаимодействие с серной кислотой с образованием нерастворимых или летучих соединений.

На основании изучения процесса восстановления диоксида марганца органическими соединениями – альдегидами, углеводами, кислотами и спиртами – показано, что скорость и полнота восстановления возрастает при переходе от предельных кислот к оксикислотам и спиртам. Наиболее эффективными оказались последние. Их применение позволяет достичь извлечения 92-95 % марганца в раствор за 45 мин.

Одноосновные предельные кислоты, за исключением муравьиной, и двухосновные, за исключением щавелевой, практически не реагируют с диоксидом марганца, и применение их в качестве восстановителей нецелесообразно. В ряду органических оксикислот и спиртов активность взаимодействия четырехвалентного марганца с ними возрастает с увеличением количества гидроксогрупп.

Использование органических восстановителей позволяет интенсифицировать процесс серно-кислотного выщелачивания и повысить извлечение марганца из оксидных марганецсодержащих материалов. Но эти соединения относятся, в основном, к дорогостоящим реагентам. В условиях выщелачивания марганца они полностью разрушаются и не подлежат регенерации, что повышает стоимость процесса.

Известно, что роданисто-водородная кислота и ее соли окисляются сильными окислителями и восстанавливаются сильными восстановителями. В то же время роданид-ионы относятся к сильным комплексообразователям. Последние, в свою очередь, повышают растворяющую способность кислот. Предварительно было установлено, что введение роданид-ионов резко ускоряет процесс выщелачивания марганца.

Исследования по использованию в качестве органического восстановителя роданид-ионов проводили на оксидном концентрате, измельченном до 95 % класса $-0,074$ мм, с массовой долей марганца 35 %, диоксида марганца 47,9 %, железа 5,8 %, фосфора 0,22 %. Роданид-ионы вводили в процесс в виде чистых роданистых солей калия, натрия или аммония.

Влияние роданид-ионов на извлечение марганца в раствор исследовали при посто-

янных отношении твердое:жидкое, массовом отношении серной кислоты и марганца в исходном сырье и времени выщелачивания (рис.1).

Без применения восстановителя извлечение марганца в раствор составило 9,7 %. С введением в процесс роданид-ионов извлечение марганца возрастает и при массовых отношениях роданид-ионов и диоксида марганца 0,30-0,55:1 достигает максимальных значений: 90-95 % без нагревания и 96-98 % при дополнительном подогреве. В процессе выщелачивания марганец (IV) восстанавливается роданид-ионами до Mn (II) и переходит в раствор (рис.1, кривые 1, 2), роданид-ионы при этом разрушаются и только при достижении максимального извлечения марганца резко возрастает их массовая концентрация в растворе (кривая 3). Для получения растворов с максимальной массовой концентрацией марганца и минимальной роданид-ионов необходимо в процесс выщелачивания оксидного сырья вводить роданид-ионы в массовом отношении к диоксиду марганца 0,30-0,35:1.

В тех же условиях проведения опытов (отношении Т:Ж, времени выщелачивания) исследовали влияние серной кислоты на извлечение марганца. Извлечение марганца достигает максимальных значений при массовом отношении серной кислоты к марганцу в исходном сырье 2,8-3,1:1. Повышение массового расхода серной кислоты выше 3,3:1 ведет к снижению извлечения марганца. Это объясняется разрушением роданид-ионов под воздействием высокой массовой концентрации серной кислоты и снижением их массового отношения к диоксиду марганца ниже 0,28:1.

Исследования по влиянию времени перемешивания показали, что в течение 15 мин в раствор переходит 96,0-98,3 % марганца.

Полученные в результате выщелачивания растворы сульфата марганца подвергали очистке от вредных примесей. С повышением pH до 6-7 в растворе остаются незначительные количества ионов алюминия, фосфора, кремния и железа. Марганец в этих условиях остается в растворенном состоянии. После очистки осаждали обесфосфоренный концентрат $MnCO_3$ с массовой до-

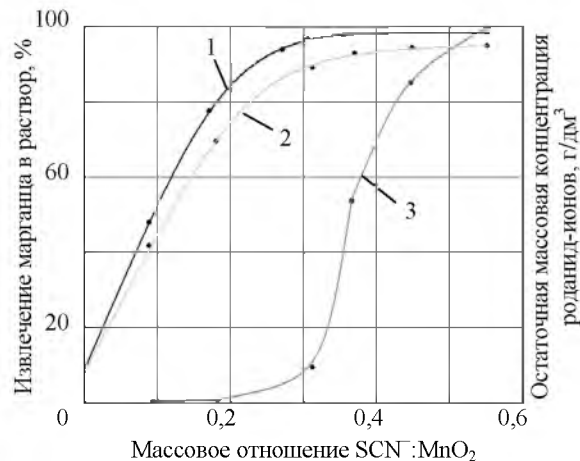


Рис. 1. Зависимость извлечения марганца в раствор от расхода роданид-ионов

- 1 – извлечение марганца при нагревании;
- 2 – извлечение марганца без нагревания;
- 3 – остаточная концентрация роданид-ионов

лей марганца 43,8 %, отношением фосфора к марганцу меньше 0,00009.

Одной из возможных областей применения карбоната марганца может быть металлургия, в частности черная. Карбонат марганца после гидрометаллургической обработки марганецсодержащего сырья получается в виде мелкодисперсной фракции. Использование продукта в различных отраслях промышленности в виде порошка создаст определенные трудности из-за повышенного пылеуноса материала и, следовательно, приведет к повышенному перерасходу. Кроме того, тонкодисперсные материалы выносятся из технологических агрегатов газовыми потоками и циркулируют в технологической схеме, перегружая газоочистные сооружения и ухудшая экологическую обстановку. Решить данные проблемы можно с помощью брикетирования.

К брикетам для нужд черной металлургии предъявляются жесткие требования не только по химическому и гранулометрическому составам, но и по физико-механическим свойствам [4]:

- брикеты не должны содержать вредных веществ, разрушающих футеровку печи и ухудшающих качество выплавляемого материала;
- брикеты должны обладать водо- и атмосфероустойчивостью, особенно в случае длительной транспортировки к потребителю;

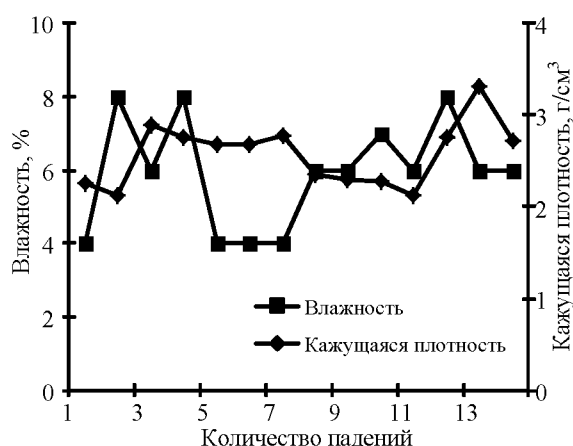


Рис.2. Оценка механической прочности брикетов

- брикеты должны обладать достаточной механической прочностью, чтобы противостоять нагрузкам, возникающим при их выдаче из пресса, транспортировке и засыпке в металлическую печь. При этом они не должны образовывать большого количества мелочи;

- брикеты, предназначенные для ряда особых металлургических производств, например высокотемпературных восстановительных процессов, должны выдерживать так называемый «термический удар», т.е. сохранять форму и не образовывать большого количества мелочи при попадании в зону высоких температур;

- брикеты должны иметь сопротивление сжатию не ниже 5 МПа, образовывать при двукратном сбрасывании с высоты на 2 м металлическую плиту не более 10 % мелочи.

Механическая прочность на сопротивление сжатию характеризует устойчивость брикетов к давлению верхнего слоя шихты (брикетов) в различных металлургических печах. Обычно испытаниям на сопротивление сжатию подвергаются как холодные, так и нагретые до разных температур брикеты, что приближает результаты лабораторных испытаний к промышленным условиям.

Величины нескольких сопротивлений раздавливанию суммируются и определяется среднеарифметическое их значение для данной партии брикетов [3]:

$$R_{сж} = P/S,$$

где P – усилие раздавливания, Н; S – площадь поперечного сечения брикета, m^2 .

Пористость брикетов оказывает влияние на их восстановимость, газопроницаемость и прочность. Она определяется отношением объема всех пор в брикете к его общему объему, выраженным в процентах. Общая пористость определяется по разнице истинной и кажущейся плотностей. Истинная плотность брикета – масса брикета в единице объема при отсутствии пористости; кажущаяся плотность – масса пористого брикета в единице объема.

Главным требованием к брикету для мартеновской плавки является минимальное количество вредных примесей (особенно серы) и влаги. Учитывая это, в качестве связующего материала было выбрано жидкое стекло. В ходе проведения серии опытов менялась концентрация связующего материала и влажность брикетов.

Полученные брикеты были испытаны на прочностные характеристики (рис.2).

Для обработки полученных данных использовался множественный регрессионный анализ. Была получена математическая модель для выходной функции – прочность брикетов:

$$y = 26,96 - 2,84x_1 + 0,58x_2,$$

где y – оценка прочности брикетов; x_1 – содержание жидкого стекла, %; x_2 – влажность брикета, %.

Входными параметрами были добавка связующего материала и влажность брикетов. Прочность брикетов проверялась при сбрасывании на цементный пол с высоты 2 м.

Проверка на адекватность показала, что экспериментальные данные адекватно описываются данной математической моделью. Все коэффициенты для данной модели оказались значимыми, коэффициент корреляции равен 0,88. Анализ модели показывает, что на прочность брикетов оказывает влияние содержание связующего материала и влажность, при этом первый фактор является доминирующим. Увеличение содержания связующего материала отрицательно скажется на прочности брикетов, что наблюдалось в ходе эксперимента.

ЛИТЕРАТУРА

1. Белоглазов И.Н. Использование органических восстановителей в гидрометаллургической переработке оксидных марганецсодержащих материалов / И.Н.Белоглазов, О.В.Зырянова, С.Н.Салтыкова // Записки Горного института, 2006. Т.169. С.69-70.
2. Масленицкий Н.Н. Химическое обогащение труднорастворимых марганцевых руд / Н.Н.Масленицкий, Р.С.Мильнер // Обогащение руд. 1975. Вып.1. С.35-39.
3. Равич Б.М. Брикетирование в цветной и черной металлургии. М., 1975. 232 с.
4. Севрюков Н.Н. Общая металлургия / Н.Н.Севрюков, Б.А.Кузьмин, Е.В.Челищев. М., 1954. 639 с.
5. Токаева З.М. О сернокислотном выщелачивании окисленных марганцевых руд / З.М.Токаева, П.Н.Нагуман // Горный журнал. 2000. № 11-12. С.92-94.
6. Токаева З.М. Сернокислотное выщелачивание марганца из окисленных руд с использованием восстановителя // Комплексная переработка минерального сырья: Сборник трудов. Алматы, 2002. С.218-222.

REFERENCES

1. Beloglazov I.N., Zyryanova O.V., Saltykova S.N. Using organic reducing agents in hydrometallurgical processing oxygenized manganiferous minerals // Proceedings of the Mining Institute. 2006. Vol.169. P.69-70.
2. Maslenskii N.N. Chemical enrichment hardly soluble manganese ore // Ore enrichment. 1975. Issue 1. P.35-39.
3. Ravich B.M. Briquetting in nonferrous metals and ferrous industry. Moscow. 1975. 232 p.
4. Sevrakov N.N., Kuz'min B.A., Chelishchev E.V. General Metallurgy. Moscow. 1954. 639 p.
5. Tokaeva Z.M., Naguman P.N. About sulphuric-acid leaching oxygenized manganese ores // Mining magazine. 2000. N 11-12. P.92-94.
6. Tokaeva Z.M. Sulphuric-acid leaching of Manganese from oxygenized ores using reducing agent // Integrated utilization mineral raw material: Collected works. Almaty, 2002. P.218-222.