

СЛАТОНЦЕВ Д.О., к.т.н., ст. викладач
ХАРИТОНОВА О.А., к.ф.-м.н., доцент

Дніпровський державний технічний університет, м. Кам'янське

ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕХНОЛОГІЇ ОДЕРЖАННЯ МАНГАН(IV) ОКСИДУ ІЗ ВТОРИННОЇ СИРОВИНИ

Вступ. Основний обсяг манган(IV) оксиду MnO_2 використовується в металургії при отриманні феромангану і силікомангану, які застосовуються для легування сталі. У процесі виробництва 45% концентрату мангану утворюються техногенні відходи, що містять від 10 до 18% Mn, які не переробляються і складуються, займаючи значні площі. Існуючі технології збагачення марганцевих руд не дозволяють використовувати хвости у виробництві концентрату з низьким вмістом сірки і фосфору. При цьому чисті сполуки мангану затребувані в багатьох галузях промисловості, але їх виробництво вимагає наявності високоякісних концентратів підземного вилуговування. При розробці марганцевих руд хімічне збагачення набагато ефективніше ніж фізичне. Відомий досвід застосування для хімічного збагачення за допомогою азотної кислоти, але цей спосіб вимагає повної утилізації нітрат-іона в виробництві побічної продукції (наприклад, добрив) [1].

Застосування збіднених відходів рудозбагачення як джерело мангану в науковій літературі раніше майже не висвітлювалося. Використання азотної кислоти як дешевої, доступної сировини, дає можливість отримання додаткового продукту – азотного добрива, роблять технологію отримання чистих сполук мангану перспективною.

В останнє десятиліття сильно розширилася сфера використання різних гідрометалургійних процесів для переробки рудної сировини [2]. Застосування гідрометалургійних процесів забезпечує селективне вилучення металів з бідних і важкозбагачуваних руд з порівняно невеликими витратами реагентів і простотою апаратурного оформлення. У загальному обсязі витрат при гідрометалургійній переробці манган-вмісних руд, «вилуговування» з отриманням вільних від домішок продуктивних розчинів, становить основну частку як капітальних, так і експлуатаційних витрат. Саме скорочення витрат на цьому етапі може дати значний економічний ефект.

У залежності від реагенту, який використовується для вилучення мангану з руд, гідрометалургійні методи поділяються на кислотні (сульфатні, нітратні, хлоридні) і лужні (содові і аміачні) [3]. Деякі з цих методів ґрунтуються на відновленні вищих важкорозчинних окислених форм мангану(IV) до двовалентного стану, легкорозчинного як у водних розчинах кислот, так і у концентрованих розчинах амонійних солей.

Сульфатний метод полягає в обробці руди сірчаною або сірчистою кислотами, сірчистим газом, сульфатами двовалентного заліза. Марганець переходить у розчин у вигляді сульфату і дитіонату, які потім, при взаємодії з гідроксидом кальцію, утворюють гідратований оксид мангану, що дає при нагріванні цільові продукти – оксиди мангану. Недоліками сульфатного і дитіонатного методів є: велика витрата кислоти і допоміжних реагентів (SO_2 , CaO); необхідність утилізації великої кількості гіпсу (гідратних осадів); погана фільтрівність $Mn(OH)_2$. Отримані дитіонатним методом оксиди мангану характеризуються чистотою, що задовольняє металургів, але через значну кількість домішок використання їх в хімічній і електрохімічній промисловості обмежено [4].

Нітратний (азотнокислотний) метод полягає в пропусканні через рудну суспензію оксидів азоту. Процес проводять при температурі 400-800 °С за надлишку

діоксиду мангану. В результаті манган і домішки переходять у розчин у вигляді нітратів. Зміною рН (при температурі 700-1050 °С) здійснюється очистка розчину від сполук заліза, алюмінію і фосфору. При термічному розкладанні розчину нітрату мангану (1500-4500 °С і тиску 1-2 атм) отримують β-модифікацію діоксиду мангану, а оксиди азоту повертають у технологічний цикл. До переваг нітратного методу відносяться: відсутність попереднього випалу руди; невелика витрата допоміжних матеріалів, тому що основний реагент (оксиди азоту) повертається в технологічний цикл; висока чистота цільового продукту MnO₂. До недоліків цього методу слід віднести велику енергоємність усіх технологічних операцій, що протікають при підвищених температурах і тиску, посилену корозію технологічного обладнання, великі витрати реагентів [5].

Хлоридний метод заснований на переводі мангану в розчин хлорвмісними реагентами (газоподібним хлором і хлоридною кислотою) [6]. Хлоруванню піддають фракцію розміром частинок 2-4 мм. При температурі 3000 °С хлор взаємодіє з рудою, утворюючи суміш хлоридів мангану і кальцію. При осадженні гідроксиду мангану гідроксидом амонію здійснюється його очищення від домішок кальцію, заліза і алюмінію. Процес можна вести сумішшю HCl і H₂SO₄. Однак він представляється малоперспективним у зв'язку з великою кількістю побічних продуктів, значною витратою реагентів і підвищеними вимогами до технологічного устаткування.

Амонійний метод ґрунтується на здатності манган(II) оксиду розчинятися в концентрованих розчинах амонійних солей з утворенням комплексних сполук. Амонійним способом можна переробляти як оксидні, так і карбонатні руди. Оксидні руди попередньо піддаються відновному випалу при 750-800 °С для переводу вищих оксидів мангану в нижчі, з подальшим вилуговуванням мангану різними амонійними розчинниками, кращим з яких є карбонат амонію. Перевага амонійного методу в порівнянні з кислотними полягає в тому, що амонійні солі є менш агресивними і більш селективними (в розчин переходить лише невелика кількість лужних і лужноземельних металів). Однак, у зв'язку з низькою чистотою цільового продукту і високою вартістю використовуваних реагентів, цей метод є малоперспективним [7].

Вуглекислотний метод може використовуватися для вилучення мангану з бідних карбонатних руд. Метод полягає в обробці водною суспензією манганової руди діоксидом вуглецю під надлишковим тиском [8]. Недоліками цього способу є низька чистота цільового продукту, велика енергоємність процесу, необхідність підвищення тиску до 36 атм, а також значні витрати реагентів.

Таким чином, найбільш раціональним методом вилучення мангану з бідних карбонатних руд слід вважати нітратний, але його успішне промислове впровадження потребує оптимізації технологічних параметрів процесу.

Постановка задачі. З огляду на це, метою даного дослідження було удосконалення промислової технології виробництва MnO₂ високого ступеня чистоти зі збідненої техногенної сировини із використанням нітратної кислоти.

Методика промислового експерименту. Для проведення промислових випробувань використовували манганову руду, хімічний і гранулометричний склад якої наведено в табл. 1 і 2.

Таблиця 1 – Хімічний склад манганової руди

Компонент	MnO	MnO ₂	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	Залишок
Вміст, %	29,9	3,16	17,8	1,7	10,2	2,18	3,43	0,12	0,42	28,1

Таблиця 2 – Гранулометричний склад манганової руди

Фракція	+0,8 мм	+0,63 мм	+0,5 мм	+0,4 мм	+0,315 мм	+0,25 мм	+0,16 мм	-0,16 мм
Вміст, %	78	5,6	2,3	3,3	0,4	3,0	3,2	3,8

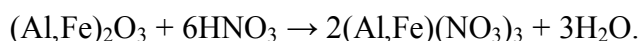
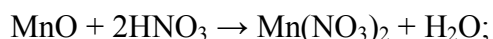
Технологічний процес отримання MnO_2 включає наступні основні стадії:

- подрібнення руди;
- розкладання подрібненої руди азотною кислотою, очищення від важких металів і відділення розчину від рудного шламу;
- очищення від домішок і лужноземельних елементів шляхом обробки $NaOH$;
- перетворення мангану в нерозчинну форму шляхом окислення його киснем повітря;
- відмивання MnO_2 від домішок;
- фільтрування і прожарювання готової продукції.

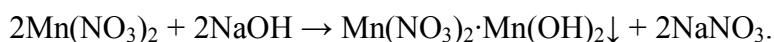
Азотнокислі розчини утилізуються у виробництві натрієвої селітри.

У процесі досліджень визначалися оптимальні параметри процесів подрібнення, вилуговування, виділення важких металів, окислення і відмивання сполук мангану. Досліджувалася можливість переробки техногенних відходів процесу збагачення мангану з вмістом 15-18% Mn .

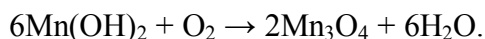
Результати промислового експерименту. Подрібнення руди в кульових млинах виконувалось при $T:P = 1:0,3-0,5$. Пульпа подрібненої руди класу 0,15 мм з $T:P = 1:5$, подається на гідроциклони. Нижній злив гідроциклонів густиною 1750-1850 $г/см^3$ надходить у контактний чан. Згущена пульпа марганцевої руди обробляється 42-47% HNO_3 для очищення від важких металів. Дозування здійснюється рН-метром з розрахунку 10-20 $г/дм^3$ вільної HNO_3 . У результаті утворюються такі сполуки:



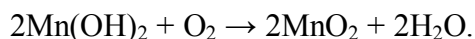
Далі проводиться очищення мангану від важких металів: Fe , Cr , Co , Zn тощо. Для цього пульпа піддається нейтралізації розчином соди або $NaOH$ з концентрацією 180-210 $г/дм^3$. У результаті цієї обробки важкі метали випадають в осад у вигляді основних карбонатів типу $Na_3(OH)CO_3$ і гідроксидів $Me(OH)_3$. При цьому підтримується $pH = 6,0-6,5$, при необхідності можливий підігрів до температури 40-70 $^{\circ}C$. Для збільшення швидкості відстоювання пульпи в апарат подається 0,05% розчин ПАА з розрахунку 150-200 г на 1 т пульпи. Шлам, що містить 2-5% мангану у вигляді гідратованого оксиду з гідратами важких елементів, розводиться дамбовою водою і відкачуються на хвостосховище. Операція осадження нітрату мангану і його очищення від лужноземельних елементів (K , Na , Ca) проводиться шляхом подачі розчину луку з концентрацією 200 $г/дм^3$. У результаті відбувається перетворення:



Лужноземельні елементи залишаються в розчині. Верхній злив відстійника з вмістом мангану до 2 $г/дм^3$ піддається окисленню в колоні з розподільною насадкою. Суспензія подається в нижню частину колони. Потім злив і фільтрат об'єднуються і піддаються лужному очищенню. Поділ пульпи проводився в згущувачах, у результаті чого верхній злив, що містить $NaNO_3$, прямує на виробництво натрієвої селітри. Перевод мангану в нерозчинну форму шляхом окислення $Mn^{2+} \rightarrow Mn^{4+}$ киснем повітря проводиться при $pH = 8,0-8,5$. Окислення гідроксиду мангану відбувається за рівнянням



Подальше окислення мангану проходить досить повільно за рівнянням:



Для прискорення окислення мангану, пульпа вдруге піддається обробці киснем повітря, при цьому знижується pH . Для підтримання $pH = 8,2-8,5$ додається розчин

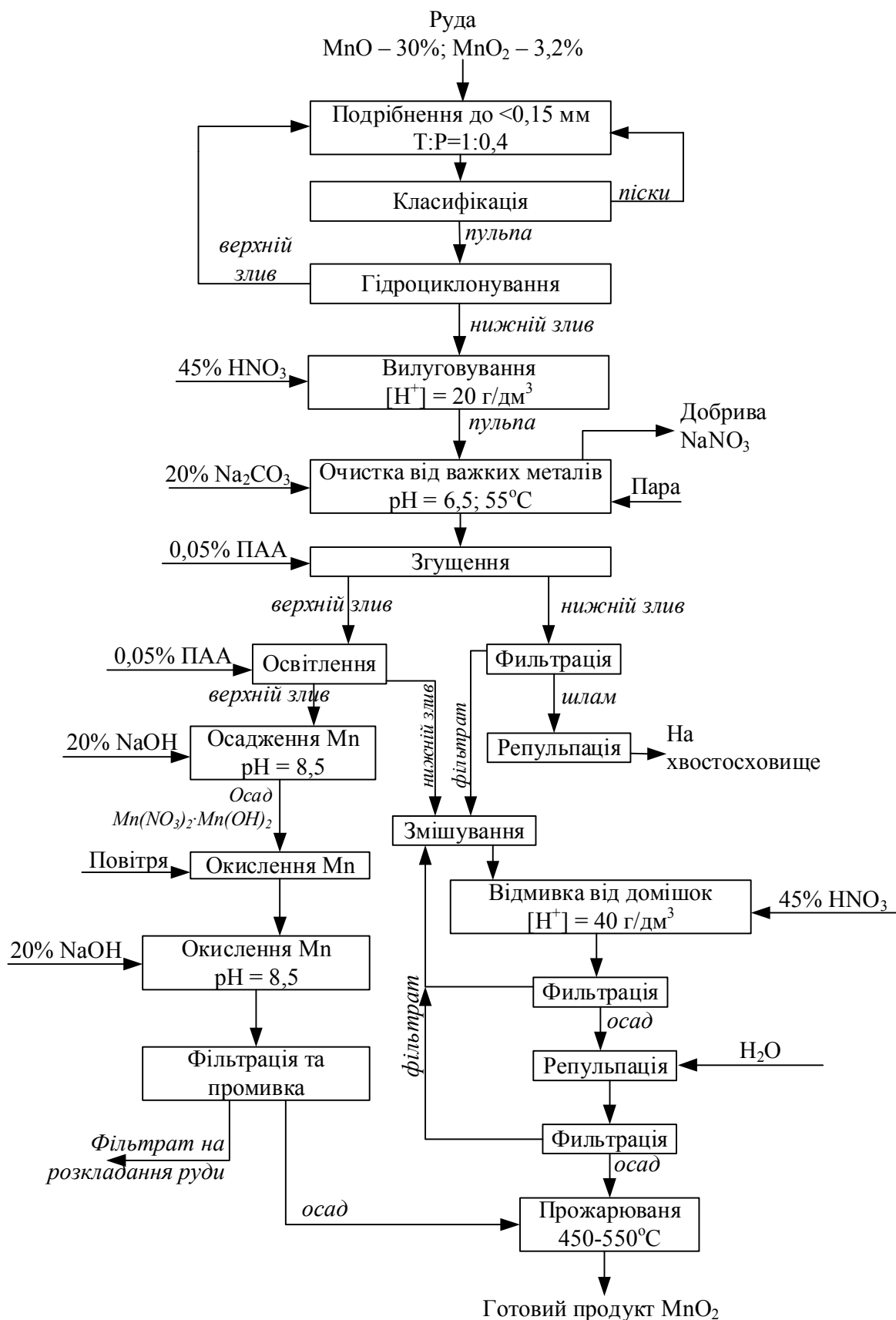


Рисунок 1 – Принципова технологічна схема переробки збідненої манганової руди

NaOH з концентрацією 200 г/дм³. Відмивання MnO₂ від домішок проводиться водопрочною водою, підкисленою до рН = 1,0-2,0. MnO₂ надходить в бункера, звідки шнековими живильниками подається на прожарювання в печі при 450-550 °С. Після охолодження якість продукту MnO₂ відповідає технічним умовам (табл.3).

Таблиця 3 – Хімічний склад готового продукту

Компонент	Вміст, % мас.
MnO ₂	99
Mn загальний	62,6
SiO ₂	0,2
S	0,02
P	<0,005
Σ(K,Mg,Na,Ca)	<0,25
Вологість	3

У ході промислових випробувань було визначено оптимальну апаратурно-технологічну схему переробки збідненої марганцевої руди (рис.1).

Таким чином, були визначені оптимальні технологічні параметри, натомість трудомістка стадія фільтрації була виключена з технологічної схеми, а ступінь вилучення маргану зріс до 90%. Технологічний модуль переробляв до 5000 т/рік марганцевої руди з отриманням 1500 т товарного MnO₂.

Висновки. В процесі промислових випробувань технології переробки збідненої марганцевої сировини була відпрацьована комплексна схема вилучення маргану і глибокого очищення його від домішок методами хімічного осадження. Для розділення твердої і рідкої фаз вперше були випробувані колонні апарати, які успішно замінили дискові вакуум-фільтри. Застосування нітратної кислоти в якості вилуговуючого агента дозволило отримати азотнокислий розчин для виробництва натрієвої селітри. Якість MnO₂ відповідало ТУ на ферити і герметики.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шуваев С.П., Коркодола Ю.И., Куцевол Л.Л., Гасик М.И., Жаданос А.В. Комплексный анализ влияния производственной деятельности ПАО «ОГОК» на окружающую среду и разработка мероприятий по обеспечению экологической безопасности и устойчивого развития предприятия. Часть 1. Характеристики производственных мощностей по добыче марганцевой руды и технологической схемы ее обогащения. *Экология и промышленность*. 2017. № 1. С. 13-20.
2. Пурцуладзе Х.Г. Химическое обогащение некондиционного марганецсодержащего сырья. М.: Наука, 1983. 342 с.
3. Жуков Д.Ю., Аверина Ю.М. Обзор технологии переработки бедного труднообогатимого марганцевого сырья. *Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр.* Том XXXII. 2018. С. 39.
4. Аллабергенов Р.Д. Фундаментальная и прикладная гидрометаллургия. Т.: ГП «Научно-исследовательский институт минеральных ресурсов», 2012. 276 с.
5. Zhang W., Cheng C.Y. (2007). Manganese metallurgy review. Part I: Leaching of ores/secondary materials and recovery of electrolytic/chemical manganese dioxide. *Hydrometallurgy*. No. 89 (3-4). P. 137-159.
5. Zhang W., Cheng C.Y. (2007). Manganese metallurgy review. Part II: Manganese separation and recovery from solution. *Hydrometallurgy*. No. 89 (3-4). P. 160-177.
6. Черняк А.С. Химическое обогащение руд. М.: Недра, 1965. 368 с.
7. Гасин М.И. Марганец. М.: Metallurgia, 1992. 376 с.

Надійшла до редколегії 02.12.2020.