

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN
SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 1, Number 409 (2015), 19 – 23

SULFURIC ACID LEACHING OF MANGANESE ORE FROM "KARAMOLA" DEPOSIT

A. A. Zharmenov, A. B. Baeshov, A. B. Makhanbetov, B. E. Myrzabekov, Zh. D. Bedelova

RSE «National center on complex processing of mineral raw materials of the Republic of Kazakhstan»,
Almaty, Kazakhstan.
E-mail: armanmab@mail.ru

Key words: leaching, manganese, manganese ore, electrolysis, electrolytic manganese

Abstract. In the present work X-ray analysis of ore from “Karamola” deposit was carried out. Effectiveness of sulfuric acid leaching of manganese ore was investigated. The influence of the following parameters such as temperature, duration, ratio L: S and acid concentration on the behavior of manganese leaching was studied. Methods for purifying from impurities having a negative effect on the cathode reduction of manganese was presented.

УДК 669.1.01

МАРГАНЕЦҚҰРАМДАС «ҚАРАМОЛА» КЕНІН КҮКІРТ ҚЫШҚЫЛДЫ ОРТАДА СІЛТІСІЗДЕНДІРУ

Ә. А. Жәрменов, А. Б. Баешов, А. Б. Маханбетов, Б. Э. Мырзабеков, Ж. Д. Беделова

«ҚР Минералдық шикізатты кешенді қайта өңдеу жөніндегі Ұлттық орталығы» РМК, Алматы, Қазақстан

Тірек сөздер: сілтісіздендіру, марганец, марганец кені, электролиттік марганец.

Аннотация. Мақалада «Қарамола» марганецқұрамдас кеніне рентгендік құрылымдық талдау жүргізіліп, кенге күкірт қышқылды ортада сілтісіздендіру үрдісін жүргізудің тиімділігі зерттелді. Сілтісіздендіру үрдісі параметрлерінің (температураның, сілтісіздендіру ұзақтығының, қышқыл концентрациясының және С:Қ қатынасының) марганецтің бөлінуіне әсерлері зерттелді. Марганецтің катодтық тотықсыздануына кері әсер ететін қоспалардан тазарту әдістері ұсынылды.

Техниканың қарыштап дамуына байланысты көптеген метал және метал өнімдеріне деген сұраныс арытуда. Солардың бірі – марганец.

Қазақстан экономикасының негізі болып табылатын пайдалы қазбалары қатарында марганецтің де стратегиялық орны ерекше.

ТМД елдері арасында Қазақстан марганец қоры бойынша Украинадан кейін екінші орында. Мұнда кен құрамындағы марганец мөлшері салыстырмалы төмен. Шамамен 60 %-ға жуық кеннің құрамындағы марганецтің мөлшері 10-20 %-ды құраса, 30 %-ға жуық марганецқұрамдас кенде 20-30 % аралығында және жалпы кеннің 10 %-ында ғана 30 %-дан жоғары мөлшерде кездеседі. Алайда кедей кендер электролиз әдісімен металдық марганец алуда тиімді [1-2].

Металдық марганецті болатқа қосу арқылы болаттың беріктілігін бірнеше есеге арыттыруға болады. Мұндай арнайы болаттар өндіруде тазалығы жоғары марганец пайдаланылады. Тазалығы жоғары марганец алуда электролиздік әдіске басқа белгілі алюмотермиялық және силикотермиялық әдістері бәсекелес бола алмайды [3].

Арнайы болаттарға қосылатын металдық марганецтің мөлшеріне байланысты болаттың 200-ге жуық түрін алуға болады.

Қазіргі таңда өндірілетін электролиттік металдық марганецтің (ЕММ) 97,9 %-ын Қытайда, ал қалған 2,1 %-ын ОАР-да өндіреді. Аталған елдерде өндірілетін ЕММ-нің 42 %-ы тотықпайтын болаттар алуға жұмсалса, 32 %-ы басқа болат түрлерін өндіруге пайдаланылады.

Әлемде өндірілетін ЕММ-нің 87 %-ын Қытай өз ішкі сұранысын қамтамасыз етуге, оның ішінде 82 %-ы болаттық секторға жұмсалады. Сондықтан қазіргі уақытта марганец өнімдерін тұтынушы елдер Қытай нарығына тәуелді болып отыр. Осыған байланысты үлкен сұраныстағы марганецтің бай қорына ие Қазақстанда ЕММ-ді алу технологиясын жасау бүгінгі күннің өзекті мәселелерінің бірі [4].

Электролит қызметін атқаратын марганец сульфатының ерітіндісін дайындау мақсатымен, ұсынылып отырған жұмыста марганец кеніне күкірт қышқылды ортада сілтісіздендіру үрдісін жүргізіп, оған әсер ететін параметрлерді зерттеу міндеттеліп отыр.

Алынған нәтижелер және оларды талқылау

Қазақстанның стратегиялық қорына жатқызылған Алматы облысы, Алакөл маңындағы «Қарамола» кенін сілтісіздендіру үрдісін зерттеу, тотықсыздандырылған -0,1 мм фракциялы кенмен С:Қ-5:1 қатынасында 50 г/дм³ күкірт қышқылы қатысында жүргізілді.

«Қарамола» кенінің сынамасы рентгеноқұрылымдық талдау (РҚТ) арқылы сипатталды. РҚТ, ДРОН 3М дифрактометрінде CuK α сәулесін пайдалана отырып жүргізілді.

Рентгенограмма 2 θ масштабта 15°- 60° интервалда сатылы тәртіппен түсірілді, (саты – 0,1 град) әр бір саты 2 секунд сайын тіркеліп отырды. Алынған нәтижелерді өңдеу және элементарлы ұяшық параметрлерінің есептеулері STOE WIN XPOW Version 1.04 және «Powder-2» программалар көмегімен іске асырылды.

Кендегі марганец және басқа қоспалардың массалық үлестері төмендегі кестеде келтірілді (1-кесте).

1-кесте – «Қарамола» марганецқұрамдас кенінің құрамы

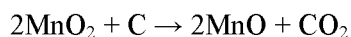
Сынама	Элементтер, %													Барл., %
	C	O	Na	Mg	Al	Si	S	K	Ca	Cr	Mn	Fe	Ba	
Mn кені	2,03	46,89	0,26	0,32	1,33	29,03	0,35	0,49	0,83	0,33	15,3	0,94	1,9	100

Алынған талдау нәтижесінен байқағанымыздай «Қарамола» кені, Қазақстанның басқа кендерінен құрамындағы темірдің және басқа да метал қоспаларының мөлшері салыстырмалы төмен болуымен ерекшеленеді. Ол кенді өңдеуде жұмысты біршама жеңілдетуге мүмкіндік береді, яғни марганец кенін гидрометаллургиялық өңдеудің технологиялық тізбектерінде арнайы темірден тазарту сатысының орындалуын қажет етпейді.

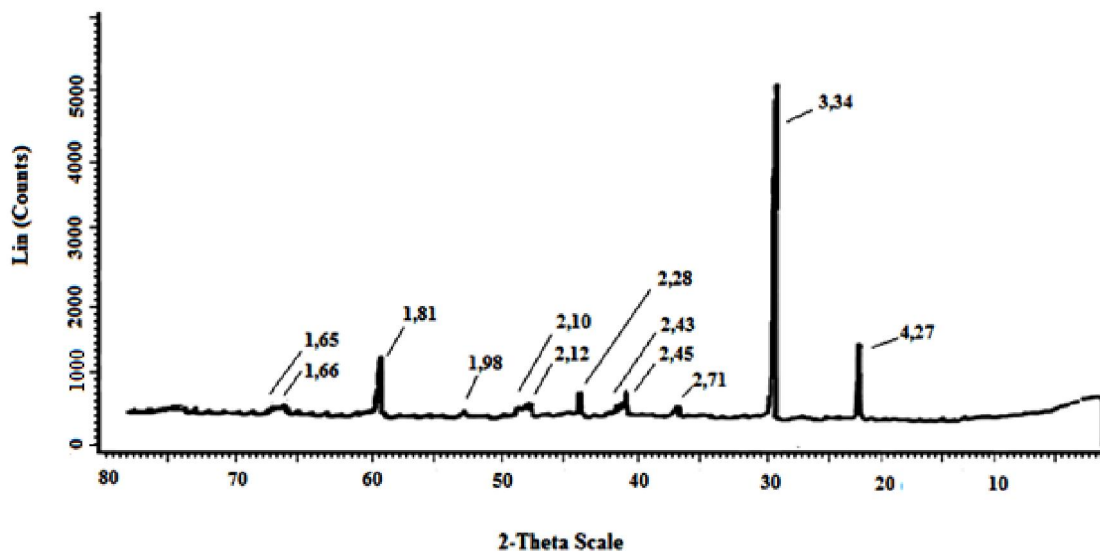
РҚТ-дан алынған рефлекстерге сәйкес келетін қосылыстарға қарап, «Қарамола» кені тотыққан кварцты, полианит-пиролюзитті және псиломеланды болып келетіндігін байқауға болады (1-сурет).

Тотыққан «Қарамола» кеніне жүргізілген сілтісіздендіру үрдісінен алдын, күйдіру арқылы тотықсыздандырып, марганецті күкірт қышқылды ортада ерігіштігі төмен марганец (IV) оксидінен сулы ортада ерігішті жоғары марганец (II) оксидіне дейін өткізу міндеттелді [5-6].

Күйдіру арқылы тотықсыздандыру үрдісі силитті қыздырғышты шахталы пеште 800 °С температурада, 2 сағ. уақыт жалпы кен массасының 10 %-ын құрайтын мөлшерде құрамындағы қоспалар мөлшері төмен шұбаркөл көмірін қосу арқылы жүргізілді:



Тотықсыздандыру үрдісінен кейін кен, салқындату мақсатымен пеште 12 сағатқа қалдырылды. Пештегі 110-130 °С температурада салқындап үлгермеген ыстық кенді сулы ерітіндімен араластыра отырып сілтісіздендіру үрдісін жүргізгенде, ерітінді температурасы қосымша ысытқыш қатысынсыз 35-37 °С-ты көрсетті. Сондықтан сілтісіздендіру үрдісіне температураның әсерін зерттеу 35 °С-тан басталды (2-кесте).



1-сурет. «Қармола» марганец кені.
 Рефлекстер, Å: 3,34; 4,27; 2,45; 2,28; 2,12; 1,98 және т.б. – α кварц SiO_2 (ASTM 5-490).
 Рефлекстер, Å: 2,71, 1,66 – β Fe_2O_3 (ASTM 39-238)
 Рефлекстер, Å: 2,10 – α Mn (ASTM 32-637)
 Рефлекстер, Å: 2,43; 1,65 – MnO_2 (ASTM 30-820)

2-кесте – Өртүрлі температураларда жүргізілген сілтісіздендіру үрдісінің нәтижелері

Сілтісіздендіру уақыты, мин.	Ерітіндідегі марганец (II) ионының концентрациясы г/дм ³	Марганецтің кеннен ерітінді құрамына өтуі, %
Сілтісіздендіру, 35 °C температурада		
30	10,52	34,65
60	12,27	40,42
90	12,57	41,40
120	12,78	42,09
Сілтісіздендіру, 70 °C температурада		
30	17,63	58,07
60	17,87	58,86
90	18,13	59,72
120	18,93	62,35
Сілтісіздендіру, 90 °C температурада		
30	17,47	57,54
60	20,73	68,28
90	22,23	73,22
120	23,70	78,06

Күйдіріп тотықсыздандырылған марганец кенімен жүргізілетін сілтісіздендіру үрдісіне әртүрлі параметрлердің әсерін зерттеу жұмыстары термостатталған шыны реакторда, ЭКРОС 8100 маркалы араластырғышта 400 айн/мин жылдамдықпен араластыра отырып іске асырылды. Сілтісіздендіру үрдісі кезінде ерітіндіге қосылған кенмен әлі әрекеттесіп үлгермеген қышқыл қалдығын бақылау мақсатымен үнемі орта pH-ы анықталып отырды.

Сілтісіздендіру үрдісіне температура мен уақыттың әсерін қарастырғанымызда (2-кесте), зерттеу нәтижелері көрсеткендей орта температурасын жоғарылатқан сайын марганецтің де ерітіндіге өтуі біршама жоғарылай түсетінін аңғартады. Сонымен қатар араластыру уақытының да

өсуі жоғары нәтиже беретіндігін байқауға болады. Үрдісті 90 °С температурада, 30 - 120 мин аралығында жүргізгенде, марганецтің кеннен ерітіндіге өтуі 26 %-ға өсіп, нәтижесінде марганец концентрациясы 17,47 г/дм³-ден 23,70 г/дм³-ге дейін жоғарылады. Үрдіс соңында ерітінді рН-ы 2-3 аралығында, яғни реакцияға түсіп үлгермеген қалдық күкірт қышқылының концентрациясы 0,05-0,1 г/дм³ мөлшерде болды. Қышқыл концентрациясын стехиометрия бойынша 94 г/дм³ мөлшерге өсіргенімізде, сілтісіздендіру соңында орта рН-ы 0,9-1,2 аралығында, қалдық қышқыл 4-7 г/дм³ мөлшерде болып, сәйкесінше марганецтің ерітіндіге өтуі 4,8 %-ға өсіп, 82,86 %-ды құрады.

Келесі зерттеу жұмысы С:Қ қатынасының марганец кенін сілтісіздендіруге әсерін анықтауға бағытталды. Жұмыс барысында С:Қ қатынасын 5:1 қатынастан төмендеткенімізде қойыртпақ қоюланып, оны механикалық араластыру және фильтрлеу үрдістері біршама қиындықтар туғызды. Фильтрлеу уақыты ұзарып, кек ылғалдылығы арытты. Сондықтан аталған параметрлерді өзгеріссіз қалдырып, тек С:Қ қатынасын 6:1 қатынасқа өсіргенімізде марганецтің ерітіндіге өтуі 87,81 %-ға жетті.

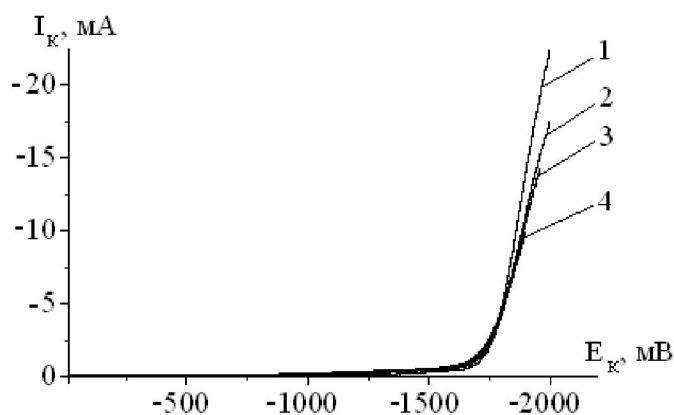
Марганец (II) иондарының тотықсыздану потенциалы электротеріс (-180 В) болғандықтан, метал электроэкстракциясы кезінде ерітінді құрамындағы қоспалар марганец иондарының катодтық тотықсыздануын шектеуі немесе катодтық металды ластауы мүмкін. Аталған әрекетті болдырмау үшін ерітіндіні сілтісіздендіру үрдісінен кейін басқа қоспалардан тазарту міндетті түрде жүргізілуі тиіс.

Ерітіндіні тазарту екі саты бойынша жүзеге асырылады:

гидролиттік тазарту – ерітіндіні реагент қатысында нейтралдау арқылы;

сульфидтік тазарту – аммоний сульфидін немесе күкірт сутегі газын жіберу арқылы [7].

Гидролиттік тазартуда әдетте аммиактың сулы ерітіндісін қосу арқылы ерітінді рН-ын 5-6 мәнге жеткенше нейтралдайды. Сульфидтік тазарту әдісі ерітіндіге аммоний сульфидін немесе күкірт сутегі газын жіберу арнайы қондырғыларда іске асырылады. Сондықтан мұндай тазарту үрдісі зертханалық жұмыстарда натрий сульфидімен жүргізіліп, натрий иондарының электролизге әсері қарастырылды.



2-сурет – Титан электродында натрий ионының әр түрлі концентрациясында түсірілген потенциодинамикалық-поляризациялық қисық: $V = 100$ мВ/с, $t = 25^\circ\text{C}$, $[\text{Na}^+]$ мг/дм³: 1 – 2; 2 – 4; 3 – 8; 4 – 16.

Электролит ерітіндісіндегі сутегі иондарының тотықсыздану потенциалының асқын кернеулігіне натрий иондарының әсері Р8 потенциостатында потенциодинамикалық-поляризациялық қисық түсіру арқылы зерттелді (2-сурет).

Түсірілген қисықтан сутегінің бөліну потенциалына 2–16 мг/дм³ мөлшердегі натрий ионының кері әсері болмайтынын аңғаруға болады.

Натрий ионының зерттелген концентрациялар аумағында сутегі бөліну потенциалы 1600 мВ-ты көрсетіп отыр. Сутегі бөліну потенциалының асқын кернеулігі алынған мәнде болуы, марганецтің катодтық тотықсыздануына натрий иондарының кері әсері болмайтындығын және сульфидтік тазарту әдісін натрий сульфидімен де жүргізуге болатындығын аңғартады.

Қорытынды. «Қарамола» марганецқұрамдас кеніне сілтісіздендіру үрдісін жүргізу барысында марганецтің ерітіндіге өтуіне температураның, қышқыл концентрациясының, араластыру уақы-

тының және С:Қ қатынасының әсері зерттелді. Алынған нәтижелерге сәйкес ерітінді температурасын 90° С-ға, күкірт қышқылының концентрациясын 94 г/дм³ мөлшерде, С:Қ қатынасын 6:1 қатынаста ұстап, 2 сағат араластыру арқылы марганецтің ерітіндіге өтуі 87,81 %-ға жеткізілді.

Марганец (II) оксидінің ауада тез тотығып кететінін ескерсек, тотықсызданған кенді ауа қатысында салқындату уақытын мүмкіндігінше азайту және ыстық кенмен сілтісіздендіру үрдісін жүргізу арқылы марганецтің ерітіндіге өтуін көрсетілген нәтижеден де жоғарылатуға болады. Сонымен қатар марганец ерітіндісін басқа түсті метал иондарынан сульфидтік тазарту үрдісін натрий сульфидімен де жүргізуге болатындығы ұсынылды.

Зерттеу жұмыстарын ары қарай жалғастырыу, марганец кенін сулы ортада өңдеу әдісін жеңіл, әрі тиімді етуге мүмкіндік береді.

ӘДЕБИЕТ

- [1] Толымбеков М.Ж., Святлов Б.А. Состояние марганцевой базы Казахстана и пути ее развития // «Физико-химические и технологические вопросы металлургического производства Казахстана» сб. научн. тр. ХМИ. – Алматы, 2002. – Т. 30. – С. 92.
- [2] Маханбетов А., Баспов А., Жарменов А., Мырзабеков Б., Табылганова А. Марганец (II) иондарының нейтралды ортада тотықсыздануы // Промышленность Казахстана. – 2014. – С. 81-83.
- [3] Ужкенов Б.С., Мазуров А.К., Селифонов Е.М. Состояние сырьевой базы железных, марганцевых и хромитовых руд Казахстана и перспективы развития черной металлургии на период до 2030 года // Индустрия Казахстана. – 2003. – № 10 (18). – С. 23.
- [4] <http://www.cmmarket.ru/markets/mnworld.htm>
- [5] Пат. 2174156 РФ Способ переработки бедных марганецсодержащих руд / Малов Е.И., Хвостов В.П., Свендинский А.Т.; опубл. 27.03.2007.
- [6] Пат. 2296174 РФ Раствор для выщелачивания оксидно-марганцевых руд / Невская Е.Ю., Горичев И.Г., Изотов А.Д., Зайцев Б.Е.; опубл. 27.03.2007.
- [7] Жарменов А.А., Хомяков А.П., Романов Г.А., Табылганова А.Н., Маханбетов А.Б., Малахов В.А., Шарипов Р.Х., Дагубаева А.Д. Получение металлического марганца из руд месторождения «Карамола» электролизом сульфатных растворов // Промышленность Казахстана. – 2013. – С. 83-88.

REFERENCES

- [1] Tolymbekov M.Zh., Svyatov B.A. State of manganese base in Kazakhstan and ways of its development. «Physico-chemical and technological issues of metallurgical production in Kazakhstan» coll. scient. works. CMI. Almaty: **2002**, 30, 92 (in Russ.).
- [2] Makhanbetov A., Bayeshov A., Zharmenov A., Myrzabekov B., Tabylganova A. Manganese (II) ions and neutral environment, reduction. *Promyshlennost' Kazakhstana*, **2014**, 1 (82), 81-83 (in Kaz.).
- [3] Uzhkenov B.S., Mazurov A.K., Selifonov Ye.M. The state of the raw material base of iron, manganese and chromite ores of Kazakhstan and prospects of development of the steel industry for the period up to 2030. *Industriya Kazakhstana* **2003**, 10 (18), 23 (in Russ.).
- [4] <http://www.cmmarket.ru/markets/mnworld.htm>
- [5] Pat. 2174156 RF. Processing method of manganese poor ores. Malov Ye.I., Khvostov V.P., Svetsinskiy A.T.; 27.03.2007 (in Russ.).
- [6] Pat. 2296174 RF. Leach solution oxide of manganese ore. Nevskaya Ye.YU., Gorichev I.G., Izotov A.D., Zaytsev B.Ye.; . 27.03.2007 (in Russ.).
- [7] Zharmenov A.A., Khomyakov A.P., Romanov G.A., Tabylganova A.N., Makhanbetov A.B., Malakhov V.A., Sharipov R.Kh., Dagubayeva A.D. Getting manganese metal from ore deposits "Karamola" electrolysis of sulfate solutions. *Promyshlennost' Kazakhstana*, 2013, 83-88 (in Russ.).

СЕРНОКИСЛОТНОЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ МАРГАНЕЦСОДЕРЖАЩЕЙ РУДЫ МЕСТОРОЖДЕНИЯ «КАРАМОЛА»

А. А. Жарменов, А. Б. Баспов, А. Б. Маханбетов, Б. Э. Мырзабеков, Ж. Д. Белелова

РГП «Национальный центр по комплексной переработке минерального сырья Республики Казахстан»,
Алматы, Казахстан

Ключевые слова: выщелачивание, марганец, марганцевая руда, электролитический марганец.

Аннотация. В работе был проведен рентгенофазовый анализ руды месторождения «Карамола». Исследована эффективность сернокислотного выщелачивания марганецсодержащей руды. Изучено влияние основных параметров выщелачивания – температура, продолжительность, соотношение Ж:Т и концентрации кислоты на извлечение марганца.

Поступила 05.02.2015г.