

В.П. СОКОЛОВА, З.З. ПАСТУШЕНКО, кандидаты техн. наук
(Украина, Кривой Рог, Государственное ВУЗ "Криворожский национальный университет")

ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ МАРГАНЦЕВЫХ РУД НА ОСНОВЕ СОВМЕЩЕНИЯ ПРОЦЕССОВ ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ И РАСТВОРЕНИЯ

Ухудшение качества добываемой сырой руды в большинстве случаев связано со снижением не только массовой доли в ней основного компонента, но и размера вкрапленности рудных минералов и ростом массовой доли вредных примесей, что ограничивает возможности механического обогащения. Поэтому особое значение приобретают гидрометаллургические методы переработки труднообогатимых руд. Наибольшая потребность в таких методах возникла при обогащении марганцевых руд, в которых значительно увеличилась доля бедных карбонатных руд. Однако гидрометаллургическая переработка карбонатных марганцевых руд требует энергоемких операций дробления и тонкого измельчения для кислотного выщелачивания. Поэтому, разработка методов повышения эффективности процессов выщелачивания и снижение при этом энергетических затрат является актуальной задачей.

С точки зрения повышения эффективности гидрометаллургической переработки марганцевых руд представляет интерес выщелачивание марганца из крупнокусковой руды минуя стадии рудоподготовки и механического обогащения на основе совмещения процессов измельчения и растворения. При этом интенсифицируются процессы массопереноса в силу одновременного увеличения поверхности контакта фаз, скорости обтекания при измельчении, а также механической активации минералов. Последнее представляет интерес в свете многочисленных исследований по применению в гидрометаллургии механической активации [1]. Наиболее эффективно этот процесс можно реализовать, когда энергоносителем в двухфазной системе является выщелачивающий раствор, в котором формируется ударная волна, являющаяся основным разрушающим и активирующим фактором. Разрушение в этом случае обуславливается создаваемым в обрабатываемом материале полем объемного сжатия-напряжения. В результате силового воздействия ударной волны в твердой фазе генерируются дефекты структуры, при высокой концентрации которых облегчается протекание диффузионных процессов. Такой процесс разрушения реализован, например, в электрогидравлическом способе разрушения [2]. Однако из-за ряда недостатков (малый объем обработки в силу конструктивных особенностей электроразрядных камер, поглощение значительной части энергии предпробойными токами при высокой электропроводности рабочей жидкости и др.) этот процесс не рационально использовать для выщелачивания совместно с механической обработкой. Ударную волну целесообразно формировать механическими силовыми импульсными воздействиями.

В ранее выполненных исследованиях показано, что в этом случае потери энергии при передаче силовых импульсов через жидкую среду минимальны [3].

Спеціальні та комбіновані методи

Диссипация энергии при наложении силового импульсного поля на гетерофазную систему связана с совершением полезной работы – разрушением обрабатываемого твердого материала, то есть трансформированием энергии импульса в свободную энергию вновь образованной поверхности или аккумулялированием ее в зонах остаточных напряжений, и с понижением прочности твердого тела под действием периодических нагрузок, приводящих к усталостному разрушению.

Выше изложенное дает основание для использования высокоэнергетического импульсного поля для механохимической активации процессов выщелачивания марганца из низкосортного сырья.

Исследования процесса выщелачивания при наложении на гетерогенную систему высокоэнергетического (силового) импульсного поля было проведено на установке, принципиальная схема которой приведена на рис. 1. Импульсы генерировались при помощи пневмоударного механизма и мембранного излучателя в частотном диапазоне 20-30 Гц. Давление на входе в пневмоударный механизм составляло 0,5-0,6 МПа. Расчетное давление на фронте импульса -50-60 МПа. Данные параметры в ходе исследований оставались неизменными.

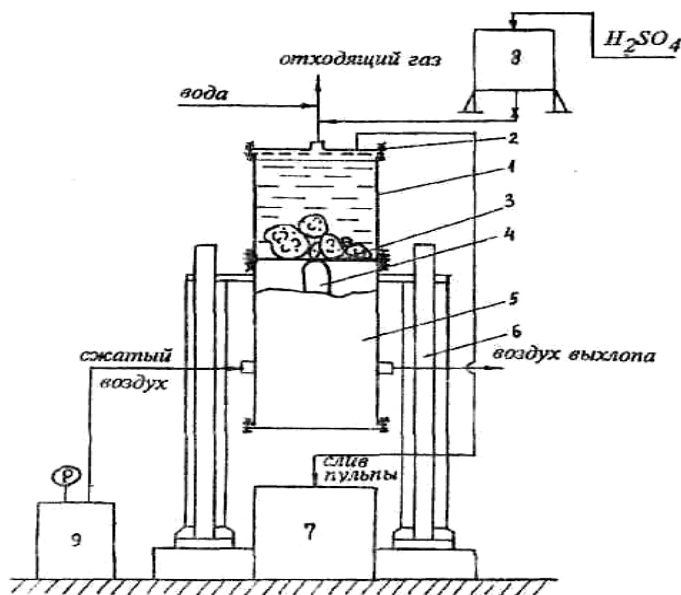


Рис. 1. Принципиальная схема установки с силовыми импульсными воздействиями:
1 – реактор; 2 – крышка реактора; 3 – мембранный волновой излучатель; 4 – ударник;
5 – пневмоударный механизм; 6 – рама; 7 – емкость для выщелоченного продукта;
8 – емкость для серной кислоты; 9 – компрессор

В качестве исходного сырья использовалась мытая карбонатная руда Александровской обогатительной фабрики Орджоникидзевского ГОКа. Массовая доля марганца составляла 26...27%, пористость колебалась в пределах 29...36%, крупность руды – 88% класса +20 мм, класс крупности 5-0 мм отсутствовал, размер максимального куска 100 мм.

Отношение Т:Ж определялось концентрацией выщелачивающего раствора серной кислоты (5, 7, 10, 15%) и количеством твердого, взятого с учетом стехио-

метрических коэффициентов при постоянном объеме раствора в реакторе (3 дм³). Время выщелачивания варьировалось от 5 до 40 мин. Увеличение времени выщелачивания лимитировалось конструктивными особенностями лабораторной установки.

В результате экспериментальных исследований установлено, что при максимальном времени импульсной обработки 40 мин. в раствор извлекается до 60% марганца. Концентрация марганца в растворе при этом составляла 13-40 г/дм³. Анализ кинетики выщелачивания марганца растворами различной концентрации показал, что влияние концентрации выщелачивающего раствора на извлечение марганца находится в пределах разброса данных, обусловленного имеющимися различиями в химическом составе и структуре отдельных образцов. Явного влияния концентрации раствора на извлечение не обнаруживается, поскольку процесс происходит в диффузионной области, то есть общая его скорость лимитируется подводом реагентов в зону реакции и отводом продуктов. В этом случае процесс растворения протекает во внутренней и внешней диффузионных областях, и его скорость определяется структурой твердого тела и его пористостью, а также физическими свойствами раствора и гидродинамической обстановкой реализации процесса. Скорость процесса при этом описывается уравнением [4]:

$$d\omega/dt = -z(\omega)\psi(c)\beta_0\Delta c,$$

где $z(\omega)$ – функция, учитывающая влияние размера частиц на коэффициент массоотдачи; $\psi(c)$ – функция, учитывающая влияние физических свойств жидкой фазы на коэффициент массоотдачи; β_0 – коэффициент массоотдачи, зависящий от физических свойств системы в начальный момент растворения и от гидродинамических условий; Δc – разность концентраций активного реагента, являющаяся движущей силой диффузии.

Величина Δc , а следовательно и скорость диффузии, не уменьшается в силу постоянного обновления поверхности кусков руды при разрушении. Этому же способствует гидродинамическая обстановка – эффективное перемешивание пульпы во всем объеме реактора ударной и отраженной волнами. Внутريدиффузионные процессы также ускоряются в результате деформации твердого материала при силовом циклическом воздействии на него.

Для сравнения технологических показателей были проведены опыты по выщелачиванию марганца в различных гидродинамических условиях. При исследовании выщелачивания карбонатной руды в статических условиях установлено, что гипсовая оболочка, образующаяся в процессе, препятствует проникновению раствора в середину куска руды, в то время как при импульсной обработке происходит разрушение кристаллической структуры гипса. В статических условиях выщелачивание происходит, в основном, во внешней и отчасти внутренней диффузионных областях. Концентрация активного реагента на поверхности пористого материала и в середине пор ниже, чем в объеме. В связи с этим кривые кинетики выщелачивания в импульсном поле и в статических условиях имеют разную тенденцию. Например, через 40 мин в зависимости от концентрации вы-

Збагачення корисних копалин, 2013. – Вип. 55(96)

Спеціальні та комбіновані методи

щелачивающего раствора и крупности кусков руды извлечение марганца в раствор при импульсном выщелачивании достигает 50-57%, в то время как при выщелачивании в статических условиях через 40 мин извлечение марганца составило 10-13%. Таким образом, выщелачивание марганца из кусковой руды интенсифицируется в 5 раз. Наложение вибраций незначительно, по сравнению с силовым импульсным воздействием, интенсифицирует процесс выщелачивания. Так, извлечение марганца в раствор в течение 40 мин составило 20-21%.

На рис. 2 представлены кинетические кривые выщелачивания 10%-ным раствором серной кислоты при силовой импульсной обработке, в статических условиях для куса крупностью 60 мм и в динамическом режиме (при вибрации).

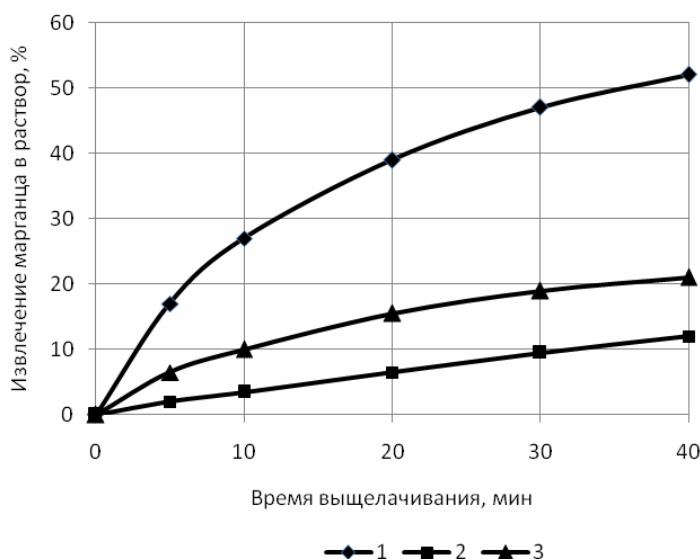


Рис. 2. Кинетические кривые выщелачивания марганца 10%-ным раствором серной кислоты:
1 – при силовой импульсной обработке; 2 – в статическом режиме;
3 – при вибрации

В табл. 1 представлены гранулометрический и химический составы твердой фазы, выщелоченной в течение 40 мин.

Таблица 1

Гранулометрический и химический составы твердой фазы после импульсного выщелачивания

Класс крупности, мм	Выход, %	Суммарный выход, %	Массовая доля марганца, %	Извлечение марганца в твердую фазу, %	
				частное	общее
-50+20	32,5	32,5	21,8	44,6	17,84
-20+5	41,8	74,3	18,2	47,8	19,12
-5+0,16	7,7	82,0	13,7	6,6	2,64
-0,16+0,05	6,4	88,4	1,6	0,6	0,24
-0,05+0	11,6	100	0,5	0,4	0,16
Итого	100,0	–	15,9	100,0	40,0

Спеціальні та комбіновані методи

Из данных таблицы видно, что в результате разрушения кускового материала под действием силовых импульсных воздействий содержание класса +20 мм уменьшилось на 55,5%, а класса -20+5 мм увеличилось на 29,8%, а также образовалось 25,7% класса -5+0 мм. При этом выщелачивание марганца, в основном, связано с разрушением карбонатных желваков, то есть с увеличением поверхности контакта твердой фазы с рабочим агентом. Так, с уменьшением крупности частиц от 50 до 0,05 мм массовая доля марганца уменьшается соответственно с 21,8 до 0,5%. В меньшей степени выщелачивание марганца обусловлено внутривещным взаимодействием, о чем свидетельствует недостаточное извлечение марганца из кусков более 5 мм (массовая доля марганца более 18%).

Интенсификация диффузионных процессов при силовой импульсной обработке двухфазной системы в условиях выщелачивания марганца, вызванная увеличением поверхности контакта фаз и скорости обтекания при измельчении твердой фазы, наглядно демонстрируется данными табл. 2.

Таблица 2

Результаты выщелачивания марганца из материала крупностью
меньше 0,16 мм

Способ и время выщелачивания	Класс крупности, мм	Исходная руда		Выщелоченная твердая фаза		Извлечение марганца в твердую фазу, %
		выход, %	масс. доля Мп, %	выход, %	масс. доля Мп, %	
В силовом импульсном поле 5 мин.	-0,16+0,05	41,6	24,8	35,6	1,6	2,4
	-0,05+0	58,4	22,7	64,4	0,5	1,4
	-0,16+0	100,0	23,6	100,0	0,89	3,8
В поле центробежных сил 10 мин.	-0,16+0,05	30,3	28,7	25,5	9,8	9,0
	-0,05+0	69,7	27,4	74,5	4,3	11,5
	-0,16+0	100,0	27,8	100,0	5,7	20,5

В табл. 2 приведены результаты выщелачивания материала крупностью минус 0,16 мм в высокоэнергетическом импульсном поле и в поле центробежных сил (в реакторе с импеллерной мешалкой). Следует заметить, что в высокоэнергетическом импульсном поле выщелачивание происходит одновременно с наработкой нового класса (минус 0,16 мм). В стационарном поле выщелачиванию подвергался материал, предварительно измельченный в шаровой мельнице до крупности -0,16 мм. Из данных табл.2 видно, что материал крупностью минус 0,16 мм в условиях силовой импульсной обработки выщелачивается практически полностью (массовая доля марганца в твердой выщелоченной фазе не превышает 1%), в то время как при выщелачивании с вращательным перемешиванием пульпы остаточная массовая доля марганца в твердой фазе составляет 5-6%.

Таким образом, в результате исследований показана возможность выщелачивания марганца из крупнокусковой руды в высокоэнергетическом импульсном поле с получением растворов, пригодных для дальнейшей переработки по стандартным технологиям производства соединений марганца. Интенсификация массообменных процессов при воздействии силовых импульсов на гетерофазную систему про-

Спеціальні та комбіновані методи

исходит за счет одновременного увеличения поверхности контакта фаз и скорости обтекания при измельчении твердой фазы, а также механической активации минералов.

Показано, что в лабораторных условиях из руды крупностью 20-100 мм извлекается до 60% марганца. При этом из вновь образованного материала крупностью минус 0,16 мм марганец извлекается практически полностью, что свидетельствует о значительной интенсификации массообменных процессов в высокоэнергетических импульсных полях по сравнению со стационарными центробежными полями.

Данные исследования следует продолжить в направлении интенсификации процесса импульсного выщелачивания, в частности использования разупрочнителей твердой фазы, что позволит повысить извлечение марганца в раствор.

Список литературы

1. Кулебакин В.Г. Применение механохимии в гидрометаллургических процессах. – Новосибирск: Наука, 1988. – 272 с.
2. Разработка электрогидравлической установки для разрушения горных пород / Е.А. Штилерман и др. – В кн.: Новые физические методы разрушения минеральных сред. – Л.: Недра, 1972. – 392 с.
3. Поисковые опыты по применению высокоэнергетической импульсной обработки при выщелачивании марганца из карбонатных марганцевых руд / В.А. Арсентьев, К.А. Киселев, В.П. Соколова и др. // Обогащение руд. – 1992. – №5. – С. 8-12.
4. Аксельруд Г.А., Молчанов А.Д. Растворение твердых веществ. – М.: Химия, 1977. – 272 с.

© Соколова В.П., Пастушенко З.З., 2013

*Надійшла до редколегії 25.11.2013 р.
Рекомендовано до публікації д.т.н. П.І. Піловим*