

Т.П. ЯРОШ, Н.В. КУШНИРУК, кандидаты техн. наук,
Л.В. КОЗАЧЕНКО
(Украина, Кривой Рог, Криворожский технический университет)

ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ЖЕЛЕЗОМАРГАНЦЕВЫХ РУД

Проблема и ее связь с научными и практическими задачами. По объемам потребления марганец занимает среди металлов четвертое место в мире – после железа, алюминия и меди. Основным потребителем марганцеворудной продукции является черная металлургия, где в виде ферросплавов используется до 90% производимого в Украине марганца. Кроме металлургической сферы потребления марганец используется в электротехнической, электронной и химической промышленности, а также в керамическом и стекольном производствах. Именно применение в металлургической промышленности определяет стратегическое значение марганца. Суммарное производство ферромарганца и силикомарганца в Украине в 2002 году составило 1020 тыс. т [1].

Наиболее вредной примесью для металлургических руд считается фосфор, поэтому его содержание в марганцевых рудах строго лимитируется. Однако минерально-сырьевая база Украины, в отличие от импортного сырья, характеризуется преобладанием низкосортных труднообогатимых руд с повышенным содержанием фосфора. Поэтому при обогащении отечественных марганцевых руд главной проблемой при получении высококачественных концентратов является удаление фосфора. Вследствие того, что фосфор имеет тесную физико-химическую связь с рудными минералами марганца, при механических методах обогащения он практически полностью переходит в товарные концентраты, которые поступают в ферросплавное производство.

В настоящее время для металлургической промышленности поставляются отечественные марганцевые концентраты нескольких сортов. В высших сортах содержание марганца около 43,6, фосфора 0,210 и кремнезема 13,1% (отношение P/Mn 0,0048). Как показывают приведенные результаты, даже высшие марки отечественных концентратов не удовлетворяют требованиям металлургической промышленности, в то время как марганцевые руды, которые добываются в таких странах, как ЮАР, Габон, Бразилия и Австралия, принадлежат преимущественно к высокосортным металлургическим сортам с содержанием марганца 40...52 и фосфора на уровне 0,045...0,120. Поэтому перед использованием отечественных марганцевых концентратов для выплавки ферросплавов их необходимо предварительно дефосфорировать.

Сегодня в ферросплавной промышленности используется единственный способ глубокого обесфосфоривания марганцевых концентратов – электроплавка их на низкофосфористый шлак. Таким образом, в общей технологической схеме выплавки стандартных по фосфору марганцевых ферросплавов име-

ется необходимым и вместе с тем крайне нежелательный металлургический передел, имеющий ряд существенных недостатков. В числе главных недостатков следует отметить то, что выплавка передельного малофосфористого шлака – это очень дорогой и энергоемкий процесс, к тому же связанный с немалыми потерями марганца. Получаемый при этом обесфосфоренный продукт содержит 41...43% Mn и фосфора на уровне 0,02% против 0,20...0,25% P в исходном концентрате.

Кроме того, для получения качественных ферросплавов отечественные заводы импортируют высококачественные природные малофосфористые руды из других государств, таких как ЮАР, Габон, Австралия и т.п. [1, 2].

Увеличение производства марганцевых ферросплавов и сокращение разведанных запасов качественных марганцевых руд приводит к поиску альтернативного сырья для получения марганца. В Украине таким видом сырья могут быть шламовые отходы двух действующих горно-обогатительных комбинатов (Марганецкого и Орджоникидзевского), вовлечение в переработку которых позволит не только увеличить количество получаемого концентрата, но и решить экологические проблемы района. Кроме того, наличие на территории Украины больших запасов железомарганцевых руд, которые после отработки легкообогатимых марганцевых руд могут стать альтернативной сырьевой базой для марганцеворудной промышленности, заставляет уже в настоящее время искать возможные и эффективные способы их переработки. Отличительной особенностью железомарганцевых руд является высокое содержание в них одновременно и марганцевых, и железосодержащих минералов. Технологические схемы, которые разработаны в настоящий момент для механического обогащения данного типа руд, не позволяют достаточно полно разделить минералы железа и марганца. С этой точки зрения железомарганцевые руды имеет смысл перерабатывать гидрометаллургическими методами, которые позволяют не только повысить селективность разделения железо- и марганецсодержащих соединений, но и обеспечить высокую степень извлечения данных компонентов в конечные концентраты. Поэтому разработка эффективной и безотходной технологии для переработки железомарганцевых руд является перспективной научно-практической задачей.

Анализ исследований и публикаций. Для переработки железомарганцевых руд предложены различные химические методы [3], однако наибольший интерес представляет усовершенствованный железисто-сульфатный метод. Сущность процесса состоит в обжиге железомарганцевых руд в присутствии сульфата железа, полученного из отработанных травильных растворов. Этим достигается селективный перевод в сульфатную форму только марганцевых соединений. При последующем выщелачивании полученного продукта водой сульфат марганца переходит в раствор. Железосодержащие соединения в процессе восстановительного обжига находятся в виде оксидов Fe_2O_3 , которые при обработке спека водой не выщелачиваются и остаются в твердой фазе. При последующем фильтровании происходит полное разделение железо- и марганецсодержащих продуктов.

Спеціальні та комбіновані методи

Термодинамический анализ равновесного состояния многокомпонентной железо- и марганецсодержащей системы, выполненный методом максимума энтропий в работе [4], позволил установить ориентировочную температуру обжига железомарганцевых руд в присутствии сульфата железа, которая составила 800-900 К. При этой температуре не только марганец находится в виде целевого продукта – $MnSO_4$, но и железо присутствует в виде оксида Fe_2O_3 , который при последующей обработке обожженного продукта водой остается в твердой фазе.

Одним из важных показателей качества марганецсодержащих продуктов, наряду с массовой долей основного компонента, является содержание в них фосфора, природа и форма его существования. Поэтому представляет большой интерес изучение вопроса о поведении фосфорных соединений при высокотемпературной обработке.

Из литературных источников известно, что некоторые элементы, которые являются аналогами фосфора, могут быть в той или иной мере удалены из руды при высокотемпературной обработке, в частности при агломерационных процессах. Это, в первую очередь, касается мышьяка, который, как и фосфор, является элементом пятой группы периодической системы Д.И. Менделеева, хотя и относится к самостоятельной подгруппе – подгруппе мышьяка. Известно, что фосфор – полный аналог мышьяка при всех валентностях, кроме валентности пять. Исследованию поведения мышьяка при агломерации керченских железных руд посвящено достаточно много работ, в которых показано, что мышьяк при агломерации руды удаляется не в элементарном виде, а в форме кислородных соединений [5]. При этом в литературе имеются также сведения о том, что, одновременно с мышьяком, попутно удаляется и фосфор.

Однако некоторые исследователи получили противоположные результаты. Так, В.А. Сорокин и Ф.В. Булгаков, исследовавшие агломерацию керченских руд с массовым содержанием фосфора 1%, установили, что удаление фосфора составляло всего лишь 4%. И только присадка в шихту силвинита в количестве 2,5-3% повысила степень дефосфорации до 43% [5, 6].

К сожалению, в литературе очень мало информации о поведении фосфора при высокотемпературной обработке железомарганцевых руд и практически отсутствуют сведения о возможности термического обесфосфоривания руд с повышенным содержанием фосфора. Поэтому, представляет практический интерес изучение вопроса о поведении фосфора при обжиге высокофосфористых железомарганцевых руд по усовершенствованной железисто-сульфатной технологии. Для решения этой задачи необходимо выполнить термодинамический анализ фосфорсодержащих систем в присутствии сульфатизирующего агента – сульфата железа.

Постановка задачи. Для получения высококачественных железо- и марганецсодержащих концентратов из железомарганцевых руд по усовершенствованной железисто-сульфатной технологии необходимо изучить особенности вещественного состава исходного марганецсодержащего сырья и теоретически обосновать возможность высокотемпературного обесфосфоривания железомарганцевых руд путем выполнения термодинамического анализа равновесного состояния многокомпонентных марганецсодержащих систем.

Спеціальні та комбіновані методи

Изложение материала и результаты. Исследования проводились на железомарганцевой руде Среднего Побужья, имеющей следующий химический состав, %: 41,3 MnO₂; 5,8 MnO; 9,8 SiO₂; 19,5 Fe₂O₃; 12,6 Al₂O₃; 0,16 CaO; 0,05 MgO; 0,353 P₂O₅; 0,61 K₂O; 0,10 Na₂O; 9,1 п.п.п. Массовое содержание марганца в железомарганцевой руде составляет 30,6%, железа – 14,1%, оксида кремния – 9,8%. Вредные примеси представлены, в основном, оксидом фосфора, содержание которого в пробе равно 0,353%. Минеральный состав железомарганцевой руды приведен в табл. 1.

Таблица 1

Минеральный состав исходной железомарганцевой руды

Компоненты, %		Рудные минералы, %		Нерудные, %
Mn	Fe	Пироллюзит, пирохроит, криptomелан, вернадит	Гетит	Каолинит, диккит, кварц, прочие
30,6	14,1	49,9	22,1	28,0

На основании минералогических исследований было установлено, что железомарганцевые руды Среднего Побужья относятся к продуктам пироллюзит-гетитового состава.

Кроме руд Среднего Побужья, из литературных источников известно о наличии железомарганцевых руд в Керченском месторождении [7]. Эта информация относится к Кыз-Аульской мульде, на северо-западном крыле которой имеется крупный участок (блок) железных руд с высоким содержанием марганца. Данные руды представлены икрянными рудами, в которых массовая доля марганца доходит до 11,9%. Более высокое содержание марганца (до 20...25%, иногда и более) отмечается в окисленных конкреционных рудах.

Одним из главных рудообразующих минералов железомарганцевых руд Керченского месторождения является гидрогетит, который находится обычно в тонкой смеси с железистым хлоритом и глинистыми продуктами его разложения. Кроме того, для гидрогетитов характерно присутствие таких постоянных примесей, как кремнезем, глинозем, оксид фосфора (V), мышьяк и другие компоненты. Минералогическими исследованиями установлено, что кремнезем в конкреционных окисленных рудах связан, главным образом, с силикатами. Лишь в небольшом количестве присутствует аморфная кремнекислота (до 0,5...1,4%) и иногда мелкие зерна обломочного кварца.

Основным марганецсодержащим минералом керченских железомарганцевых руд является псиломелан. Конкреционные окисленные руды сложены коллоидальными гидроксидами марганца псиломеланового, иногда вернадитового состава, скрытокристаллическим псиломеланом или тонкой смесью гидрогетита и псиломелана. Химический состав керченских железомарганцевых руд приведен в табл. 2.

Химический состав конкреционных окисленных руд Керченского месторождения											
Наименование продукта	Массовое содержание компонентов, %										
	MnO ₂	MnO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	P ₂ O ₅	S	As	п.п.п.
Проба 1	40,12	3,27	6,47	27,48	2,25	2,18	1,61	1,28	0,08	0,08	14,31
Проба 2	17,58	2,34	8,20	49,48	3,12	1,68	0,81	2,74	0,04	0,07	13,18
Проба 3	33,31	1,08	16,16	25,68	4,37	2,89	1,33	1,69	0,23	0,06	12,73

На основании сведений о минералогическом составе [7] можно сделать вывод, что железомарганцевые руды Керченского бассейна относятся к продуктам гидрогетит-псиломеланового состава. Массовое содержание марганца в таких рудах колеблется в пределах 12,9...27,8%, железа – 18,0...34,6%. Отличительной особенностью керченских руд, в том числе и железомарганцевых, является присутствие в них оксида фосфора (V) в значительных количествах (более 1...2%).

Изучение возможности высокотемпературного обесфосфоривания железомарганцевых руд при обжиге в присутствии сульфата железа по усовершенствованной железисто-сульфатной технологии проводилось путем выполнения термодинамического анализа равновесного состояния многокомпонентных марганецсодержащих систем методом максимума энтропий. Суть метода заключается в определении наиболее вероятного состояния, к которому система приходит в результате самопроизвольного изменения энергетического уровня ее компонентов при их взаимодействии. Экстремальное условие, определяющее равновесное состояние системы, имеет вид: $S = S_{\max}$.

В результате термодинамических исследований исходной многокомпонентной системы Mn-Fe-P-Si-Ca-Mg-K-Na-O-H-N в воздушной среде при давлении 0,1 МПа было установлено, что фосфорсодержащие соединения в железомарганцевой руде представлены в конденсированной фазе частично трикальцийфосфатом, частично в виде фосфатов натрия и калия. До температуры ~1000 К фосфор находится только в конденсированной фазе, выше этой температуры начинается постепенный переход фосфорных соединений в газовую фазу. Причем, поскольку фосфаты калия и натрия являются менее прочными соединениями по сравнению с Ca₃(PO₄)₂, то именно они и начинают первыми переходить в газообразное состояние. Разложение трикальцийфосфата начинается при температурах свыше 1500 К. К 1700 К фосфор полностью находится в газовой фазе в виде оксидов фосфора различной степени окисления, а также в виде фосфатов калия и натрия.

При термической обработке железомарганцевых руд в присутствии сульфата железа происходят изменения в равновесных составах как газовой, так и конденсированных фаз системы. Как показывает температурная зависимость равновесного состава фосфорсодержащих соединений, приведенная на рис. 1, в области невысоких температур (400-900 К) в присутствии FeSO₄ фосфор находится в конденсированной фазе в виде однокальциевого фосфата.

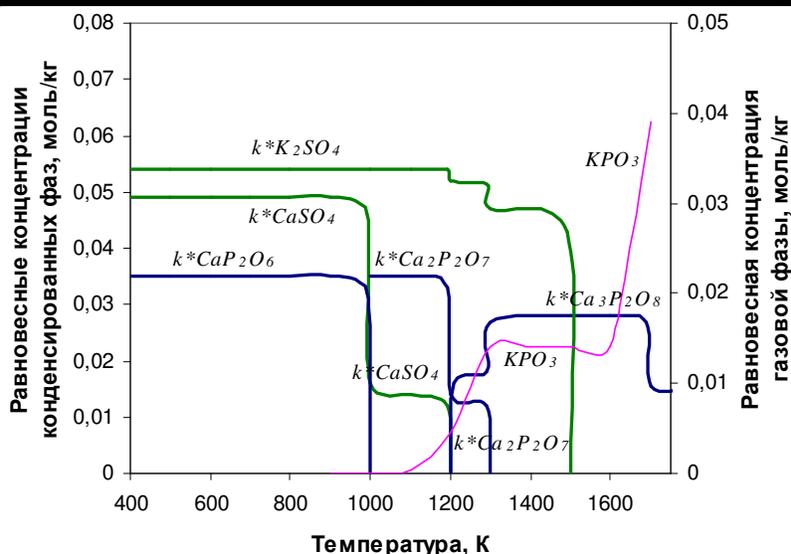


Рис. 1. Температурная зависимость равновесного состава фосфорсодержащей системы при $P=0,1$ МПа

Кроме фосфата, в конденсированной фазе присутствует устойчивое при данных условиях соединение – сульфат кальция, образовавшийся в результате взаимодействия соединений кальция с сульфатом железа. Аналогичные превращения претерпевают соединения щелочных металлов (калия и натрия), которые представлены в равновесном состоянии соответствующими сульфатами.

При повышении температуры до 1000 К в результате протекания сложных химических процессов в конденсированной фазе фосфорсодержащей системы происходят изменения: однокальциевый фосфат переходит в двухкальциевый, что приводит к резкому уменьшению равновесной концентрации сульфата кальция. Дальнейшие превращения, протекающие при температурах свыше 1200 К, приводят к полному переходу двухкальциевого фосфата в трикальцийфосфат. В результате таких взаимодействий в конденсированной фазе исследуемой системы снова скачкообразно снижается концентрация сульфата кальция, уменьшается также и содержание сульфата калия, но вместо них появляется новое соединение – фосфат калия, который при указанных условиях находится в газообразном состоянии. То есть при температуре ~ 1200 К начинается постепенный переход фосфорсодержащих соединений в газовую фазу системы. Кроме того, свыше 1600 К начинается разложение трикальцийфосфата и равновесная концентрация фосфора в газовой фазе продолжает постепенно возрастать.

При выполнении термодинамических расчетов равновесного состояния фосфорсодержащей системы была замечена такая особенность: если в исходной железомарганцевой руде суммарное содержание кальциевых и магниевых соединений (в пересчете на оксиды) ниже стехиометрически необходимого количества для образования трикальцийфосфата, то переход фосфора в газовую фазу становится возможным при более низких температурах (рис. 2).

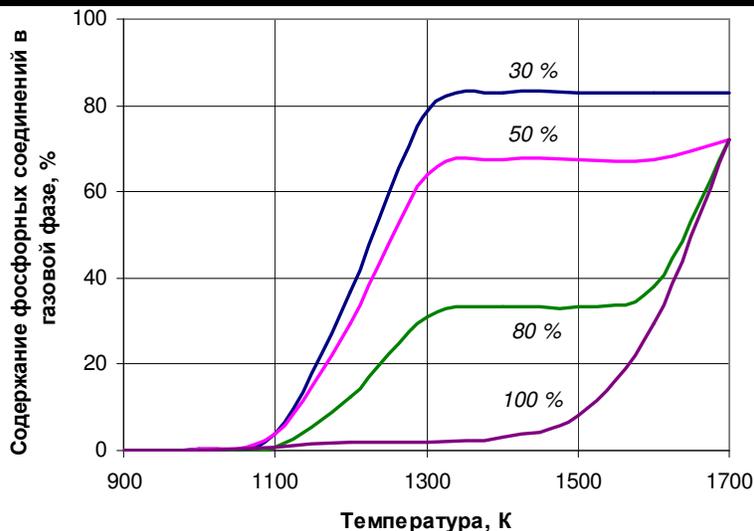


Рис. 2. Залежність вмісту фосфорних сполукувань в газовій фазі від температури в присутності сульфата заліза при $P = 0,1$ МПа (цифри над графічними залежностями показують суммарне процентне вмісту кальцієвих та магнієвих сполукувань від стехіометрично необхідної кількості для утворення трикальційфосфату)

Причому була встановлена оберненопропорційна залежність: чим менше суммарне процентне вмісту оксидів кальцію та магнію від стехіометрично необхідної для утворення $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, тим вище вмісту фосфорних сполукувань в газовій фазі. Підвищення масової частки оксидів кальцію та магнію в вихідній залізомарганцевій руді над стехіометрично необхідної кількості для утворення трикальційфосфату картину хімічних перетворень фосфорсодержащих продуктів не змінює, однак перехід фосфору в газову фазу відбувається при більш високих температурах.

На основі вищезазначеного можна зробити висновок, що гідрометалургічна переробка залізомарганцевих руд з підвищеним вмісту фосфору по вдосконаленій залізо-сульфатній технології термодинамічно можлива. Знаходження при цьому фосфорсодержащих сполукувань в конденсованій або газовій фазі буде залежати від хімічного складу вихідного сировини.

Висновки та напрямки подальших досліджень. В результаті виконаних термодинамічних досліджень складних багатокомпонентних систем $\text{Mn-Fe-P-Si-Ca-Mg-K-Na-O-H-N}$ та $\text{Mn-Fe-P-Si-Ca-Mg-Al-K-Na-S-O-H-N}$ були вивчені термодинамічні особливості гідрометалургічної переробки залізомарганцевих руд по вдосконаленій залізо-сульфатній технології. Це дозволило встановити характер впливу основних технологічних параметрів на процес обжигу залізомарганцевих руд в присутності сульфатизуючого агента – сульфату заліза. Для роз'яснення механізму та лімітуючих стадій необхідно визначити кінетичні характеристики гідрометалургічної переробки залізомарганцевих руд.

Список літератури

1. **Бичок В.Д., Сіроштан Т.Л.** Сучасний стан світового та українського ринку марганцю // Мінеральні ресурси України. – 2005. – № 1. – С. 15-18.
2. **Азарян В.А.** Разработка комплексной технологии предобогащения марганцевых руд // Metallurgicheskaya i gornorudnaya promyshlennost'. – 2003. – № 3. – С. 95-97.
3. **Дзюба О.И., Ярош Т.П.** Изучение термодинамических особенностей сульфатизирующего обжига железомарганцевых руд // Вісник Криворізького технічного університету. – 2007. – № 16. – С. 84-87.
4. **Ярош Т.П., Жуган Е.А.** Термодинамические предпосылки химического обогащения железомарганцевых руд // Вісник Криворізького технічного університету. – 2008. – № 21. – С. 86-89.
5. **Хитрик С.И., Гасик М.И., Кучер А.Г.** Получение низкофосфористых марганцевых концентратов. – К.: Техніка, 1969. – 200 с.
6. **Дзюба О.И., Ярош Т.П.** Термодинамический анализ высокотемпературного процесса дефосфорации марганцевых концентратов // Качество минерального сырья. – Кр. Рог: Минерал, 2005. – С. 266-270.
7. Керченский железорудный бассейн / **В.А. Арбузов, Л.Г. Бобрушкин, А.У. Литвиненко и др.** – М.: Недра, 1967. – 576 с.

© Ярош Т.П., Кушнирук Н.В., Козаченко Л.В., 2011

*Надійшла до редколегії 26.04.2011 р.
Рекомендовано до публікації д.т.н. Т.А. Олійник*