

В.П. СОКОЛОВА, канд. техн. наук

(Украина, Кривой Рог, Государственное ВУЗ "Криворожский национальный университет")

ПРИМЕНЕНИЕ СУЛЬФАТА АММОНИЯ ДЛЯ РАЗУПРОЧНЕНИЯ МАРГАНЦЕВЫХ РУД ПРИ ИХ ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ

Проведенными ранее исследованиями по выщелачиванию марганца из карбонатной руды крупностью 20-100 мм с использованием силового импульсного воздействия на систему жидкость – твердое показана возможность извлечения за 40 мин до 60% марганца в раствор [1]. Для получения более высоких показателей по извлечению марганца в раствор необходимо увеличить продолжительность совмещенного процесса измельчения – выщелачивания, что неизбежно приведет к росту энергетических затрат. Более рациональным является интенсификация измельчения твердой фазы в процессе выщелачивания снижением поверхностной энергии и, соответственно, энергии, затрачиваемой на разрушение.

В качестве возможных реагентов, разупрочняющих твердую фазу, используют различные ПАВ и минеральные соли [2, 3]. Механизм влияния различных жидкостей на механические свойства твердых тел (адсорбционное понижение прочности) рассматривается на основе представлений о поверхностной энергии, которая является мерой минимальной работы, необходимой для увеличения поверхности измельченного материала. Если тело смочено жидкостью, то удельная поверхностная энергия будет характеризовать концентрацию энергии в граничном слое между твердым телом и жидкостью.

Авторы работы [3] считают, что уменьшение удельной поверхностной энергии твердого тела тем больше, чем больше сила поверхностного натяжения жидкости. Необходимо добавить, что энергия в граничном слое твердое – жидкость, а значит и уменьшение удельной поверхностной энергии твердого тела при этом определяется не только поверхностным натяжением жидкости, но и смачиваемостью твердого тела данной жидкостью [4].

В настоящих исследованиях для разупрочнения марганцевой руды в совмещенном процессе измельчения-выщелачивания использовались неорганические соли, повышающие поверхностное натяжение воды. В водных растворах электролитов повышение поверхностного натяжения определяется природой и содержанием анионов, что обусловлено преимущественной концентрацией анионов в слое, определяющем поверхностное натяжение [5]. По данным работы [5] величина поверхностного натяжения растворов убывает в ряду анионов $\text{CO}_3^{2-} > \text{S}_2\text{O}_3^{2-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{OH}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{NO}_3^- > \text{J}^- > \text{ClO}_3^- > \text{NCS}^-$.

Введение в выщелачивающий раствор анионов CO_3^{2-} и $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ нецелесообразно, поскольку при нейтрализации раствора произойдет переосаждение Mn^{2+} в виде MnCO_3 , а анионы $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ будут способствовать переходу Ca^{2+} в раствор.

Спеціальні та комбіновані методи

Поэтому сульфаты наиболее приемлемы как добавки, повышающие поверхностное натяжение выщелачивающего раствора. В качестве разупрочняющих добавок в работе использованы сульфат аммония и сульфат магния, отличающиеся наиболее высокими значениями растворимости и поверхностного натяжения растворов.

Для количественной оценки снижения свободной энергии на границе твердое – жидкость использовали преобразованное уравнение Юнга с учетом уравнения Гиббса [4]:

$$\Delta G_T = \frac{1}{RT} \left(\sigma_{жг} \frac{d \cos \theta}{d \ln C} + \cos \theta \frac{d \sigma_{жг}}{d \ln C} \right),$$

где ΔG_T – разность свободной энергии на границах раздела фаз твердое – газ и твердое жидкость; $\sigma_{жг}$ – поверхностное натяжение на границе раздела жидкость–газ; C – концентрация реагента-разупрочнителя в растворе; θ – краевой угол смачивания; R – универсальная газовая постоянная; T – температура.

Экспериментально не определяемую величину ΔG_T рассчитали по уравнению, предварительно определив зависимости $\sigma_{жг}$ и $\cos \theta$ от концентрации реагентов-разупрочнителей. Поверхностное натяжение на границе раздела фаз жидкость – газ определяли методом отрыва кольца (метод дю-Нуи), краевой угол смачивания – непосредственно по профилю капли измерением угла между касательной, проведенной к капле в точке соприкосновения трех фаз, с помощью горизонтального измерительного микроскопа с угломерной насадкой. По экспериментальным данным были построены изотермы поверхностного натяжения и косинуса краевого угла смачивания в полулогарифмических координатах, соответственно, $\sigma_{жг} - \ln C$ (рис.1 а, б) и $\cos \theta - \ln C$ (рис. 2 а, б). Тангенсы углов наклона касательных, проведенных к изотермам, дали значения

$$\frac{d \cos \theta}{d \ln C} \text{ и } \frac{d \sigma_{жг}}{d \ln C},$$

для каждой величины C . Результаты экспериментальных и расчетных данных представлены в табл.1.

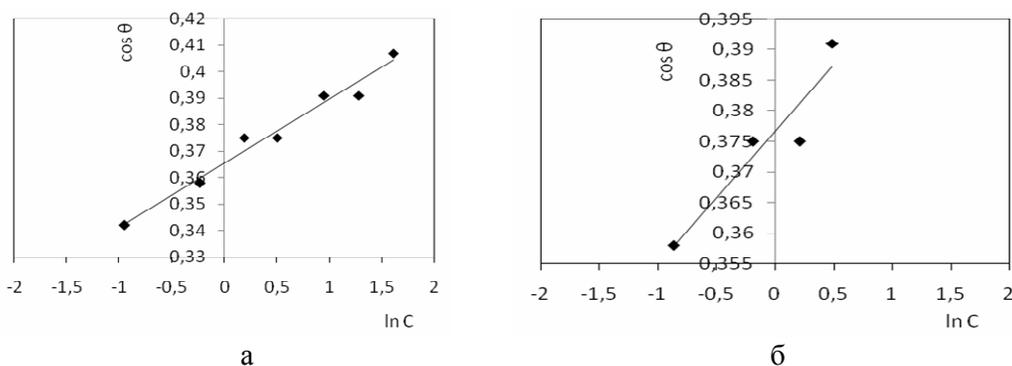


Рис. 1. Изотермы косинуса краевого угла смачивания растворов:
а – сульфата аммония; б – сульфата магния

Спеціальні та комбіновані методи

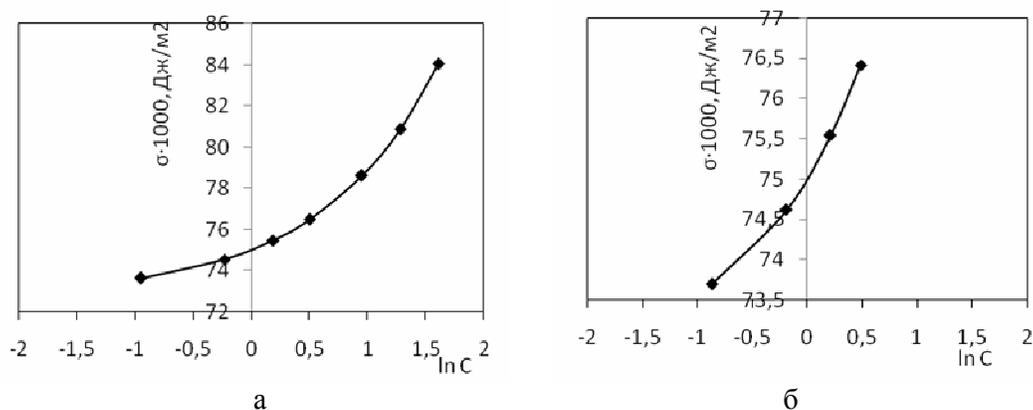


Рис. 2. Изотермы поверхностного натяжения растворов:
а – сульфата аммония; б – сульфата магния

Таблица 1

Результаты экспериментальных и расчетных данных по количественной оценке снижения поверхностной энергии

Соль	C , моль/кг	$\ln C$	$\cos \theta$	$\sigma_{жг}$, *1000 Дж/м ²	$\frac{d \cos \theta}{d \ln C}$	$\frac{d \sigma_{жг}}{d \ln C}$	$\Delta \Gamma_T$, моль/м ²
Сульфат аммония	0,378	-0,95	0,342	73,62	0,455	0,15	13,73
	0,792	-0,23	0,358	74,53	0,455	0,36	13,90
	1,214	0,19	0,375	75,48	0,455	0,57	14,08
	1,656	0,50	0,375	76,48	0,455	0,74	14,27
	2,606	0,95	0,391	78,61	0,455	1,09	14,66
	3,599	1,28	0,391	80,85	0,455	1,45	15,08
	5,017	1,61	0,407	84,04	0,455	2,33	15,68
Сульфат магния	0,419	-0,87	0,358	73,69	0,383	0,15	11,57
	0,831	-0,19	0,375	74,62	0,383	0,36	11,72
	1,238	0,21	0,375	75,54	0,383	0,57	11,86
	1,632	0,49	0,391	76,42	0,383	0,74	12,0

Более высокое значение величины $\Delta \Gamma_T$ позволило обосновано выбрать сульфат аммония в качестве разупрочняющей добавки для интенсификации выщелачивания марганца.

При выщелачивании марганца из кусковой карбонатной руды в высокоэнергетическом импульсном поле для сравнения в качестве активных веществ были использованы 10% раствор серной кислоты и двухкомпонентный раствор, 20%-ный по сульфату аммония и 10%-ный по серной кислоте.

Выщелачивание осуществляли на стендовой установке [1] с силовыми импульсными воздействиями, генерируемыми 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. Установка включала реактор-выщелачиватель, внутри которого на упругих связях размещена жесткая мембрана, являющаяся излуча-

Спеціальні та комбіновані методи

телем импульсов, пневмоударный механизм, к которому проведена магистраль сжатого воздуха, емкости для выщелоченного продукта и серной кислоты. Установка такой конструкции позволяет в процессе выщелачивания создавать циклические нагрузки на твердую фазу, приводящие в активной среде к ее интеркристаллическому разрушению.

В качестве исходного сырья использовалась мытая карбонатная руда Никопольского месторождения. Физико-механические свойства и текстура карбонатной марганцевой руды благоприятны для проявления эффекта разупрочнения в деформируемой активной среде. Пористость отдельных желваков достигает 56% (средняя 29-36%), имеет место множество межзерновых границ, обусловленных срастанием различных минералов, в том числе кварца в крупности менее 0,16 мм. Крупность выщелачиваемой руды – 88% класса +20 мм, максимальный размер куска – 100 мм.

В ходе исследований определены кинетические характеристики выщелачивания марганца (рис. 3). Как следует из рисунка, в течение 1 часа выщелачивания раствором серной кислоты в раствор извлекается 58% марганца (кривая 1), в присутствии сульфата аммония в выщелачивающем растворе этот показатель достигается за 35 мин, в течение же часа извлекается до 70% марганца (кривая 2). Это обусловлено более интенсивным разрушением твердой фазы с введением разупрочняющей добавки. Так, выход класса -0,16 мм увеличивается с 18% (без разупрочнителя) до 42%.

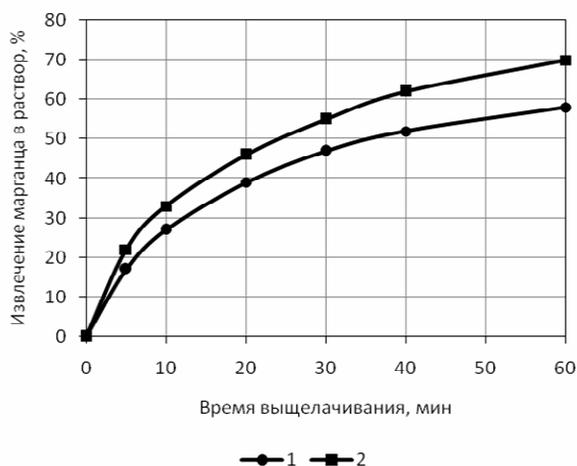


Рис. 3. Кинетические кривые выщелачивания марганца:
1 – раствором серной кислоты;
2 – раствором серной кислоты с добавкой сульфата аммония

На рис. 4 представлены гранулометрические характеристики твердой фазы исходной и после выщелачивания в различных растворах. Интенсификация разрушения твердой фазы в присутствии сульфата аммония заметна уже с первых минут импульсной обработки системы твердое – раствор. Так, в течение 5 минут массовая доля основного класса крупности в исходном материале (+20 мм) снижается без разупрочнителя с 88 до 84% (рис. 4 а), с разупрочните-

Збагачення корисних копалин, 2014. – Вип. 58(99)-59(100)

Спеціальні та комбіновані методи

лем – до 62% (рис. 4 б). Поэтому с начала ведения процесса кинетика выщелачивания марганца с добавкой разупрочнителя и без него различна, в течение 5 минут в раствор извлекается, соответственно, 23 и 17% марганца (рис. 3).

Таким образом, введением в выщелачивающий раствор сульфата аммония, снижающего поверхностную энергию твердой фазы и ускоряющего тем самым процесс разрушения твердых частиц, можно интенсифицировать гидрометаллургическую переработку кусковой марганцевой руды за счет увеличения поверхности контакта реагирующих веществ.

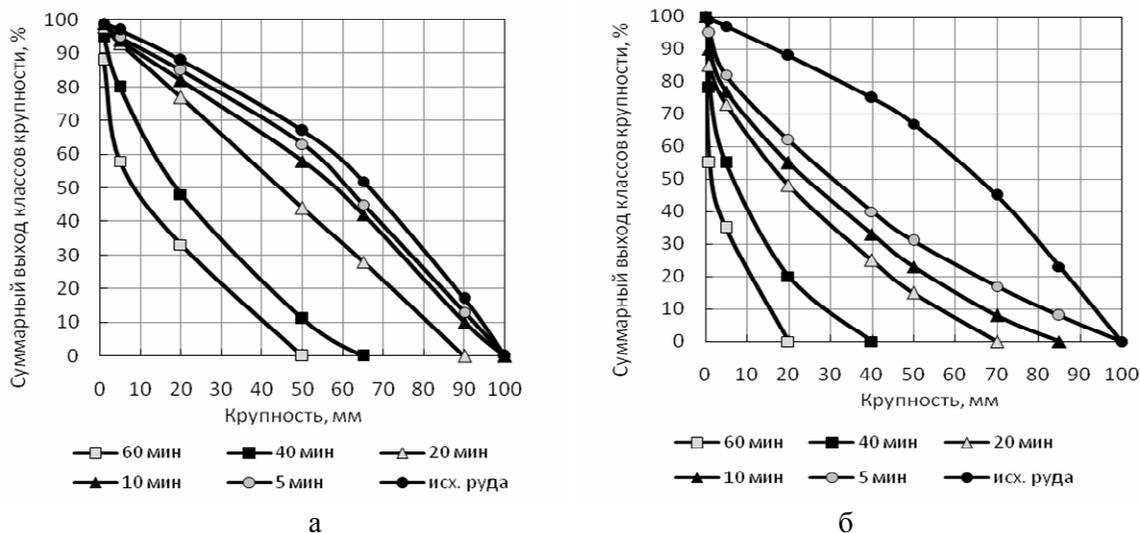


Рис. 4. Гранулометрические характеристики твердой фазы до и после выщелачивания: а – без сульфата аммония; б – с добавкой сульфата аммония

Список литературы

1. Соколова В.П., Пастушенко З.З. Повышение эффективности гидрометаллургической переработки марганцевых руд на основе совмещения процессов измельчения и растворения // Збагачення корисних копалин: Наук.-техн зб.– 2013.– Вып. 55(96). – С.73-78.
2. Молчанов В.И., Юсупов Т.С. Физические и химические свойства тонко-дисперсных материалов. – М.: Недра, 1981. – 160 с.
3. Молчанов В.И., Селезнева О.Г., Жирнов Е.Н. Активация минералов при измельчении. – М.: Недра, 1988. – 208 с.
4. Соколова В.П. Оценка разупрочнения твердых полезных ископаемых при использовании адсорбционно-активных сред // Збагачення корисних копалин: Наук.-техн зб. – 2014.– Вып. 57(98). – С. 74-79.
5. Абрамзон А.А., Кольцов Ч.И., Муравьев И.А. Поверхностное натяжение водных растворов неорганических солей // Журнал Физической химии. – 1982. – Т. LVI. – С. 86-89.

© Соколова В.П., 2014

Надійшла до редколегії 28.09.2014 р.
Рекомендовано до публікації д.т.н. П.І. Піловим