УДК 669.743

А.А.ДАРЬИН
Санкт-Петербургский государственный горный институт (*технический университет*)

СОЗДАНИЕ НАУЧНЫХ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ОСНОВ ПЕРЕРАБОТКИ ЖЕЛЕЗО-МАРГАНЦЕВЫХ КОНКРЕЦИЙ

Рассмотрены основные способы переработки железо-марганцевых конкреций: выщелачивание с предварительным сульфатизирующим обжигом и серно-кислотное выщелачивание. Сделан вывод о степени применимости обоих способов для переработки железо-марганцевых конкреций Финского залива на основе результатов термодинамического анализа и лабораторных исследований.

Basic methods of ferro-manganese nodule (FMN) processing are studied: leaching with preliminary sulphatizing roasting and sulphuric-acid leaching. A conclusion about applicability of both ways for processing of the Gulf of Finland FMNs is made on the basis of thermodynamic analyses data and experimental results.

Отсутствие марганцевой рудной базы России и высокая потребность марганца в промышленности делает проблему поиска альтернативных видов сырья и разработку технологии его переработки наиболее актуальной.

Анализ химического состава железо-марганцевых конкреций (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 15-30 %. Наиболее вредный компонент в рудном веществе железо-марганцевых конкреций – фосфор, содержание которого может достигать 1,5-4 %, 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 выделения марганца от 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 целесообразность проведения серно-кислотного выщелачивания без предварительного обжига, что существенно снизит энергоемкость процесса (рис.1). Однако следует учесть необходимость селективного выделения марганца от фосфора.

Термодинамический анализ процесса сульфатизации фосфорсодержащих железо-марганцевых конкреций 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 стадии выщелачивания. Использование безобжигового способа переработки железо-марганцевых конкреций с термодинамической точки зрения неоправдано из-за возможного перехода фосфо-

ра в раствор в виде H_3PO_4, $CaHPO_4H_2O$, $Ca(H_2PO_4)_2$.

Были проведены исследования по выщелачиванию шельфовых железо-марганцевых конкреций раствором серной кислоты (рис.2):

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

Масса пробы шельфовых железо-марганцевых конкреций 10,0 г.; температура выщелачивания – 70 °С; Ж:Т = 10:1.

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

Возможным методом селективного 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 шельфовых железо-марганцевых конкреций 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 %.

Результаты нейтрального выщелачивания огарка от обжига показывают, что при выщелачивании водными растворами при температуре 50 °С и отношении Ж:Т = 3:1 за 15 мин происходит выщелачивание в раствор 88,72 % марганца (см. таблицу).

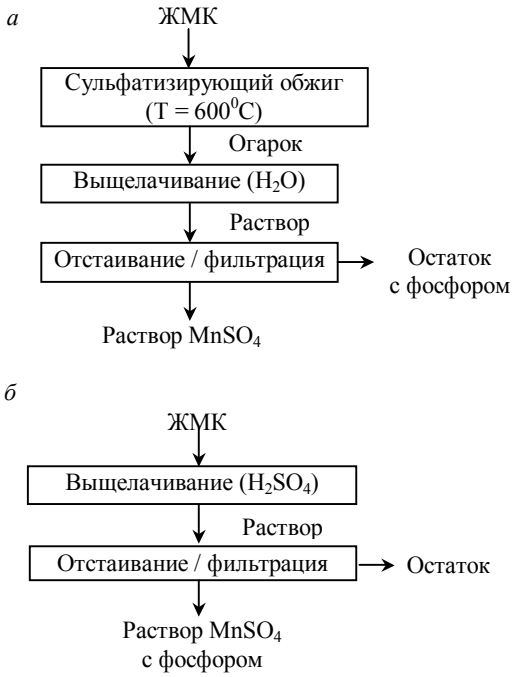


Рис.1. Технологии переработки железо-марганцевых конкреций: *а* – нейтральное выщелачивание после селективного восстановления; *б* – серно-кислотное выщелачивание

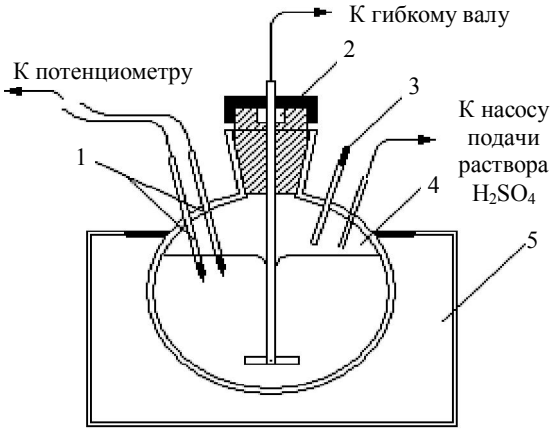


Рис.2. Лабораторная установка для выщелачивания шельфовых ЖМК
1 – электроды потенциометра; 2 – сальниковое уплотнение; 3 – штуцер для отбора проб раствора; 4 – круглодонная колба; 5 – термостат

Небольшой переход в раствор фосфора отмечается в случае выщелачивания пыли обжига.

Результаты выполненного термодинамического расчета и лабораторных исследований подтверждают возможность использования выщелачивания с предварительным

Результаты выщелачивания огарка, полученного при сульфатизирующем обжиге шельфовых железо-марганцевых конкреций в печи КС

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					10,82	12,77	2,7	100	100	100
Невязка с исходным огарком								–9,07	11,04	0,0

сульфатизирующим обжигом как одного из способов переработки фосфорсодержащих железо-марганцевых конкреций Финского залива, так как в процессе обжига фосфор после выщелачивания практически полностью переходит в кек. В случае переработки фосфорсодержащих железо-марганцевых конкреций безобжиговым способом фосфор после выщелачивания остается в марганцевом концентрате, что требует разработки селективного выделения марганца из растворов после выщелачивания.

Научный руководитель д.т.н. проф. *Н.М.Теляков*