**Скопов Сергей Вениаминович. Усовершенствованная сернокислотная технология производства диоксида марганца : диссертация ... кандидата технических наук : 05.16.02 / Скопов Сергей Вениаминович; [Место защиты: Ур. гос. техн. ун-т].- Екатеринбург, 2009.- 156 с.: ил. РГБ ОД, 61 09-5/2648**

**Уральский государственный технический университет - УПИ**

**Кафедра металлургии тяжелых цветных металлов**

**На правах рукописи**

**04200957975**

**СКОПОВ Сергей Вениаминович**

**УСОВЕРШЕНСТВОВАННАЯ СЕРНОКИСЛОТНАЯ**

**ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА ДИОКСИДА МАРГАНЦА**

**Специальность 05.16.02 - Металлургия чёрных, цветных и редких**

**металлов**

**Диссертация на соискание ученой степени**

**кандидата технических наук**

**Научный руководитель - член-корр. РАН, профессор Набойченко С.С.**

**Екатеринбург 2009**

**СОДЕРЖАНИЕ**

**Стр.**

**ВВЕДЕНИЕ 4**

**1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ПРОИЗВОДСТВА**

**ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА МАРГАНЦА 6**

**1Л. Способы переработки марганцевого сырья 7**

**1.2. Способы сернокислотного восстановительного выщелачивания**

**оксидного марганцевого сырья 11**

**1.3. Обзор работ по выбору анодного материала для электролиза ЭДМ 15**

**1.4. Выбор направления исследований. Выводы 19**

**2. КИНЕТИКА СЕРНОКИСЛОТНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ**

**ДИОКСИДА МАРГАНЦА • 22'**

**2.1. Условия восстановительного выщелачивания диоксида**

**марганца 22**

**2.2. Кинетика выщелачивания диоксида марганца 26**

**2.2.1. Методика выщелачивания 27**

**2.2.2. Влияние скорости перемешивания . 28**

**2.2.3. Влияние температуры выщелачивания 30**

**2.2.4. Влияние расхода восстановителя 39**

**2.2.5. Влияние концентрации серной кислоты 47**

**2.2.6. Обсуждение результатов 51**

**2.3. Выводы 63**

**3. ХАРАКТЕРИСТИКА МАРГАНЦЕВОЙ РУДЫ 65**

**3.1. Химический и фазовый состав руды 65**

**3.2. Выводы 1 70**

**4. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ПЕРЕРАБОТКЕ**

**МАРГАНЦЕВОЙ РУДЫ 71**

**4.1. Выщелачивание марганца . 71**

**4.1.1. Методика эксперимента 71**

**4.1.2. Влияние расхода серной кислоты 73**

**4.1.3. Влияние расхода восстановителя 7 6**

**4.1.4. Влияние крупности руды 78**

**4.1.5. Влияние температуры и продолжительности процесса 79**

**4.1.6. Противоточное двухстадийное выщелачивание руды 80**

**4.2. Электролитическое осаждение диоксида марганца 87**

**4.2.1. Подготовка электролита 8 9**

**4.2.2. Методика экспериментов 91**

**4.2.3. Лабораторные исследования 95**

**4.3. Выводы 113**

**5. ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННЫЕ ИСПЫТАНИЯ ТЕХНОЛОГИИ**

**ПОЛУЧЕНИЯ ЭДМ 115**

**5.1. Технологическая и аппаратурная схема процесса 115**

**5.2. Результаты испытаний 120**

**5.3. Выводы 131**

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ 133**

**СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ 139**

**ПРИЛОЖЕНИЕ 1 151**

**ПРИЛОЖЕНИЕ 2 152**

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

* Электролитический диоксид марганца, являющийся основой для создания химических источников тока различного назначения, в Российской Федерации не производится и ввозится из стран ближнего (Грузия) и дальнего (Япония, Индия и др.) зарубежья.

В мировой практике ЭДМ производят из высококачественных марганцевых руд и концентратов. Отсутствие промышленного освоения месторождений марганцевых руд на территории России ставит в зависимость отечественные предприятия ряда отраслей промышленности от зарубежных поставок марганцевого сырья и продуктов на основе марганца и делает актуальным использование марганцевых руд небольших местных месторождений для развития малотоннажных производств марганцевой продукции, в том числе ЭДМ.

* Анализ литературы показал, что основным современным способом для создания производства ЭДМ в России является его получение электролизом\* сульфатных растворов. Необходимость разработки сернокислотной технологии производства ЭДМ определяется вовлечением в переработку бедных низкокачественных марганцевых руд Уральского месторождения, применением совмещенного процесса восстановления оксидов марганца и сернокислотного выщелачивания в присутствии металлического железа, разработкой и испытанием нового активированного анода для электролиза ЭДМ, позволяющего интенсифицировать электролиз и работать при повышенных плотностях тока.
* Методом моделирования диаграмм Е-pH системы Mn-Fe-H20 в программной среде HSC 4.0 определены области существования соединений марганца и железа в зависимости от pH, окислительного потенциала и концентрации реагентов. Анализ диаграмм Е-pH позволил установить термодинамическую возможность восстановления окисленной формы марганца (IV) до Мп(П) продуктами растворения металлического железа в серной кислоте - водородом и ионами Fe(II) в областях pH ниже 7 и потенциалах не ниже потенциала устойчивости воды для соответствующих значений pH. При повышении потенциала раствора более 0,78В при рН<2 восстановительные свойства раствора снижаются.
* Методом порошков изучены кинетические закономерности процесса сернокислотного восстановительного выщелачивания диоксида марганца. Построены и интерпретированы зависимости извлечения марганца в раствор. Скорость выщелачивания марганца в присутствии железа металлического:
1. увеличивается пропорционально повышению концентраций серной кислоты и расхода железа;
2. существенно зависит от поверхности материала;
3. незначительно зависит от интенсивности перемешивания и от температуры в интервале 60-90°С;
4. снижается по мере увеличения его продолжительности.

Процесс протекает во внутридиффузионной области и подчиняется закономерностям диффузионной кинетики с участием двух реагентов. Наблюдаемая кинетика определяется скоростью доставки реагентов через раствор в порах нерастворимого остатка от выщелачивания в зону реакции: серной кислоты (при ее дефиците) или продуктов растворения металлического железа в серной кислоте - сульфата железа (II) и водорода (при избытке кислоты).

* Анализ пробы марганцевой руды Полуночного месторождения показал, что руда относится к смешанному типу: марганец находится, в основном, в виде карбонатов (родохрозит, манганокальцит), а также (25% отн.) оксидов и гидроксидов (псиломелан, манганит, пиролюзит).

Фазовым анализом установлена тесная ассоциация минералов марганца с нерудными минералами группы кремнезема и глинистыми: последние

образуют тонкие включения в марганцевых агрегатах. Для переработки исследуемой марганцевой руды с получением ЭДМ предложена сернокислотная технология, включающая выщелачивание марганца из руды, очистку раствора сульфата марганца от примесей и электролитическое осаждение диоксида марганца.

* Результаты лабораторных исследований позволили оптимизировать технологические параметры основных стадий процесса. Для исследуемой руды эффективно выщелачивание в присутствии восстановителя (стехиометрический расход) в две стадии противотоком с использованием отработанного

л л

электролита, содержащего 25г/дм марганца, 40-50 г/дм серной кислоты. Извлечение марганца в раствор достигает 94-97%.

Глубокая очистка раствора сульфата марганца от примесей железа, никеля, кобальта, меди, цинка, свинца осуществляется в присутствии окислителя и достигается за счет гидролитического осаждения известковым молоком основной массы примесей при pH = 6,5-7,0, температуре - 95-99°С и доочистки в результате сорбции микропримесей на развитой поверхности объемного осадка гидроксида железа (III). Очистку рекомендуется осуществлять в следующих вариантах:

1. непосредственно в пульпе после выщелачивания;
2. в растворе после выщелачивания, содержащем 2-4 г/дм3 железа;
3. в сливе после отделения грубых песков, содержащим шламы - тонкий осадок гидроксида железа.