

Изобретение относится к области металлургии, в частности к способам гидрометаллургической переработки марганцевых руд.

Наиболее близким к предлагаемому является способ очистки минерального сырья от фосфора, включающий взаимодействие пульпы минерального сырья с катионитом КУ-2х8 с последующей регенерацией сорбента. Этот способ не является способом переработки марганецсодержащего сырья, но поскольку задача получения марганцевых химконцентратов неотделима от проблемы их обесфосфоривания, этот способ выбран в качестве способа-прототипа, как наиболее близкий по технической сущности. В указанном способе готовят водную пульпу при соотношении  $T : Ж = 1 : 10 - 15$  с  $pH = 1,5 - 2$  вносят катионит КУ-2х8 в количестве, обеспечивающем его соотношение к сухому продукту  $(3 - 5) : 1$  и перемешивают в течение 2 - 4 часов. После отделения катионита от пульпы его регенерируют умягченной водой при температуре ниже  $10^{\circ}C$ .

Недостатком указанного способа является то, что при обесфосфоривании марганецсодержащего сырья не удается добиться при указанных условиях ни достаточно полного обесфосфоривания, ни эффективной регенерации катионита. К недостаткам следует отнести также неуниверсальность способа, т.е. возможность применения только одного типа катионита.

Задачей заявляемого изобретения является повышение эффективности переработки марганецсодержащих руд с одновременным получением марганцевых химконцентратов и обесфосфоренного продукта, при использовании катионитов различных типов.

Технический результат, достигаемый при осуществлении способа, заключается в повышении эффективности обесфосфоривания и регенерации, снижении числа стадий последующей переработки обесфосфоренного продукта.

Указанный результат достигается тем, что исходное марганецсодержащее сырье (карбонатные или смешанные руды, концентраты карбонатных, смешанных или окисленных марганецсодержащих руд) контактируют в виде пульпы с катионитом при  $pH = 1,5 - 2$  при соотношении руда : катионит =  $1 : 2 \div 3$ ,  $T : Ж = (1 : 1) \div (1 : 10)$  в течение 2 часов и более. После разделения фаз образуются три продукта: обесфосфоренный марганецсодержащий продукт (кек), раствор и марганецсодержащий катионит. Распределение марганца и фосфора по продуктам зависит от конкретных условий выполнения способа и типа руды. В качестве сорбента используют: сульф-, карбонатные, фосфатные и комплексобразующие катиониты. Регенерация катионита осуществляют двух-трехкратно  $10 - 15\%$  - ными растворами соляной кислоты при  $T : Ж = 1 : 10$ . Из полученных при регенерации растворов при  $pH = 7,2 - 10$  осаждают марганцевый химконцентрат, Обесфосфоренный продукт (кек) направляют на выплавку ферромарганца или силикомарганца.

Отличительными от способа-прототипа признаками являются: использование катионитов различных типов; режимы осуществления

сорбции и регенерации.

Способ осуществляют следующим образом. Навеску исходной марганецсодержащей руды или концентрата измельчают до крупности  $0,1 - 3,15$  мм, готовят водную пульпу с  $pH = 1,5 - 2$  и вносят катионит так, чтобы соотношение руда : катионит составляло  $1 : (1 \div 3)$ , а  $T : Ж = 1 : 1(1 \div 10)$ . Пульпу перемешивают в течение 2 часов и более. Затем отделяют раствор центрифугированием или декантацией, а кек от ионита отделяют на сетке (при крупности руды менее  $0,3 - 0,5$  мм) или на концентрационном столе (при крупности более  $0,3 - 0,5$  мм). Катионит регенерируют 2 - 3 раза растворами соляной кислоты ( $10 - 15\%$ ) при  $T : Ж = 1 : 1 \div 1 : 10$ . Полученные растворы объединяют, нейтрализуют известью или аммиаком и при  $pH = 7,0 - 10$ , осаждают марганцевый химконцентрат.

Переработке подвергали смешанные и карбонатные марганцевые руды, концентраты карбонатных, смешанных и окисленных руд, выделенные из месторождений Украины: Большой Токмак и Александровское. Ниже использованы следующие обозначения:

МГ-1 концентрат окисленной руды, содержание  $P_2O_5 - 0,83$ ;

МН - 39,2, фосфористость  $- 9,25 \cdot 10^{-3}$ ;

МГ-2 - шламы гравитационного обогащения смешанной руды, содержание  $P_2O_5 - 0,27\%$ , Мп -  $15,3\%$ , фосфористость  $7,7 \cdot 10^{-3}$ ;

МГ-3 - концентрат карбонатной руды, содержание  $P_2O_5 - 0,57\%$ , Мп -  $32,4\%$ , фосфористость  $7,7 \cdot 10^{-3}$ ;

АОФ - карбонатная руда месторождения Александровское, содержание  $P_2O_5 - 1,15\%$ , Мп -  $29,9\%$ , фосфористость  $- 1,68 \cdot 10^{-2}$ ;

БТ - карбонатная руда месторождения Большой Токмак, содержание  $P_2O_5 - 0,47\%$ , Мп -  $18,4\%$ , фосфористость  $- 11,1 \cdot 10^{-2}$ .

Эти продукты обрабатывали так, как описано выше. Конкретные условия и результаты осуществления способа приведены в таблицах.

Примеры 1 - 14. Переработка марганецсодержащей руды с использованием катионитов различных типов (табл.1): сульфатных, карбоксильных, фосфорсодержащих, комплексобразующих. Как следует из табл.1, для обесфосфоривания марганцевых руд (различных типов) могут быть успешно использованы как сульфокатиониты (причем не только КУ-2х8, как в способе-прототипе, но и КУ-2х4, КУ-23к), так и карбоксильные, фосфорсодержащие и некоторые марки комплексобразующих. Практически во всех случаях наблюдается снижение фосфористости кеков, а при переработке карбонатных руд и из концентратов, кроме того, происходит частичное разложение руды (примеры 1, 4 - 6). Соотношение  $P : Mn$  на катионитах понижается по сравнению с исходным сырьем в 5-20 раз. Таким образом обоснована возможность использования широкого спектра катионитов для переработки марганецсодержащих руд.

Пример 15 - 24. Обоснование выбора режимов осуществления процесса (соотношение катионит : руда, твердое : жидкое). В табл.2 приведены примеры осуществления способа на границах выбранных режимов (примеры 16, 18, 21, 23), в середине интервалов (примеры 17, 22) и за их пределами (примеры 15, 19, 24). Как видно

из данных табл.2, увеличение соотношений  $P : K$  и  $T : Ж$  сверх  $1 : 3$  и  $1 : 10$  соответственно, нецелесообразно, так как не приводит к дальнейшему улучшению результатов. При уменьшении соотношения  $P : K$  до  $1 : 0,5$  процесс неэффективен. Осуществление процесса при  $T : Ж 1 : 1$  технически невозможно.

Примеры 25 - 34. Обоснование режима проведения десорбции марганца с катионита. Приведены примеры (табл.3), иллюстрирующие распределение марганца по катиониту и трем растворам элюирования, в зависимости от концентрации соляной кислоты и соотношения  $T : Ж$  на каждой стадии десорбции. Как видно из табл.3, оптимальными условиями являются: концентрация  $HCl$  10 - 15%, соотношение  $T : Ж = 1 : 1 \div 1 : 10$ . При 2 - 3-кратной десорбции в таких условиях в раствор переходит с катионита 90 - 99% марганца. При увеличении концентрации кислоты (пример 25) степень десорбции снижается, по-видимому, из-за вторичной сорбции. При уменьшении концентрации ниже 10% (пример 30), степень десорбции также снижается из-за недостатка кислоты. Осуществить процесс при  $T : Ж 1 : 1$  (т.е.  $1 : 0,5$  и т.д.) не представляется возможным. Увеличение  $T : Ж$  свыше  $1 : 10$  (до  $1 : 15$  и т.д. - пример 34) не имеет смысла, т.к. степень десорбции уже не увеличивается.

Примеры 35 - 42. Обоснование выбора режима осаждения марганца из раствора. Приведены примеры, иллюстрирующие степень извлечения марганца из раствора элюирования в осадок в зависимости от pH среды. В качестве осадителя использовали известь и аммиак. Как видно из табл.4, при использовании обоих реагентов удовлетворительные результаты (содержание марганца в осадке более 36%, степень извлечения из раствора более 80%) наблюдаются при  $pH > 7$ . При  $pH < 7$  (пример 35) степень извлечения и концентрация осадка недостаточно высоки. Увеличение pH свыше 10 возможно, но нерационально, так как требует, во-первых, большого расхода щелочного реагента, а, во-вторых, хотя степень извлечения марганца из раствора увеличивается почти до 100%, при этом снижается качество осадков (примеры 41, 42).

Таким образом, осаждение марганца целесообразно вести при  $pH = 7 - 10$ .

Примеры 43 - 44 - примеры осуществления способа для различных типов сырья в оптимальных условиях.

Пример 43. Концентрат карбонатной руды МГ-3, крупностью 1мм контактировали с сульфокатионитом КУ-2х8 при соотношении  $P : K = 1 : 2$  и  $T : Ж = 1 : 10$  в течение трех часов. Далее фазы разделяли (жидкое от твердого - центрифугированием, руду от катионита - на концентрационном столе), катионит регенерировали 10% - ным раствором соляной кислоты при  $T : Ж = 1 : 1$  дважды и промывали водой при том же соотношении. Из элюата (раствора регенерации) осаждали марганцевый химконцентрат аммиаком при  $pH = 8,2$ .

Результаты приведены в табл.5.

Пример 44. Карбонатную руду АОФ, крупностью 3,15мм, обесшламленную по классу - 0,05мм контактировали с катионитом КУ-2х8 при соотношении  $P : K = 1 : 3$  и  $T : Ж = 1 : 10$  в течение

двух часов, фазы разделения, как в примере, катионит дважды регенерировали 16% - ным раствором соляной кислоты ( $T : Ж = 1 : 1$ ) и из полученных элюатов аммиаком при  $pH = 9$ . Результаты приведены в табл.6.

Таким образом, как видно из приведенных примеров, предлагаемый способ переработки марганецсодержащих руд позволяет за одну стадию обработки руды существенно снизить содержание в ней фосфора, с одновременным получением качественного (35 - 40%) марганцевого химконцентрата.

Следует отметить, что проверка способа в условиях укрупненных лабораторных испытаний показала, что его применение позволяет в процессе дальнейшей переработки на силико(ферро)марганец исключить одну стадию плавки. Была наработана партия марганцевого концентрата для выплавки на силико(ферро)марганец, для которого важна низкая фосфористость исходного сырья. Результаты плавки показали, что за одну стадию возможно получение 60% - ных марганцевых концентратов с низким (0,45) фосфором, в то время, как без предварительного обесфосфоривания получены только 40% - ные марганцевые концентраты с высоким фосфором (1,5). Таким образом, применение предлагаемого способа при получении силико(ферро)марганца позволяет сократить одну стадию плавки и повысить качество выплавленного концентрата.

## Переработка марганецсодержащей руды с исп

Переработка марганецосодержащей руды с использованием										
Пример	Тип кат.	Руда	Пример	Руда	Соотношение		Выход кека, %	Распределение		
					Р:К	Т:Ж		фосфор		
								кек	раствор	кат.
			15	МГ-3	1:0,5	1:5	97,5	70,3	25,3	4,4
			16	МГ-3	1:1	1:5	63	39,2	40,0	20,8
			17	БТ	1:2	1:5	66,0	39,0	52,7	8,3
			18	МГ-2	1:3	1:5	89,3	27,6	67,0	5,4
			19	МГ-1	1:5	1:5	80	39,5	45,0	15,5
			20	МГ-3	1:3	1:5	63,0	38,5	44,0	17,5
			21	МГ-3	1:2	1:1	71,7	49,0	45,0	6,0
			22	МГ-3	1:2	1:5	69,6	33,7	45,2	21,1
			23	МГ-3	1:2	1:10	68,5	35,2	48,0	16,8
			24	МГ-3	1:2	1:15	67,3	35,6	49,1	15,3
6	Сульфат. КУ-2х4	МГ-3			2:1		58,3			
7	Сульфат. КУ-23К	МГ-3			2,5:1		64,3			
8	Карбоксильн. СГ/1М	БТ			1,5:1		85,6			
9	Карбоксильн. СГК-7	МГ-1			2:1		95,0			
10	Карбоксильн. КМ-2П	МГ-2			1,5:1		91,1			
11	Фосфорсод. КМДФ	БТ			1:1		89			
12	Фосфорсод. СФ-5	МГ-1			1,5:1		98			
13	Комплексообр. ВП	МГ-1			1:1		81,0			
14	Комплексообр. ВП	МГ-2			2:1		89,3			

Продолжение табл. 1

Пример	Распределение элементов, %						Фосфористость. $10^{-3}$	
	фосфор			марганец			исх.	кека
	кек	раствор	кат.	кек	раствор	кат.		
1	40,2	56,4	3,4	32,8	2,0	65,2	11,1	11,5
2	49,5	45,0	5,5	79,3	3,2	17,5	9,25	4,8
3	39,2	59,5	1,3	89,6	0,1	10,3	7,7	3,6
4	39,4	58,8	1,8	61,2	5,5	33,3	7,7	5,7
5	46,5	50,0	3,5	63,3	7,5	29,2	7,7	5,5
6	47,0	48,9	4,1	62,8	2,7	34,5	7,7	5,8
7	40,5	53,7	5,8	64,7	15,6	19,7	7,7	4,7
8	65,6	31,3	3,1	85,3	6,9	7,8	11,1	8,4
9	79,3	19,6	1,1	94,5	3,0	2,5	9,25	6,7
10	66,0	29,7	4,3	98,1	0,1	1,8	7,7	5,2
11	72,3	22,8	4,9	97,3	0,20	2,5	11,1	8,6
12	89,5	4,9	5,6	98,4	1,2	0,4	9,25	8,4
13	54,3	40,9	4,8	91,5	7,5	1,0	9,25	5,5
14	68,4	27,9	3,7	88,2	8,3	3,5	7,7	6,0

Влияние концентрации соляной кислоты

Пример	Концентрация HCl, Т:Ж		конечн.
	%	на кажд. стадии	
25	30	1:1	41,7
26	15	1:1	10,6
27	12	1:1	9,2
28	10	1:1	6,5
29	10	1:1	6,8
30	5	1:1	40,8
31	1	1:1	81,9
32	10	1:5	2,1
33	10	1:10	0,5
34	10	1:15	0,5

Продукт, стадия	Выход, %	Содержание, %	
		Mn	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Исходный МГ-3	100,0	32,4	0,3
1. Стадия обесфосфоривания			
Кек	57,5	31,5	0,3
Раствор	1000	0,28	0,0
Катионит	200	5,8	0,3
2. Стадия регенерации катионита			
Элюат (смесь)	400	2,5	0,0
Катионит после реген.	198	0,4	0,0
Водная промывка	200	0,3	0,0
3. Осаждение марганцевых химкомпонентов			
Осадок	21,6	39,1	0,3
Фильтрат	430	0,38	0,0

Влияние pH на выделение марганцевых химических соединений катионами

Пример	pH	Расход осадка, %
35	5,8	11,4
36	7,0	6,3
37	7,6	12,9
38	8,9	5,2
39	9,2	11,5
40	10,0	8,0
41	11,0	12,5
42	11,5	13,8

Продукт, стадия	Выход, %	Содержание, %	
		Mn	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Исходная руда АОФ	100,0	30,0	1,15
1. Стадия обесфосфоривания			
Кек	7,8	38,0	1,1
Раствор	1200	0,13	0,0
Катионит	300	7,5	0,0
2. Стадия регенерации катионита			
Элюат (смесь)	550	3,67	0,00
Катионит конечн.	300	0,81	0,01
3. Стадия осаждения химических соединений			
Осадок	50,0	39,5	0,01
Фильтрат	600	0,065	0,00