

Получение высококачественных концентратов методом гидрометаллургического обогащения марганцевых руд*

Нохрина О.И., Рожихина И.Д., Голодова М.А.

Сибирский государственный индустриальный университет

г. Новокузнецк, Российская Федерация

golodova_ma@mail.ru

Аннотация. В настоящее время одной из проблем российской металлургии является отсутствие ресурсной независимости в обеспечении марганцевыми ферросплавами. Это связано с низким уровнем развития марганцевой рудной базы и отсутствием современных предприятий по добыче и подготовке марганцевого сырья для его использования в сталеплавильном производстве, высокой рыночной стоимостью марганцевых концентратов и ферросплавов. Решение марганцевой проблемы в России может быть найдено лишь при условии комплексного подхода к ней, когда технически и экономически обоснованы все звенья одной цепочки – разведка месторождений, добыча и обогащение марганцевых руд, последующая их переработка и потребление. Задачей настоящих исследований является развитие научных и технологических основ процессов обогащения с целью получения высококачественных концентратов марганца, железа и цветных металлов. В статье приведены результаты исследования процесса выщелачивания полиметаллических марганецсодержащих и железомарганцевых руд растворами хлоридов кальция и железа. Методами термодинамического моделирования и экспериментальных исследований определены оптимальные технологические параметры выщелачивания, при которых практически полностью в раствор переходят марганец, никель, кобальт при автоклавном процессе обогащения полиметаллических марганецсодержащих руд, железо и марганец при обогащении железомарганцевых руд. В результате осаждения этих элементов получают марганцевый концентрат, железосодержащий концентрат и концентрат цветных металлов. Все продукты переработки пригодны к использованию. Научная новизна результатов исследований заключается в научном обосновании технологии обогащения полиметаллических марганецсодержащих и железомарганцевых руд месторождений Кемеровской области с целью извлечения марганца, цветных металлов и железа.

Ключевые слова: железомарганцевые руды, полиметаллические марганцевые руды, обогащение, технологическая схема, термодинамические исследования.

ВВЕДЕНИЕ

Проблема обеспечения марганцевыми ферросплавами характерна сегодня для всех металлургических заводов и комбинатов России. Она определяется низким уровнем развития марганцевой рудной базы и отсутствием современных предприятий по добыче и подготовке марганцевого

сырья для его использования в сталеплавильном производстве, высокой рыночной стоимостью марганцевых концентратов и ферросплавов. Для обеспечения ресурсной независимости российской металлургии в обеспечении марганцевыми ферросплавами необходимо проводить работы по созданию отечественной марганцеворудной базы. Следует констатировать, что добыча марганцевых руд на территории России в масштабах, промышленно значимых для ферросплавной промышленности, в настоящее время не ведется, хотя Россия, особенно Кемеровская область, обладает достаточными запасами марганцевых руд, позволяющими при их освоении обеспечить металлургию отечественными ферросплавами.

В России имеются значительные балансовые запасы марганцевых руд (более 290 млн. т), но марганцевые руды большинства отечественных месторождений отличаются невысоким качеством: при низком содержании марганца (18-33 %) и высоком удельном содержании фосфора (отношение $P/Mn > 0,006$) они имеют повышенное содержание железа и кремнезема и относятся к труднообогатимым. Основные запасы марганцевых руд сосредоточены на территории Кемеровской области (Кузбасса). Качество марганцевых руд месторождений Кузбасса не позволяет получать стандартные марганцевые сплавы.

В последние годы были выявлены проявления качественных марганцевых руд в пределах Алтае-Саянской металлогенической провинции участок Сугул; Селезеньское месторождение и участок Чумай в Кемеровской области, расположенные в Таштагольском и Тисульском районах, соответственно. При этом марганцевые руды месторождений Сугул и Чумай следует отнести к полиметаллическим рудам. Железомарганцевые руды Кемеровской области - Кузбасса Дурновского и Кайгадатского месторождений, сажистые и руды с брекчиевой текстурой месторождения Селезень, имеют высокое содержание диоксида кремния - 42-62%, достаточно высокое для марганцевых руд содержание железа, содержание марганца не превышает 20%. Марганец и железо в железомарганцевых рудах представлены в виде сложных соединений: $(Mn,Fe)_2O_3$ – биксбиита, который является основной фазой и $(Mn,Fe)_2O_4$ – яacobсита.

* Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Субъекта РФ (Кемеровская область – Кузбасс) в рамках научного проекта № 20-48-420001/20.

Статья публикуется по рекомендации программного комитета Всероссийской научно-технической конференции "Пром-Инжиниринг", <https://icie-rus.org>

Решение марганцевой проблемы в России может быть найдено лишь при условии комплексного подхода к ней, когда технически и экономически обоснованы все звенья одной цепочки – разведка месторождений, добыча и обогащение марганцевых руд, последующая их переработка и потребление. Задачей настоящих исследований является развитие научных и технологических основ процессов обогащения с целью получения высококачественных концентратов марганца, железа и цветных металлов.

АКТУАЛЬНОСТЬ ПРОБЛЕМЫ

Повышенный интерес к поискам новых химических и гидрометаллургических методов обогащения бедных руд и шламов в последние десятилетия отмечается как в России, так и за рубежом в связи с решением проблемы ресурсосбережения [1-14]. Наиболее изучены способы дитионатный [1], содовый [1], кальций – хлоридный [2], а также азотно-кислотный, сульфитный, сернокислотный, сульфатизирующего обжига, хлорный и другие, которые не вышли из стадии лабораторных исследований [3-14]. Большое число разработанных химических методов обогащения руд связано с разнообразием как видов руд, так и форм содержания в них примесей, поскольку каждый минерал марганца по-своему взаимодействует с тем или иным химическим реагентом. В связи с этим развитие научных и технологических основ получения высококачественных концентратов и сплавов из марганцевых руд месторождений Кемеровской области является актуальной задачей.

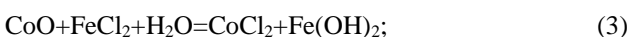
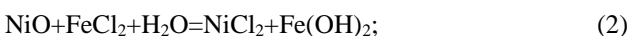
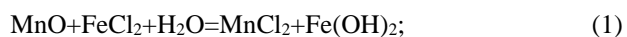
Научная новизна результатов исследований заключается в научном обосновании технологии обогащения полиметаллических марганецсодержащих и железомарганцевых руд месторождений Кемеровской области с целью извлечения марганца, цветных металлов и железа.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для изучения возможности гидрометаллургического обогащения железомарганцевых руд были исследованы руды Кайгадатского месторождения, сажистые руды и руды с брекчиевой текстурой месторождения Селезень, а также руды участка Сугул, относящиеся к полиметаллическим марганецсодержащим рудам. Химический и фазовый составы марганцевых руд приведены в табл. 1.

Перед проведением лабораторных исследований по комплексному обогащению марганцевых руд были проведены термодинамические исследования процессов выщелачивания металлов с использованием программного комплекса «Терра» [15].

Были рассмотрены следующие элементарные термодинамические системы: $MnO+FeCl_2+H_2O$, $NiO+FeCl_2+H_2O$, $CoO+FeCl_2+H_2O$, процессы в которых следующими реакциями:



Также была проведена термодинамическая оценка протекания реакции

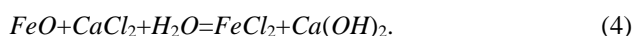


Таблица 1

Химический анализ марганцевых руд

Участок/месторождение	Химический состав, масс.%, %									
	MnO	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	P	Ni	Co	Cu
Сугул	26,3 ₃	50,0 ₆	0,91	0,88	6,65	2,89	0,05	0,5	3,0	0,7
Селезень (сажистая)	18,37	62,0	1,94	1,83	4,86	7,32	0,104	-	-	-
Селезень (с брекчиевой текстурой)	14,76	59,31	1,48	1,30	7,51	12,68	0,101	-	-	-
Кайгадатское	11,2	49,2	1,35	1,62	3,2	26,7	0,11	-	-	-

Состав систем формировался в молях компонентов, количество каждого компонента задано 1 молем для всех систем. Расчеты проводились при давлении 0,1 МПа в диапазоне температур 273-673 °К.

Результаты расчетов изменения энергии Гиббса для реакций (1-3) в зависимости от температуры представлены на рис. 1.

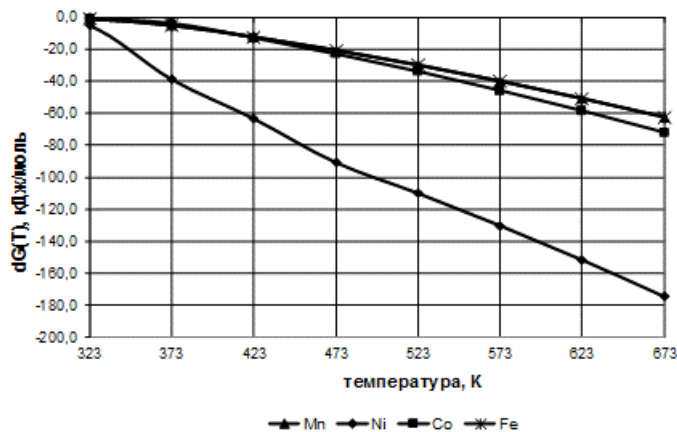


Рис. 1. Зависимости изменения изобарно-изотермического потенциала от температуры для реакций (1-3)

Из рис. 1 следует, что для всех трех реакций в заданном температурном интервале изменение изобарно-изотермического потенциала отрицательно, и реакции протекают в прямом направлении.

Результаты теоретического анализа процессов выщелачивания марганца и примесей цветных металлов по реакциям (1-3) из руд месторождения Сугул (табл. 2) показали, что при использовании в качестве растворителя хлорида железа эти элементы переходят в раствор практически полностью, а железо выпадает в осадок в виде гидроксида. Это позволит не использовать дополнительных операций для очистки раствора. Процесс протекает при температурах, превышающих 423 °К. При обогащении железомарганцевых руд наряду с марганцем целесообразно извлекать железо. Результаты теоретического исследования процесса

выщелачивания железа с использованием раствора $CaCl_2$ показали, что реализация процесса в заданном интервале температур невозможна.

Таблица 2

Равновесный состав смеси при температуре 423К

№ смеси	Состав смеси	Содержание соединений, кг/кг смеси			
		MnCl ₂	NiCl ₂	CoCl ₂	Fe(OH) ₂
1	MnO+FeCl ₂ +H ₂ O	0,58	-	-	0,41
2	NiO+FeCl ₂ +H ₂ O	-	0,45	-	0,35
3	CoO+FeCl ₂ +H ₂ O	-	0,06	0,6	0,34

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Лабораторные исследования по изучению выщелачивания оксидов марганца, железа, никеля и кобальта проводили на многокамерной автоклавной установке МКА-4-75. В установке одновременно помещаются 4 автоклава объемом 75 см³ каждый. Для перемешивания раствора при выщелачивании автоклавы закрепляли в металлической рамке, которая вращалась в муфельной печи со скоростью 8 об/ мин.

В качестве растворителя использовали насыщенный раствор хлорида кальция. Для приготовления раствора использовали $CaCl_2$ с содержанием около 96,6 % $CaCl_2$. Раствор $FeCl_2$ готовили растворением мягкого железа в соляной кислоте. Древесный уголь использовали марки А.

Методика эксперимента была следующая: навеску растворяемого материала загружали в автоклав, после чего заливали растворитель при соотношении Т:Ж = 1:(3-4), автоклавы закрывали, закрепляли во вращающейся рамке, после чего температуру в камере поднимали до заданной величины. Продолжительность выдержки отсчитывали с момента достижения заданной температуры.

После окончания опыта автоклавы извлекали из камеры и охлаждали до температуры примерно 80-90 °С, раствор отфильтровывали, остаток промывали, сушили при 105 °С и анализировали, извлечение марганца, железа, никеля и кобальта оценивали по содержанию этих элементов и весу хвостов.

Результаты автоклавного выщелачивания четырех проб руды участка Сугул при использовании в качестве растворителя хлорида железа приведены в табл. 3.

Результаты экспериментов подтвердили результаты теоретических исследований и показали, что при использовании в качестве растворителя раствора хлорида железа наряду с марганцем извлекаются в раствор никель и кобальт.

Авторами [2] теоретически и экспериментально было показано, что введение в шихту при выщелачивании восстановителя (древесный уголь) заметно улучшает условия растворения оксидов и гидроксидов марганца, особенно MnO, в хлористом кальции. Поэтому при выщелачивании железомарганцевых руд для выщелачивания марганца и железа вводили в шихту древесный уголь. Результаты экспериментов показали, что при введении в шихту для выщелачивания древесного угля в количестве 1-1,5 % позволяет извлекать на 85-90 % железо и только на 43-46 % марганец (1 стадия). Для повышения эффективности выщелачивания

марганца осадок после выщелачивания руды растворами хлорида кальция с добавками древесного угля подвергали выщелачиванию раствором хлорида кальция с добавками 2,6 % хлорида железа $FeCl_2$ (2 стадия). В табл. 4 приведены результаты выщелачивания железомарганцевых руд с высоким содержанием силикатов. Как показали результаты исследований, $FeCl_2$ не только повышает полноту протекания процесса, но и ускоряет растворение марганца из оксидов и силикатов.

Таблица 3

Показатели извлечения марганца, кобальта, никеля и меди

№ пробы	Содержание в осадке, %					Извлечение по анализу осадка, %			
	Mn	MnO ₂	Co	Ni	Cu	Mn	Co	Ni	Cu
1	0,015	следы	0,0073	0,112	0,085	99,17	97,76	74,79	68,97
2	0,013	следы	0,0019	0,080	0,075	99,20	99,15	81,77	72,80
3	0,015	следы	0,0020	0,120	0,095	99,18	99,25	69,94	59,31
4	0,013	следы	0,0022	0,125	0,113	99,25	99,28	72,38	58,73

Таблица 4

Результаты выщелачивания железомарганцевых руд

Месторождение	I стадия		II стадия		Mn	Извлечение Mn
	Содержание в «хвостах», масс. %		Содержание в осадке, масс. %			
	Mn	Fe	Mn	Fe		
Селезень (сажистая)	0,78	2,045	1,64	54,73	59,6	90
Селезень (с брекчиевой текстурой)	0,55	1,160	0,30	47,76	59,1	91,1
Кайгадатское	0,62	1,39	0,96	49,35	58,9	90,2

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании результатов теоретических и экспериментальных исследований разработаны технологические схемы обогащения железомарганцевых и полиметаллических марганцевых руд.

Разработанная технологическая схема (рис. 2) позволила при автоклавном выщелачивании полиметаллических марганецсодержащих руд с высоким содержанием кремнезема после селективного осаждения этих элементов получать высококачественные концентраты: марганцевый (57-59% Mn); никелевый (44-46% Ni); железный (58-60% Fe); кобальтовый (52-54% Co). При извлечении из сырья до 95-97% марганца, до 80% никеля, 99% кобальта, до 96-98% железа.

На основании результатов исследования может быть также предложена двух стадийная схема обогащения железомарганцевых руд Кузбасса, которая приведена на рис. 3. Использование предложенной схемы позволит получать высококачественные концентраты марганца (58-60% Mn), железа (48-54% Fe) при этом извлечение марганца составляет для марганца 90-92%, железа 86-90%.

Предложенные схемы повысят эффективность использования бедных полиметаллических руд в производстве.

ЛИТЕРАТУРА

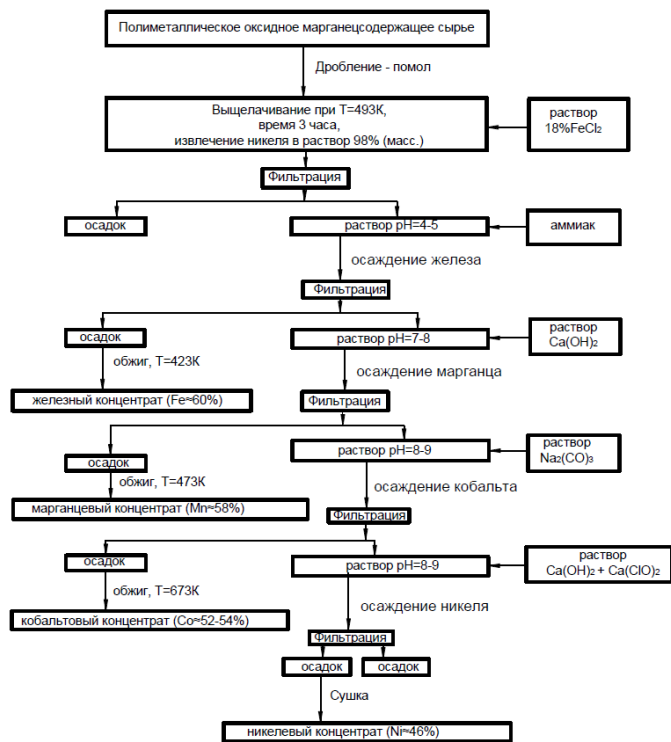


Рис. 2. Схема обогащения полиметаллических марганцевых руд

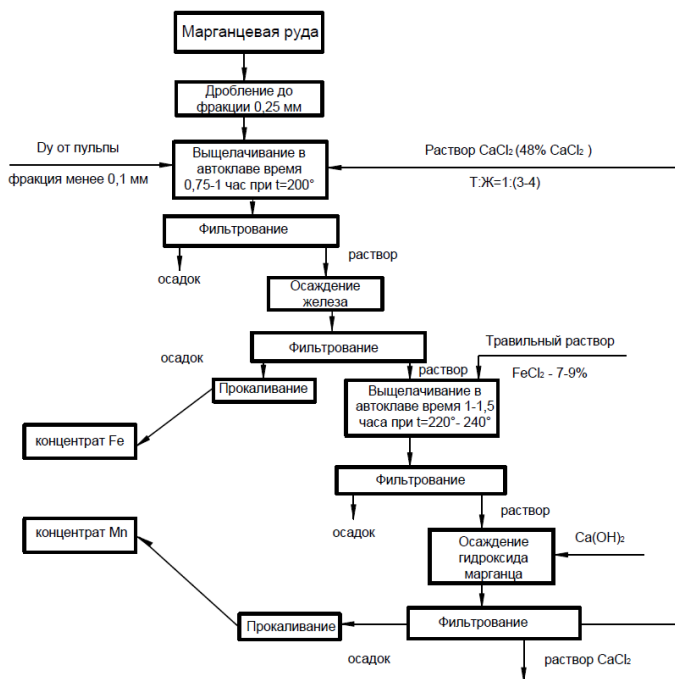


Рис. 3. Схема обогащения железомарганцевых руд

1. Гасик М.И. Теория и технология производства ферросплавов / М.И. Гасик, Н.П. Лякишев, Б.И. Емлин. – М.: Металлургия, 1988. – 784 с.

2. Нохрина О.И. Получение высококачественных концентратов при обогащении марганцевых руд: Монография / О.И. Нохрина, И.Д. Рожихина, И.Е. Прошунин. – Изд. центр СибГИУ, 2019. – 183 с.

3. Чернобровин В.П. Комплексная переработка карбонатного сырья: химия и технология: Монография / В.П. Чернобровин, В.Г. Мизин, Т.П. Сирина, В.Я. Дашевский. – Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ. 2009. – 294 с.

4. Сутырин Ю. Анализ состояния гидрометаллургической переработки марганцевого сырья // Национальная металлургия. – 2003. – № 2. – С. 99-104.

5. Peng Ding. A review of manganese ore beneficiation situation and development / Peng Ding, Qunjun Liu, Wenhao Pang // J. Applied Mechanics and Materials. – 2013. – Vol. 380-384. – P. 4431-4433.

6. Vracar Raiko Z. Manganese leaching in the FeS₂ – MnO₂ – O₂ – H₂O system at high temperature in an autoclave / Raiko Z. Vracar, Katarina P. Cerovic // Hydrometallurgy. – 2000. – Vol. 55, no. 1. – P. 79-92.

7. Пат. № 2172358 Российская федерация. Способ переработки марганцевых материалов / Т.П. Сирина, В.Г. Мизин, Д.Д. Гайдт и др. – Оpubл. 20.08.2001; Бюл. №23. Пат. № 2583224 РФ.

8. Способ химического обогащения полиметаллических марганецсодержащих руд / О.И. Нохрина, И.Д. Рожихина, П.Д. Кравченко, О.Ю. Кичигина, М.С. Костюк. – 2016. – Бюл. № 13.

9. Trifoni M. Reductive leaching of manganese ores by glucose and H₂SO₄: effect of alcohols / M. Trifoni, L. Toso, F. Vegliu // Hydrometallurgy. – 2001. – Vol. 59, no. 1 – P. 1-14.

10. Vegliu F. Column leaching of a manganese dioxide ore: a study by using fractional factorial design / F. Vegliu, M. Trifonib, C. Abbruzzese, L. Torob. // Hydrometallurgy. – 2001. – Vol. 59, Is. 1. – P. 31-44.

11. Peng Ding. A review of manganese ore beneficiation situation and development / Peng Ding, Qunjun Liu, Wenhao Pang // Applied Mechanics and Materials. – 2013. – Vol. 380-384. – P. 4431-4433.

12. Tingling Kang. Synthesis and dephosphorization of iron manganese composite oxide by acid Leaching on Iron manganese ore / Tingling Kang, Yi Liu, Yongbing Huang, Jlng Dong, Qian Huang, Yuying Li // Advanced Materials Research. – Vol. 554-556. – P. 489-493.

13. Sun Da. A Green Enriching Process of Mn from Low Grade Ore of Manganese Carbonate / Sun Da, Li Mao-lln, Li Can-hua, Cul Rui, Zheng Xia yu // Applied Mechanics and Materials. – 2014. – Vol. 644-650. – P. 5427-5430.

14. Пат. № 2200199 РФ. Концентрат марганцевый низкофосфористый / А.Л. Беляев, Н.Х. Девятьяров, Т.А. Романович и др. – Оpubл. 27.03.2003; Бюл. №9.

15. Трусов Б.Г. Программная система ТЕРРА для моделирования фазовых и химических равновесий при высоких температурах // III Международный симпозиум «Горение и плазмохимия» (24-26 августа 2005 г.). – Алматы, 2005. – С. 52-57.

Production of High-Quality Concentrates by Method of Hydrometallurgical Concentration of Manganese Ores

Nokhrina O.I., Rozhikhina I.D., Golodova M.A.

Siberian State Industrial University
Novokuznetsk, Russian Federation
golodova_ma@mail.ru

Abstract. At present, one of the problems of Russian metallurgy was the lack of resource independence in the provision of manganese ferroalloys. This is due to the low level of development of the manganese ore base and the lack of modern enterprises for the extraction and preparation of manganese raw materials for its use in steelmaking, the high market value of manganese concentrates and ferroalloys. A solution to the manganese problem in Russia could be found only under the condition of a comprehensive approach to it, when all the links of the same chain were technically and economically justified - exploration of deposits, extraction and enrichment of manganese ores, their subsequent processing and consumption. The objective of these studies is to develop the scientific and technological foundations of enrichment processes in order to obtain high-quality concentrates of manganese, iron and non-ferrous metals. The article presents the results of the study of the process of slaking polymetallic manganese and ferromanganese ores with solutions of calcium and iron chlorides. The meth-

ods of thermodynamic modeling and experimental studies determined the optimal technological parameters of leaching, in which manganese, nickel, cobalt are almost completely transferred into the solution during the autoclave process of enrichment of poly-metal manganese-containing ores, iron and manganese during enrichment of ferromanganese ores. As a result of sedimentation of these elements, a manganese concentrate, an iron-containing concentrate and a concentrate of colored metals are obtained. All processed products were usable. The scientific novelty of the research results lies in the scientific justification of the technology for the enrichment of poly-metal manganese-containing and iron-manganese ores of deposits in the Kemerovo region in order to extract manganese, non-ferrous metals and iron.

Keywords: ferromanganese ores, polymetallic manganese ores, dressing, process diagram, thermodynamic studies.

Библиографическое описание статьи

Нохрина О.И. Получение высококачественных концентратов методом гидрометаллургического обогащения марганцевых руд / О.И. Нохрина, И.Д. Рожихина, М.А. Голодова // *Машиностроение: сетевой электронный научный журнал*. – 2023. – Т.10, №1. – С. 47-51. DOI: 10.24892/RIJE/20230109

Reference to article

Nokhrina O.I., Rozhikhina I.D., Golodova M.A. Production of high-quality concentrates by method of hydrometallurgical concentration of manganese ores, *Russian Internet Journal of Industrial Engineering*, 2023, vol.10, no.1, pp. 47-51. DOI: 10.24892/RIJE/20230109