УДК 669.743

А.А.ДАРЬИН, Н.М.ТЕЛЯКОВ
Санкт-Петербургский государственный горный институт (*технический университет*)

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПЕРЕРАБОТКИ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ ЖЕЛЕЗОМАРГАНЦЕВЫХ КОНКРЕЦИЙ ФИНСКОГО ЗАЛИВА

Приведены термодинамические и экспериментальные обоснования возможности селективного разделения марганца и фосфора методом нейтрального выщелачивания после предварительного сульфатизирующего обжига для железомарганцевых конкреций (ЖМК) различного состава.

Thermodynamic and experimental motivation of possibility of select-extraction of manganese from phosphorus by the method of neutral solution after preliminary sulfuring burning for iron-manganese concretions with different structure are educed.

При отсутствии марганцевой рудной базы в России и высокой потребности марганца в промышленности проблема поиска альтернативных видов сырья и разработка технологии его переработки особенно актуальна.

В Финском заливе (на глубинах от 30-70 м) находятся, по данным геологов, перспективные участки шельфовых железомарганцевых конкреций (ШЖМК). Продуктивность конкреционного слоя составляет здесь не менее 15 кг/м^2 при толщине слоя до 0,3 м (в пересчете на марганец – не менее 200 тыс.т). Учитывая, что осадки, вмещающие ЖМК, также металлоносны и могут служить источником марганца, цифра может заметно увеличиться.

Анализ химического состава ЖМК Финского залива показал, что в качестве основного полезного компонента, представляющего практический интерес, могут рассматриваться соединения марганца и железа, так как концентрации других металлов не превышают показателей фона. Содержание марганца в рассматриваемом материале достигает 30 %. Наиболее вредный компонент в рудном веществе ЖМК – фосфор, содержание которого может достигать 4 %, что является главной проблемой разработки технологии переработки данного вида сырья, поскольку основное количество марганца потребляется промышленностью в виде ферромарганца, используемого как раскислитель при производстве стали. Фосфор не должен вноситься с ферромарганцем, что ставит задачу селективного разделения марганца и фосфора.

Из способов переработки марганецсодержащих материалов перспективным методом является сульфатизирующий обжиг, позволяющий осуществить селективный переход в водорастворимую форму цветных металлов и марганца, в то время как железо остается в нерастворимом кеке, который может являться сырьем для железорудной промышленности. Также можно предположить о целесообразности проведения сернокислотного выщелачивания без предварительного обжига, что существенно снизит энергоемкость процесса (рис.1). При этом следует учесть необходимость селективного разделения марганца и фосфора.

Термодинамический анализ процесса сульфатизации фосфорсодержащих ЖМК подтвердил возможность его осуществления, а также показал наибольшую вероятность образования сульфатов марганца. Фосфор при этом остается в форме фосфорита, что делает возможным отделить его от основного раствора фильтрацией после ста-

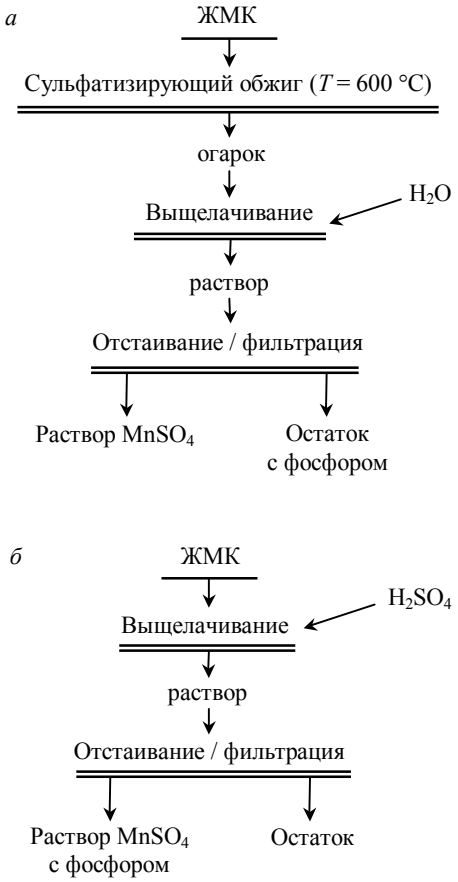


Рис.1. Технологии переработки ЖМК при нейтральном выщелачивании после селективного восстановления (*а*) и серно-кислотном выщелачивании (б)

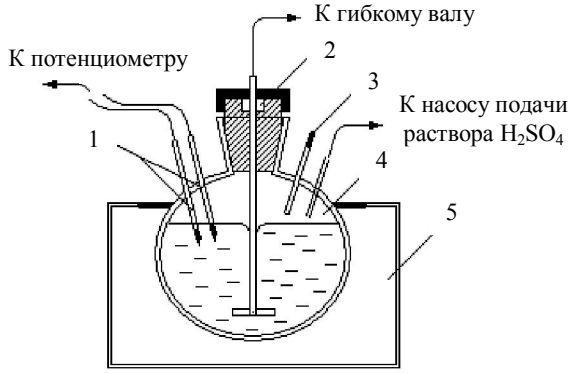


Рис.2. Лабораторная установка для выщелачивания ШЖМК

1 – электроды потенциометра; 2 – сальниковое уплотнение; 3 – штуцер для отбора проб раствора; 4 – круглодонная колба; 5 – термостат

дии выщелачивания. Использование безобжигового способа переработки ЖМК с термодинамической точки зрения не оправдано из-за возможного перехода фосфора в раствор в виде H_3PO_4, $CaHPO_4 \cdot H_2O$, $Ca(H_2PO_4)_2$.

Были проведены исследования по выщелачиванию шельфовых железомарганцевых конкреций раствором серной кислоты при массе пробы ШЖМК 10,0 г, температуре выщелачивания 70 °С, Ж:Т = 10:1 (рис.2, табл.1).

Таблица 1

Результаты выщелачивания шельфовых железомарганцевых конкреций раствором H_2SO_4

Время выщелачивания, мин	Концентрация металлов в растворе, г/л		
	Mn	P_2O_5	Fe
5	1,1	0,1	0,5
10	2,3	0,4	0,75
20	4,2	0,8	1,12
40	7,8	1,5	1,5
80	12	2,2	1,7

Результаты свидетельствуют о наличии фосфора в растворе после стадии выщелачивания, что подтверждает невозможность использования безобжиговой технологии переработки фосфорсодержащих ЖМК Финского залива.

Возможным методом извлечения марганца в водорастворимую форму является сульфатизация марганцевых конкреций диоксидом серы в кипящем слое при температуре 500-600 °С.

При выполнении исследований предполагали, что фосфор в условиях сульфатизирующего обжига при температуре 500-600 °С переходит в соединения, не подвергающиеся выщелачиванию водными растворами.

Исследования проводили на установке кипящего слоя с площадью пода 30 $см^2$ с пробами ШЖМК Финского залива. Удельный расход газовой смеси составлял 10 $м^3/(ч \cdot м^2)$, при этом выход пыли при температуре процесса 550 °С и измельчении конкреций до –0,5 мм составил около 64 %. Сульфатизация марганца в ШЖМК осуществлялась за счет диоксида серы, подаваемого из баллона. В промышленных условиях сульфатизация может осуществляться за счет подачи в шихту колчедана для поддержания температуры обжига и диоксида серы для сульфатизации марганца.

Таблица 2

Результаты выщелачивания огарка, полученного при сульфатизирующем обжиге ШЖМК в печи в кипящем слое

Наименование продукта	Масса твердых продуктов, г	Состав, г/дм^3			Количество, г			Распределение, %		
		Mn	Fe	P_2O_5	Mn	Fe	P_2O_5	Mn	Fe	P_2O_5
Огарок	100,00	11,90	11,50	2,86	11,90	11,50	2,86	100,00	100,00	100,00
Раствор от выщелачивания	300,00	32,00	0,22	Нет	9,60	0,07	Нет	88,72	0,55	0,00
Остаток от выщелачивания	50,80	2,40	25,00	5,32	1,22	12,70	2,70	11,28	99,45	100,00
Сумма	450,80	46,30	36,72	8,18	10,82	12,77	2,7	100	100	100
Невязка с исходным огарком	–	–	–	–	–	–	–	–9,07	11,04	0,0

Таблица 3

Результаты выщелачивания пыли при сульфатизирующем обжиге ШЖМК в печи в кипящем слое

Наименование продукта	Масса твердых продуктов, г	Состав, г/дм^3			Количество, г			Распределение, %		
		Mn	Fe	P_2O_5	Mn	Fe	P_2O_5	Mn	Fe	P_2O_5
Пыль	100,00	10,51	11,70	2,41	10,51	11,70	2,41	100,00	100,00	100,00
Раствор от выщелачивания	300,00	25,00	1,25	0,59	7,50	0,47	0,17	74,33	3,94	6,80
Остаток от выщелачивания	56,20	4,62	10,40	4,15	2,59	11,46	2,33	25,67	96,06	93,20
Сумма	456,20	40,13	23,35	7,15	10,09	11,93	2,5	100	100	100
Невязка с исходным огарком	–	–	–	–	–	–	–	–4	1,96	3,7

Результаты выщелачивания огарка от обжига (табл.2) и пыли (табл.3) показывают, что при выщелачивании водными растворами при температуре 50 °С и отношении Ж:Т = 3:1 за 15 мин происходит выщелачивание в раствор 74-88 % марганца. Переход в раствор фосфора не отмечается в случае выщелачивания огарка обжига. При выщелачивании пыли от обжига переход фосфора в раствор составляет 6,8 %.

Суммарное содержание марганца в растворах от выщелачивания после промывки кека составляет 25-32 г/дм^3. Суммарное отношение Ж:Т = 6:1.

Результаты выполненного термодинамического расчета и лабораторных исследований подтверждают возможность использования выщелачивания с предварительным сульфатизирующим обжигом как одного из способов переработки фосфорсодержащих ЖМК Финского залива, так как в процессе обжига фосфор после выщелачивания практически полностью переходит в кек. В случае переработки фосфорсодержащих ЖМК безобжиговым способом фосфор после выщелачивания остается в марганцевом концентрате, что требует разработки технологии с селективным разделением марганца и фосфора.