УДК 253.07

А.А.ДАРЬИН
Металлургический факультет, группа МЦ-99,
ассистент профессора

РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ ВЕРОЯТНОСТИ ПРОТЕКАНИЯ РЕАКЦИЙ В СИСТЕМЕ МАРГАНЕЦ – ФОСФОР – СЕРА

Рассмотрены основные способы гидрометаллургической переработки железомарганцевых конкреций: выщелачивание с предварительным сульфатизирующим обжигом и сернокислотное выщелачивание. Сделан вывод о степени применимости обоих способов для переработки фосфорсодержащих железомарганцевых конкреций на основе расчета термодинамики характерных химических реакций. Приведены расчетные энергии взаимодействия в системах Mn–S–O и Mn–P–S при различных температурах.

The basic ways of hydrometallurgical processing GMK are considered: solution with preliminary sulfating roasting and sulfuric – acid solution. The conclusion about a degree of applicability of both ways for processing GMK is made on the basis of calculation of thermodynamics of characteristic chemical reactions. Are given settlement energy of interaction in systems Mn–S–O and Mn–P–S at various temperatures.

Высокая потребность марганца в промышленности определяет необходимость разведки, добычи и металлургической переработки железомарганцевых конкреций (ЖМК). Общим для данного вида сырья является наличие в исходном составе благородных металлов (от следов до граммов на тонну) и хлоридных соединений, концентрация которых соизмерима с концентрацией благородных металлов, что при создании определенных технологических параметров может обеспечить условия для концентрации и последующего извлечения благородных металлов.

В Финском заливе находятся, по данным геологов, перспективные участки шельфовых ЖМК. Поля ЖМК, расположенные на глубине 30-70 м, в настоящее время изучены и закартированы. Массовые скопления ЖМК, обрамляющие крупную подводную возвышенность, находятся в районе о. Мощный. Продуктивность конкреционного слоя здесь не менее 15 кг/м^2 при толщине слоя до 0,3 м. Запасы ЖМК в пересчете на марганец составляют не менее 200 тыс. т. Учитывая, что осадки, вмещающие ЖМК, также металлоносны и могут служить источником марганца, запасы могут быть заметно увеличены. Кроме того, рассматриваемый участок является лишь одним из многих известных проявлений ЖМК в восточной части Финского залива.

Изучение химического состава ЖМК показало, что в качестве основного полезного компонента, представляющего практический интерес, могут рассматриваться соединения марганца и железа, так как концентрации других металлов не превышают показатели фона. Содержание марганца в рассматриваемом материале достигает 30 % (до 53 % в расчете на MnO_2). Наиболее вредной примесью в рудном веществе ЖМК Финского залива является фосфор, содержание которого составляет 1,5-4 %. Это является существенной преградой для разработки технологии переработки данного вида сырья, так как основное количество марганца потребляется промышленностью в виде ферромарганца. Ферромарганец используется как раскислитель при производстве стали. Фосфор является вредной примесью и не должен быть внесен с ферромарганцем, что ставит задачу селективного выделения марганца при переработке ЖМК.

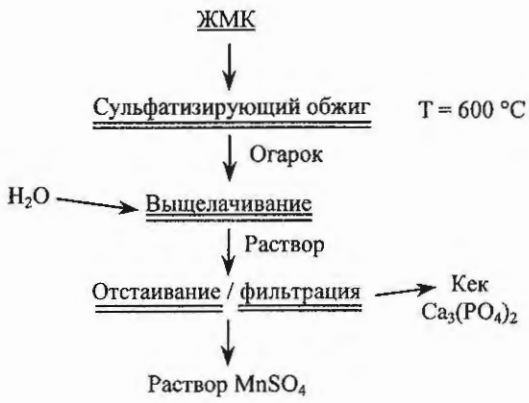


Рис.1. Выщелачивание после предварительного селективного восстановления



Рис.2.Серно-кислотное выщелачивание

Из рассматриваемых технологий по гидрометаллургическим методам переработки конкреций наиболее известными являются нейтральное выщелачивание после предварительного сульфатизирующего обжига и серно-кислотное выщелачивание. Предварительную оценку применимости того или иного способа с условием селективного извлечения фосфора может дать термодинамический расчет соответствующих реакций. В литературе [1-4] практически отсутствуют сведения по термодинамической оценке реакций с участием марганца в системах Mn–S–O и Mn–P–S. Далее приведена лишь часть результатов расчета по характерным реакциям технологии. Термодинамические данные для расчетов были взяты из литературных источников.

Термодинамический анализ производился расчетом свободных энергий взаимодействия марганца в системах Mn–S–O и Mn–P–S от температуры. В основу расчетов было положено уравнение

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0,$$

где ΔH_{298}^0 – изменение энтальпии реакции при стандартной температуре; ΔS_{298}^0 – изменение энтропии реакции при стандартной температуре.

Рассмотрим термодинамику реакций для переработки ЖМК с предварительным сульфатизирующим обжигом (рис.1).

Известно, что основные реакции окислительно-сульфатизирующего обжига сульфидных концентратов могут быть представлены уравнениями:

$$1/2MeS + O_2 = 1/2MeSO_4;$$

$$2/3MeS + O_2 = 2/3MeO + 2/3SO_2;$$

$$MeS + O_2 + Me + SO_2;$$

$$Me + O_2 = 2MeO;$$

$$2(m+n)/nMeO + 2SO_2 + O_2 = 2/n(mMeO \cdot nMeSO_4);$$

$$2/m(mMeO \cdot nMeSO_4) + 2SO_2 + O_2 = (2m+n)/mMeSO_4;$$

$$2MeO + 2SO_2 + O_2 = 2MeSO_4.$$

Из результатов расчета в системе Mn–S–O видно, что с термодинамической точки зрения возможно протекание всех рассмотренных реакций. Однако при условиях сульфатизирующего обжига наиболее вероятен процесс образования сульфатов марганца (табл.1). Фосфор, находящийся в ЖМК в виде фосфорита, после стадии выщелачивания отфильтровывается от основного раствора $MnSO_4$.

В случае переработки ЖМК безобжиговым способом (рис.2) возможен переход фосфора в раствор $MnSO_4$ в виде H_3PO_4, $CaHPO_4 \cdot H_2O$, $Ca(H_2PO_4)_2$, о чем свидетельствуют результаты термодинамического расчета реакций (табл.2).

Предварительные исследования показывают возможность использования выщелачивания с предварительным сульфатизирующим обжигом как одного из способов переработки фосфорсодержащих ЖМК

Таблица 1

Расчетные энергии взаимодействия ΔG^0, ккал

Реакция	Температура, К		
	723	873	1073
1. $\frac{1}{2}MnS + O_2 = \frac{1}{2}MnO_2 + \frac{1}{2}SO_2$	–56,97	–53,62	–49,15
2. $\frac{4}{7}MnS + O_2 = \frac{2}{7}Mn_2O_3 + \frac{4}{7}SO_2$	–64,69	–61,95	–58,3
3. $\frac{3}{5}MnS + O_2 = \frac{1}{5}Mn_3O_4 + \frac{3}{5}SO_2$	–66,97	–64,37	–60,92
4. $MnS + O_2 = Mn + SO_2$	–21,37	–21,25	–21,09
5. $\frac{1}{2}MnS_2 + O_2 = \frac{1}{2}Mn + SO_2$	–47,77	–48,09	–48,53
6. $MnS_2 + O_2 = MnS + SO_2$	–74,61	–75,40	–76,40
7. $2Mn_2O_3 + 4SO_2 + O_2 = 4MnSO_4$	–107,97	–73,20	–26,80
8. $Mn_3O_4 + 3SO_2 + O_2 = 3MnSO_4$	–85,90	–58,48	–21,86
9. $2MnO + 2SO_2 + O_2 = 2MnSO_4$	–79,40	–58,0	–29,47

Таблица 2

Расчетные энергии взаимодействия ΔG^0, ккал

Реакция	Температура, К		
	303	333	363
1. $Ca_3(PO_4)_2 + 2H_2SO_4 = 2CaSO_4 + Ca(H_2PO_4)_2$	–67,61	–68,66	–69,71
2. $Ca_3(PO_4)_2 + 3H_2SO_4 = 3CaSO_4 + 2H_3PO_4$	–73,06	–73,67	–74,2
3. $H_3PO_4 + Ca(OH)_2 = CaHPO_4 \cdot H_2O + H_2O$	–108,52	–108,91	–109,31

(4 %), так как в процессе обжига фосфор остается в неизменной форме и после выщелачивания практически полностью переходит в кек. Это позволяет получить марганцевый концентрат для производства ферромарганца без фосфора. В случае переработки фосфорсодержащих ЖМК безобжиговым способом фосфор остается в растворе, что может привести к переходу части фосфора в марганцевый концентрат и в конечном итоге в сталь. Однако по результатам данного этапа исследований окончательного вывода о применении серно-кислотного выщелачивания делать не следует, поскольку оптимальные условия для отделения фосфора от марганца как на стадии выщелачивания, так и на стадии осаждения марганцевого концентрата пока не определены.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Гальнбек А.А.* Расчеты пирометаллургических процессов и аппаратуры цветной металлургии / А.А.Гальнбек, Л.М.Шалыгин, Ю.Б.Шмонин. Челябинск: Металлургия, 1990.

2. *Глинка Н.Л* Общая химия. М.: Химия, 1965.

3. *Теляков Н.М.* Теория и практика извлечения благородных металлов при комплексной переработке руд с применением сегрегационного и сульфатизирующего обжигов / Санкт-Петербургский горный ин-т. СПб, 2000.

4. *Теляков Н.М.* Разработка теоретических основ и эффективных технологических схем извлечения цветных металлов из окисленных руд, полупродуктов и новых видов минерального сырья: Автореф. … докт. техн. наук / Санкт-Петербургский горный ин-т. СПб, 2002.

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