

ИЗВЛЕЧЕНИЕ МАРГАНЦА ИЗ МАРГАНЕЦСОДЕРЖАЩЕГО ШЛАКА РАСТВОРАМИ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

О.М. Исакова¹

Данная работа посвящена определению оптимальных условий извлечение марганца из марганецсодержащего шлака растворами серной кислоты и установлено, что ведением в реакционную смесь в различные количества сульфита натрия и щавелевой кислоты можно увеличить количество извлекаемого марганца из шлака марганцевой руды. При добавлении в серную кислоту сульфита натрия от 1,8 до 4,3% степень извлечения марганца возрастает от 54,1 до 69,9.

Ключевые слова: Шлак-отход, металлургия, капролактамы, серная кислота, экстракционная фосфорная кислота, сульфит натрия, щавелевая кислота, марганец.

Все элементы, участвующие в минеральном питании растений, принято классифицировать в зависимости от их содержания в растениях и в почве. Обычно их разделяют на макроэлементы и микроэлементы. По этой классификации, элементы, содержание которых в перерасчете на сухое вещество составляет от сотых долей процента до нескольких десятков процентов, являются макроэлементами. Те элементы, содержание которых не превышает тысячных долей процента, относят к микроэлементам.

Если придерживаться уточненной классификации, то к макроэлементам относятся азот, фосфор и калий, к мезоэлементам – сера, кальций, магний, к микроэлементам – бор, молибден, цинк, медь, кобальт, марганец, барий, кремний, хлор, натрий, титан, серебро, ванадий, железо, никель, селен, литий, йод, алюминий.

Микроэлементы распространены в земной коре в концентрациях, не превышающих 0,1 %, а в живом веществе они обнаруживаются в количестве 10^{-3} – 10^{-12} %. К группе микроэлементов относят металлы, неметаллы, галогены. Единственная их общая черта – низкое содержание в плодах растений и живых тканях.

Из перечисленных микроэлементов марганец (Mn) обладает немаловажную роль в развитие роста и развитие растений, марганец владеет способностью скапливаться в листьях и точках роста с наибольшей физиологической активностью. Марганец принимает непосредственное участие в жизнедеятельности всех видов растений.

В отсутствии марганца хлорофилл быстро разрушается на свету.

Основным источником марганца для производства удобрений выступают оксидные марганцевые руды осадочного происхождения. Марганцевые руды разделяют в зависимости от содержания в них основного вещества и железа на три класса: марганцевые - содержат более 40% марганца и менее 10% железа; железомарганцевые - 5-40% марганца и 10-35% железа; марганцовистые железные - не более 5% марганца. Для производства удобрений используют карбонатные марганцевые руды или отходы промышленности, прошедшие стадию восстановительного обжига и содержащие марганец в форме MnO [1].

¹Исакова Ойгул Мадаминжановна – докторант 2 го курса Наманганского инженерно-технологического института, Узбекистан.

Накапливание промышленных отходов в отвалах около рудников и предприятий создает угрозу загрязнения окружающей местности не только токсичными для флоры и фауны элементами, но и полезными для растений, находящимися в избыточных количествах. Использование таких отходов в разумных дозах в качестве источников сырья и удобрений на сельскохозяйственных угодьях позволит не только сберечь природу, но и получить дополнительную сельскохозяйственную продукцию.

Многочисленными авторами изучены возможности использования промышленных отходов в производстве микроэлементсодержащих удобрений.

В решении экологических вопросов и проблемы дефицита минерального сырья перспективным является вовлечение в разработку отходов цветной металлургии, в частности отвальных марганцевых шлаков.

Попутные полезные компоненты, вредные примеси и шлакообразующие компоненты, как правило, определяются по групповым пробам. Порядок объединения рядовых проб в групповые, их размещение и общее количество должны обеспечивать равномерное опробование основных разновидностей руд на попутные компоненты, вредные примеси и шлакообразующие компоненты и выяснение закономерностей изменения их содержаний по простиранию и падению рудных тел.

Марганцевые руды известных на территории Узбекистана месторождений, относятся к бедным рудам, вопрос промышленного использования которых целиком зависит от возможности их обогащения доступными современной обогащательной техникой приемами. Исходя из физических свойств и химического состава из этих руд с содержанием марганца 22,4% (после обогащения) может быть получен концентрат с содержанием 39,9%.

Сернокислотное выщелачивание является головной операцией большинства схем гидрометаллургической переработки марганецсодержащего сырья. В качестве восстановителя применяют пероксид водорода, металлическое железо, пиритный концентрат, сернистый газ, сульфит-бисульфитные растворы. Определяющими факторами процесса выщелачивания являются: температура, продолжительность процесса, количество добавляемого пирита, концентрация серной кислоты [2].

В настоящее время предложен ряд способов, отличающихся как по химизму процесса, так и по его аппаратурному оформлению. 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 [3-4].

Существует способ извлечения марганца которая относятся к области гидрометаллургии, в частности к способам извлечения марганца из марганецсодержащих материалов, содержащих карбонаты и оксиды марганца (Mn^{2+} и Mn^{3+}). Способ переработки марганцевых оксидных материалов, содержащих развалентные оксиды марганца, включает выщелачивание измельченного сырья водным раствором серной кислоты в присутствии сульфата двухвалентного железа, фильтрацию, осаждение железа с последующим выделением марганца из продукционного раствора. При этом выщелачивание осуществляют с добавлением восстановителя в виде железа металлического или сульфата железа (Fe^{2+}) при температуре 60-95°C, продолжительности 60-300 мин. Выщелачивание ведут при начальной концентрации H_2SO_4 в выщелачивающем растворе до 100 г/дм³ и конечной кислотности в продукционном растворе по водородному показателю $pH < 2$. Техническим результатом является повышение извлечения марганца в раствор из перерабатываемого сырья за счет разработки режимов гидрометаллургической переработки [5].

Разработаны различные способы выщелачивания марганца и его солей из руд: выщелачивание серной кислотой в присутствии восстановителей сульфата натрия в смеси с соотношением $Na_2SO_3 : H_2SO_4$ 1.1-1.38:1 [6], в токе сернистого ангидрида либо смесью серной и сернистой кислот или сернистой кислотой [7-

9], металлического железа [10] или раствор содержащий сульфит-ион [11]. Известен способ извлечения марганца из окисной марганцевой руды, заключающийся в обжиге с гидросульфатом натрия и последующим выщелачиванием водой [12].

Предложен метод получения солей марганца из карбонатной марганцевой руды Улу - Телякского месторождения с последующим электролизом. В этой связи разработан метод обогащения марганцевой руды с предварительным прокаливанием ее с гидросульфатом натрия и последующего выщелачивания водой солей марганца [13].

В отличие от кондиционных солей марганца, применяемых в настоящее время, промышленные отходы марганца содержат его в воднонерастворимой форме. С целью их использования изучено введение их в процесс на начальной стадии производства суперфосфата - растворение в исходной серной кислоте (в отличие от солей марганца, вводимых преимущественно на стадии гранулирования продукта) [14].

В работе [15] проведены исследования по отработке технологии получения и исследованию свойств марганезированного суперфосфата с использованием в качестве источника марганца марганецсодержащих отходов шлама Ру-ставского химического завода и шлака производства металлического марганца. Предложено для получения водорастворимой формы марганцевых соединений на первой стадии процесса проводить выщелачивание серной кислотой концентрацией 14-18 % H_2SO_4 . При 60°C и 80°C и норме кислоты 80 и 110 (в расчете на марганец и силикат кальция) степень перехода марганца в раствор составляет 85-87%, а концентрация марганца в растворе при этом равна 1,8%. В то же время при взаимодействии смеси шлама и апатита с серной кислотой степень выщелачивания марганца составляет 70-74%. Показано, что наиболее рациональным методом получения марганезированного суперфосфата является предварительная 26 подготовка марганцевого шлама путем его обработки серной кислотой и последующего введения полученного раствора в процесс получения суперфосфата. Содержание водорастворимых соединений марганца в готовом продукте при этом составляет 1,36-2,05% и степень выщелачивания марганца превышает 98%, степень разложения апатита в готовом продукте составляет 95% [15].

Учеными Института химических наук им.А.Б. Бектурова предложен способ получения марганецсодержащего фосфорного удобрения [16], отличающийся от известных использованием в качестве источника марганца марганецсодержащего шлама металлургического предприятия. Способ заключается в разложении смеси фосфатного сырья и марганецсодержащего 27 шлама в течение 90 минут 68%-ной серной кислотой в соотношении фосфатное сырье: шлам: H_2SO_4 равном 1 : (0,20-0,25) : (0,65-0,75) при 95°C с дальнейшей сушкой и грануляцией готового продукта. Это позволяет повысить сумму питательных компонентов ($P_{2O_{5цитр}}$, $Mn_{общ}$, $Mn_{водн}$) и снизить слеживаемость готового продукта (влаги и $P_{2O_{5своб}}$) в результате высокой степени разложения сырьевой смеси. Кроме того, сумма питательных компонентов повышается и за счет содержания в готовом продукте калия, входящего в состав марганецсодержащего шлама [16].

Представляемая работа посвящена выявлению возможности использования фосфат шлака-отхода металлургического производства капролактама, содержащего 45- 52% CaO , 6-11% P_2O_5 , 5,3-5,8% MnO_2 для производства марганезированных удобрений, проведены исследования по извлечению марганца из шлака растворами серной кислоты в зависимости от Т:Ж, температуры, концентрации серной кислоты и продолжительности процесса.

Влияние концентрации серной кислоты на извлечение марганца изучали при Т:Ж=1:10, продолжительности перемешивания 30 минут и температуре 80-85°C. С повышением концентрации кислот от 5 до 15% степень перехода марганца в раствор возрастает. При концентрации 5% извлечение составляет 8,5%, тогда как при 10 и 15% оно повышается до 10,1 и 10,5%. Дальнейшее повышение концентрации серной кислоты до 20, 30, 66, 75 и 93% снижает степень перехода марганца от 10,5% до 8,7, 4,5, 3,9, 3,6 и 1,4% (табл.1., рис.1.).

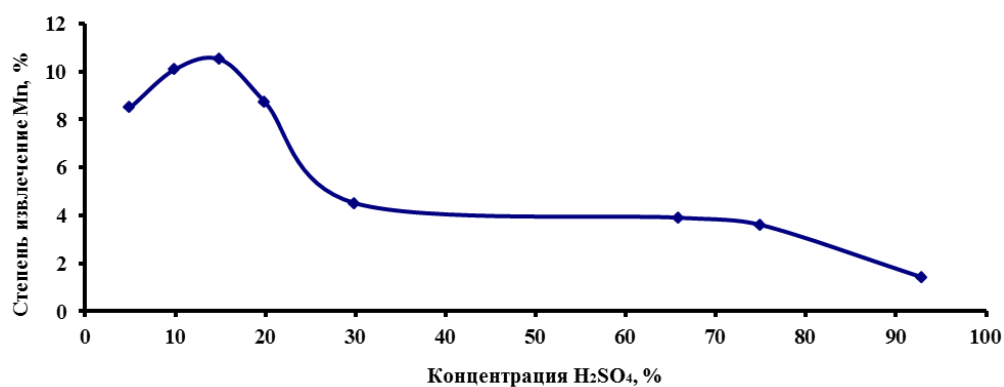


Рис. 1. Влияние концентрации серной кислоты на степень извлечение марганца из шлама

Влияние температуры на извлечение марганца 15% серной кислоты изучали при Т:Ж=1:10, продолжительность 30 мин. С увеличением температуры от 20 до 85°C извлечение возрастает от 5,8 до 10,5%(табл.1., рис.2.).

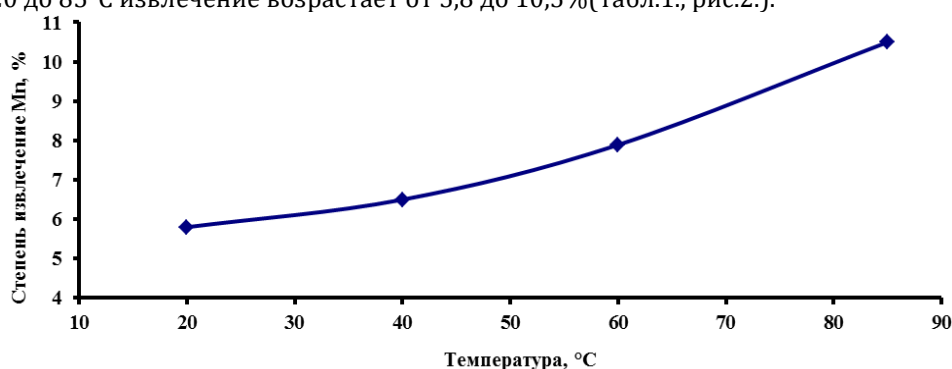


Рис. 2. Влияние температуры на извлечение марганца из шлама растворами серной кислоты

Для повышения извлечения марганца в растворы серной и экстракционной фосфорной кислот предложили использовать сульфит натрия и щавелевую кислоту.

Таблица 1

Извлечение марганца из шлама растворами серной кислоты при 85°C, продолжительности процесса 30 мин

при 85 °С, продолжительности процесса 30 мин			
№№ п/п	Факторы	Извлечение Mn,%	Условия проведения опыта
Влияние концентрации серной кислоты			
1.	5	8,5	Т:Ж=1:10
2.	10	10,1	
3.	15	10,5	
4.	20	8,7	
5.	30	4,5	
6.	66	3,9	
7.	75	3,6	
8.	93	1,4	
Влияние температуры, °С			
9.	20	5,8	Концентрация кислоты 15% Т:Ж=1:10
10.	40	6,5	
11.	60	7,89	
12.	85	10,5	

Влияние концентрации сульфита натрия			
13.	-	10,5	Концентрация кислоты 15% Т:Ж=1:10
14.	1,8	54,1	
15.	2,6	63,5	
16.	4,3	69,9	
17.	-	1,4	Концентрация кислоты 93% Т:Ж=1:10
18.	1,8	6,76	
19.	2,6	7,73	
20.	4,3	8,3	

При этом исходили из того, что щавелевая кислота (E_0 системы $MnO_2 + 2H_2C_2O_4 - 0,49B$) будет восстанавливать двуокись марганца (E_0 системы $MnO_2 + 2H^+ / Mn^{2+} + 2H_2O + 1,23B$) по реакции:

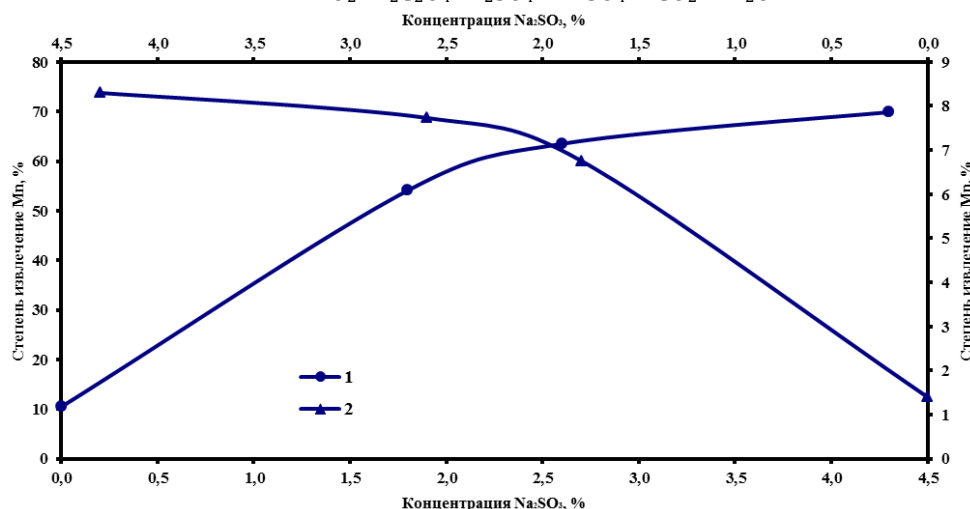
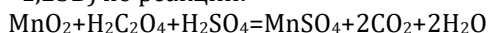


Рис. 3. Влияние концентрации сульфита натрия на извлечение марганца из шлама растворами серной кислоты при 85°C, продолжительности процесса 30 мин.: 1- концентрация кислоты 15% Т:Ж=1:10; 2- концентрация кислоты 93% Т:Ж=1:10

Изучено также влияние концентрации сульфита натрия на извлечение марганца из шлама растворами 15% серной кислоты при Т:Ж=1:10, продолжительности 30 мин., температуре 80-85°C. С повышением концентрации сульфита натрия от 1,8 до 4,3% степень извлечения марганца возрастает от 10,5 до 69,9% (табл.1. рис.3.) [17].

Таким образом, в реакционную смесь введением различные количества сульфита натрия и щавелевой кислоты можно увеличить количество извлекаемого марганца в серную кислоту из шлама марганцевой руды. При добавлении сульфита натрия от 1,8 до 4,3% степень извлечения марганца возрастает от 54,1 до 69,9%. Оптимальными условиями сернокислотного выщелачивания марганца из шлама являются: концентрация кислоты 15%, время 30 мин температура 80-85°C, концентрация восстановителя не ниже 4,3%.

Список литературы:

1. Каталог статей. [himsnab-spb.ru/articles/fertilizer /ammophosphate_mineral_fertilizer_with_trace_elements_catalysts_of_biochemical_processes/].
2. С. М. Исабаев, Х. М. Кузгибекова, Е. В. Жинова, И. М. Жилина, А. Т. Жамухаметова. Гидрометаллургическая переработка некондиционного марганецсодержащего сырья с получением высококачественных продуктов. Комплексное использование минерального сырья. № 4. 2018. С.166-171

3. Белоглазов И.Н., Зырянова О.В., Салтыкова С.Н.. Переработка марганецсодержащего сырья с получением высококачественного продукта // Записки Горного института, № 202, 2013, с. 273-277.
4. Токаева З.М. О сернокислотном выщелачивании окисленных марганцевых руд // Горный журнал. – 2000. – № 11-12. – С. 92-94
5. Патент РФ № 2484161 Способ извлечения марганца из марганецсодержащего сырья// Борноволоков А.С. (US). Опубликовано 10.06.2013 Бюл. № 16
6. Способ переработки марганцевых руд: а.с. / Агланидзе Р.И., Хринькова Л.К. СССР № 1054437, опубл. 15.11.83. Бюл. № 42.
7. Патент ЯИ № 2039109 / Способ извлечения марганца из руд и концентратов / Щелкин А. А., Баранов В. М., Бубнов В. К., Яхно Я. И. РФ. Заявл. 09.10.1991 опубл. 09.07.1995.
8. Способ переработки марганцевых руд: а.с. / Чачанидзе И. П., Пурцеладзе Х. Г., Богоявленский Е. И., Сванидзе М. И., Раквиашвили И. В. СССР № 350850, опубл. 13.09.72.
9. Патент ЯИ № 2095454 / Способ извлечения марганца из руд / Жагин Б.П. Заявл. 26.08.1996 опубл. 10.11.1997.
10. Патент ЯИ № 2054494 / Способ переработки марганцевого сырья / Птицын А. Н., Герасименко А. Н., Галкова Л. И. Заявл. 25.11.1992 опубл. 20.02.1996.
11. Патент ЯИ № 2223340 / Способ переработки марганецсодержащего сырья / Носенков А. Н., Трунев С. В., Дмитревский Б. А., Треущенко Н. Н. Заявл. 06.02.2002 опубл. 10.02.2004.
12. Патент ЯИ № 2441086 / Способ переработки марганцевых руд / Мустафин А. Г., Левашова В. И., Майстренко В. Н., Морева О. В., Шаповалова Е. В., Шарипов Т. В. Заявл. 23.12.2010 опубл. 27.01.2012. Бюл. №3.
13. Казакова Е.В., Левашова В.И., Майстренко В.Н. Извлечение марганца из марганцевой руды Улу-Телякского месторождения путем сульфатизации // Вестник Башкирск. ун-та. 2014. №1.
14. Агаев Нарча Бахман оглы. Разработка технологии модифицированного суперфосфата с применением промышленных отходов, содержащих соединения микроэлементов. Автореф. канд. дис. Москва, 1984.- 24 с.
15. Агаев Нарча Бахман-оглы. Разработка технологии модифицированного суперфосфата с применением промышленных отходов, содержащих 53 соединения микроэлементов. Диссертация на соискание степени канд.техн. наук. – Москва, 1984.- 137 с.
16. Патент РК №29737. Способ получения марганецсодержащего фосфорного удобрения/ Джусипбеков У.Ж., Чернякова Р.М., Бержанов Д.С. – 2015. – Бюл. №4.
17. Исакова О.М., Тураев З., Усманов И.И., Дедабоева М.Н., Абдилалимов О., Абдуллаева Ш.В. Извлечение марганца из фосфат шлака растворами серной кислоты. // Научный вестник СамГУ [Илмий ахборотнома]. – Электронный выпуск материалов Международной конференции SOL-GEL 2020. – С. 108-109.

© О.М. Исакова, 2022.

EXTRACTION OF MANGANESE FROM MANGANESE-CONTAINING SLAG WITH SULFURIC ACID SOLUTIONS

O.M. Isakova

Abstract. The presented work is devoted to the establishment, by introducing into the reaction mixture in various amounts of sodium sulfite and oxalic acid, it is possible to increase the amount of recovered manganese from the manganese ore slag. When sodium sulfite is added to sulfuric acid from 1.8 to 4.3%, the degree of manganese extraction increases from 54.1 to 69.9.

Key words: Waste slag, metallurgy, caprolactam, sulfuric acid, extraction phosphoric acid, sodium sulfite, oxalic acid, manganese.

© O.M. Isakova, 2022.