

УДК 669.743 + 669.243

*О.И. Нохрина¹, И.Д. Рожихина¹, О.Ю. Кичигина¹,
Ю.В. Горюшкина¹, А.П. Родзевич²*

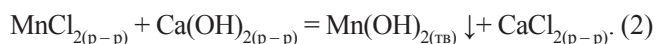
¹ Сибирский государственный индустриальный университет

² Юргинский технологический институт (филиал) Томского политехнического университета

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ИЗВЛЕЧЕНИЯ МАРГАНЦА И НИКЕЛЯ ИЗ ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКОГО МАРГАНЕЦСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ ПРИ ЕГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИИ ХЛОРИДНЫМИ РАСТВОРАМИ

Запасы марганца месторождений России представлены бедными, преимущественно карбонатными и высокофосфористыми рудами, не пригодными для выплавки даже рядовых марганцевых сплавов. Механическими способами, относящимися к наиболее дешевым, понизить содержание фосфора в рудах не удастся, так как он, как правило, представлен сложными соединениями с марганцем [1]. В настоящее время из всех известных способов дефосфорации марганцевых руд в промышленных условиях освоено только электрометаллургический.

Для руд России, особенно карбонатных, перспективным и универсальным является кальций-хлоридный способ, представляющий собой автоклавное выщелачивание карбонатной марганцевой руды раствором хлорида кальция при температуре 493 – 513 К [2]. Суть этого способа описывается следующими обменными реакциями:



На первой стадии тонко размолотая руда обрабатывается при температуре 493 – 513 К насыщенным раствором хлорида кальция. На второй стадии раствор после отделения осадка обрабатывается известковым молоком. Для получения концентрата выпавший во второй реакции осадок прокаливают.

К достоинствам способа относятся, во-первых то, что в ходе выщелачивания марганца расходуется только один реагент – недефицитное известковое молоко, а хлорид кальция регенерируется, во-вторых, вредные

примеси, в частности, соединения фосфора, кремния, серы, присутствующие в марганцевой руде, не растворяются в насыщенном растворе хлорида кальция. Поэтому такая сложная операция, как очистка раствора от вредных примесей, не требуется. Однако при использовании этого способа из природных минералов с хлоридом кальция интенсивно реагирует только карбонат марганца. Другие природные минералы, например, часто встречающиеся в оксидных рудах оксиды MnO_2 и Mn_2O_3 , силикаты MnSiO_3 и Mn_2SiO_4 , с хлоридом кальция не реагируют.

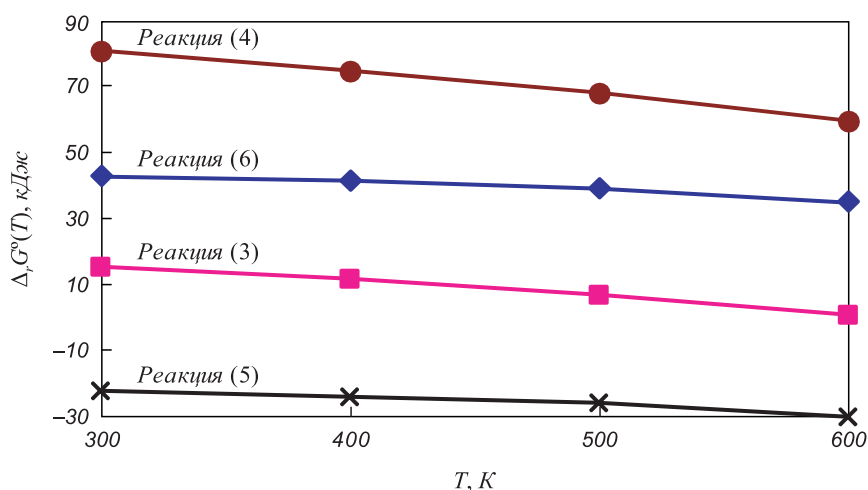
Авторами [3 – 5] были разработаны технологические схемы кальций-хлоридного обогащения с добавлением в растворитель хлорида железа (II), позволяющие получать высококачественные марганцевые концентраты из руд и железомарганцевых конкреций (ЖМК) различного химического и минерального состава, а также отвального шлака и пыли производства марганцевых сплавов. Извлечение марганца в концентрат составляет 93 – 94 %; полученный концентрат содержит 59 – 64 % Mn, 0,02 – 0,50 % Fe_2O_3 , 0,5 – 1,0 % SiO_2 , 0,004 – 0,009 % P, следы S, 3 – 4 % CaO, 3 – 5 % CaCl_2 .

Известно, что железомарганцевые конкреции Тихого океана и Финского залива в своем составе имеют никель, кобальт и другие примеси цветных металлов; так, содержание никеля составляет около 0,5 %, кобальта до 0,27 %. Эти металлы при кальций-хлоридном обогащении остаются в «хвостах», в то время как никель является одним из важных легирующих элементов. В настоящее время на границе Кемеровской области и Алтайского края были обнаружены месторождения марганцевых руд, содержащих примеси цветных металлов. Химический состав этих руд приведен в табл. 1 [5].

Таблица 1

Химический состав марганцевых руд и ЖМК

Месторождение	Химический состав, % (по массе)											
	Mn	Fe _(общ)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	P	S	CaO	MgO	BaO	Ni	Co	Cu
Сугул	20,4	2,0	50,6	6,96	0,039	< 0,1	0,75	0,77	0,1	0,5	3,0	0,7
Чумай	48,8	3,0	17,5	5,90	0,225	< 0,1	Н. о.	0,68	0,07	0,5	3,0	0,2
ЖМК	15,17	16,2	13,74	3,6	0,255	< 0,1	2,6	2,01	Н. о.	0,46	0,27	0,22

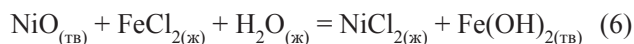
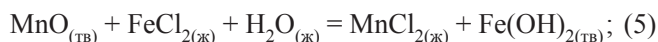
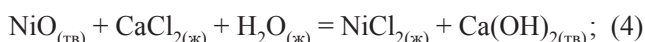
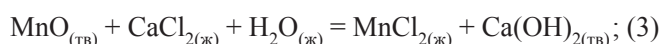


Зависимость стандартных энергий Гиббса реакций (3) – (6) от температуры

Из представленных данных следует, что руды месторождения Сугул бедные, так как содержание марганца в них не превышает 20 %, руды месторождения Чумай имеют достаточно высокое содержание марганца, но при этом и концентрация фосфора достаточно высока. Поэтому руды этих месторождений, так же как и ЖМК, не могут быть использованы для выплавки стандартных марганцевых сплавов без предварительного обогащения.

Настоящая работа посвящена термодинамической оценке взаимодействия оксидов марганца и никеля (как в чистом виде, так и в смеси) с хлоридными растворами и экспериментальным исследованиям этого же взаимодействия в лабораторных условиях.

Для реакций выщелачивания



в стандартных состояниях рассчитывали энергии Гиббса ($\Delta_r G^\circ$) и константы равновесия (K) в интервале температур 300 – 600 К по справочным данным [6 – 9]. За стандартное состояние MnO , NiO , Ca(OH)_2 , Fe(OH)_2 принимали состояния чистых твердых компонентов при температуре реакции; для CaCl_2 , FeCl_2 , MnCl_2 , NiCl_2 , H_2O – состояния чистых жидких компонентов при температуре реакции. Результаты расчета стандартных энергий Гиббса реакций (3) – (6) приведены на рисунке.

Из анализа результатов расчета следует, что процессы взаимодействия оксида никеля с растворами CaCl_2 и FeCl_2 – термодинамически маловероятны ($\Delta_r G_{(4)}^\circ \gg 0$; $\Delta_r G_{(6)}^\circ \gg 0$). Реакция взаимодействия оксида марганца (II) с раствором хлорида кальция является термодинамически обратимой при 500 – 600 К ($\Delta_r G_{(3)}^\circ \approx 0$;

$K_{(3)} \approx 1$). Равновесие реакции взаимодействия оксида MnO с раствором FeCl_2 сдвинуто в сторону образования продуктов реакции во всем интервале температур ($\Delta_r G_{(5)}^\circ \ll 0$; $K_{(5)} \gg 1$).

При совместном выщелачивании оксидов NiO и MnO хлоридными растворами из полиметаллических руд существенное влияние на результат может оказать образование в растворе комплексных соединений, что является особенностью химического поведения переходных 3d-элементов. Анализ справочных данных [8] (табл. 2) подтверждает высокую вероятность образова-

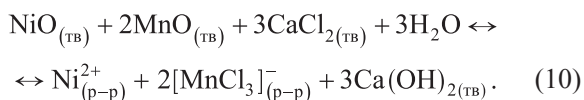
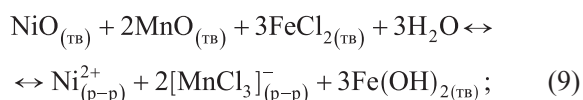
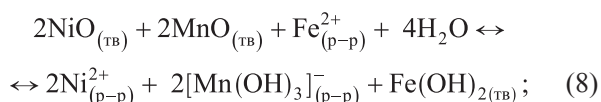
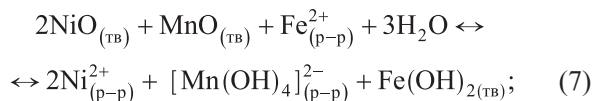
Т а б л и ц а 2

Ионы в растворах
и стандартные энергии Гиббса образования

Ион в растворе	$\Delta_f G^\circ(298,15)$, кДж/моль	Примечание
NiOH^+	-221,33	Стандартное состояние, гипотетически недиссоциированные
NiCl^+	-178,70	
FeOH^+	-277,692	
FeOH^{2+}	-229,37	
Fe(OH)_2^+	-452,3	
$\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$	-467,27	
FeCl_2^{2+}	-147,72	
FeCl_2^+	-279,95	Раствор, стандартное состояние
FeCl_4^-	-525,10	
MnO_4^-	-445,51	
MnO_4^{2-}	-499,15	
MnO_4^{3-}	-471,54	
Mn(OH)^+	-405,85	Раствор, стандартное состояние, гипотетически недиссоциированные
Mn(OH)^{2+}	-312,13	
Mn(OH)_3^-	-747,47	
Mn(OH)_4^{2-}	-894,12	
MnCl^+	-396,86	
MnCl_3^-	-629,11	

ния гидроксо- и хлорокомплексов для Mn, Cu, Co и в меньшей степени для Fe, но для Ni образование таких комплексов не характерно.

Используя справочные данные [8, 9], провели оценку термодинамической вероятности протекания ионо-молекулярных реакций в стандартных состояниях:



За стандартное состояние MnO , NiO , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$, CaCl_2 , FeCl_2 принимали состояния чистых твердых компонентов при температуре реакции; для H_2O – состояние чистой жидкой воды при температуре реакции. Стандартное состояние для ионов Fe^{2+} , Ni^{2+} , $[\text{MnCl}_3]^-$, $[\text{Mn}(\text{OH})_4]^{2-}$, $[\text{Mn}(\text{OH})_3]^-$ – состояние гипотетически идеального (совершенного) раствора с моляльностью, равной единице, при этом комплексные ионы гипотетически считаются недиссоциированными.

В результате расчета были получены следующие изменения энергии Гиббса: $\Delta_r G^\circ(298,15) = 112,20$ кДж для реакции (7), $\Delta_r G^\circ(298,15) = 111,89$ кДж для реакции (8), $\Delta_r G^\circ(298,15) = -185,98$ кДж для реакции (9), $\Delta_r G^\circ(298,15) = -98,36$ кДж для реакции (10).

Анализируя полученные значения $\Delta_r G^\circ$, видим, что процесс совместного растворения в хлоридных растворах оксидов никеля и марганца с образованием хлорокомплексов (реакции (9) и (10)) является термодинамически высоковероятным при температуре 298,15 К. Учитывая, что изменения энтропии при реакциях с конденсированными веществами не бывают значительными по величине, то и при повышении температуры до 600 К знак стандартной энергии Гиббса реакций (9) и (10) не изменится, значит сохраняется вероятность протекания этих реакций. Таким образом, возможно образование в хлоридных водных растворах комплексных солей типа $\text{Ni}[\text{MnCl}_3]_2$ с донорно-акцепторными химическими связями, что способствует повышению растворения оксида никеля при выщелачивании его из полиметаллического марганецсодержащего сырья.

Исследования процессов растворения химически чистых оксидов марганца и никеля, а также полиметаллического сырья, химический состав которого приведен в табл. 1, осуществляли в лабораторных условиях по следующей методике: в автоклав объемом 75 см³ загру-

жали исследуемый материал и обрабатывали насыщенным раствором хлорида кальция (для приготовления которого использовали технический хлорид кальция, содержащий около 96,6 % CaCl_2) в объеме 50 – 65 см³ при соотношении Т:Ж = 1:9. Выщелачивание проводили при температуре 493 К в течение 3 ч.

При использовании в качестве растворителя хлорида железа (II), концентрация которого в водном растворе составляла 18 %, выщелачивание проводили при температуре 493 К в течение 3 ч. Указанные параметры выщелачивания являются наиболее оптимальными и установлены нами в результате лабораторных исследований.

Автоклав закрывали, помещали в сушильный шкаф, оборудованный рамкой для вращения, затем температуру в камере поднимали до заданной величины. Продолжительность выдержки отсчитывали с момента достижения заданной температуры.

После окончания опыта автоклавы извлекали из камеры и охлаждали примерно до 353 – 363 К, далее раствор отфильтровывали, остаток промывали и сушили при 373 К. Извлечение марганца и никеля оценивали по результатам химического анализа фильтрата и осадка. Результаты исследований представлены в табл. 3, откуда следует, что химически чистые оксиды MnO и NiO в насыщенном растворе хлорида кальция практически не растворяются, в то время как при использовании хлорида железа марганец переходит в раствор практически полностью, но извлечение никеля при этом не превышает 1 %. Невысокое извлечение никеля в раствор из химически чистого $\text{NiO}_{(\text{тв})}$ подтверждают результаты термодинамических расчетов.

Результаты выщелачивания никеля из полиметаллического марганецсодержащего сырья водными растворами хлорида кальция и хлорида железа показали, что при использовании хлорида кальция извлечение марганца достигает 20,3 %, а никеля 10,1 %. Это подтверждает результаты термодинамической оценки

Таблица 3

Степень извлечения марганца и никеля при выщелачивании растворами CaCl_2 и FeCl_2

Исследуемый материал	Условия опыта		Извлечение, %	
	T, К	τ, ч	Mn	Ni
$\text{NiO}_{(\text{тв})} + \text{CaCl}_{2(\text{р-р})}$	483	3,0	–	5,0
$\text{MnO}_{(\text{тв})} + \text{CaCl}_{2(\text{р-р})}$	488	3,0	3,7	–
$\text{NiO}_{(\text{тв})} + \text{FeCl}_{2(\text{р-р})}$	483	3,0	–	1,0
$\text{MnO}_{(\text{тв})} + \text{FeCl}_{2(\text{р-р})}$	493	3,0	99,2	–
ПМС + $\text{CaCl}_{2(\text{р-р})}$	483	3,0	20,3	10,1
ПМС + $\text{FeCl}_{2(\text{р-р})}$	483	3,0	90,2	99,1

Примечание. ПМС – полиметаллическое марганецсодержащее сырье.

вероятности протекания реакций выщелачивания никеля из марганецсодержащего материала. Очевидно, что протекание реакций с комплексобразованием изменяет механизм растворения твердых оксидов в водных хлоридных растворах и может способствовать более глубокому извлечению никеля из полиметаллического минерального сырья.

Преимуществом использования в качестве растворителя хлорида железа (II) при выщелачивании никеля и марганца из полиметаллического марганецсодержащего сырья является получение высоких показателей извлечения не только никеля (до 99,1 %), но и марганца (до 90,2 %).

Выводы. Использование при комплексном обогащении марганцевой руды хлорида кальция в качестве растворителя по данным термодинамических расчетов мало эффективно для рассматриваемых оксидов. Равновесие реакции растворения оксида марганца хлоридом железа (II) сдвинуто вправо, это означает, что реакция даже при низких температурах (300 К) протекает достаточно полно. Образование гидроксо- и хлорокомплексов в хлоридных растворах наиболее вероятно при растворении марганца, кобальта и меди, при растворении железа их образование менее вероятно, а при растворении никеля образование этих комплексов маловероятно. Термодинамически высоковероятным является процесс совместного растворения в хлоридных водных растворах оксидов никеля и марганца с образованием хлорокомплексов марганца. Возможно образование в хлоридных водных растворах комплексных солей типа $Ni[MnCl_3]_2$ с донорно-акцепторными химическими свя-

зями, чем можно объяснить повышенное растворение оксида никеля при выщелачивании комплексного марганецсодержащего сырья по сравнению с аналогичным процессом для чистого оксида никеля. Наиболее эффективным растворителем для совместного выщелачивания оксидов марганца и никеля является раствор хлорида железа (II).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Гасик М.И., Лякишев Н.П., Емлин Б.И. Теория и технология производства ферросплавов. – М.: Металлургия, 1988. – 783 с.
2. Шамовский Л.Н. – В кн.: Исследования по прикладной химии. – М.: Изд. АН СССР, 1955. С. 39 – 49.
3. Рожихина И.Д. // Металлы Евразии. 2006. № 1. С. 34 – 36.
4. Прошунин И.Е. // Изв. вуз. Черная металлургия. 2008. № 8. С. 21 – 23.
5. Рожихина И.Д. // Сталь. 2008. № 8. С. 63, 64.
6. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справочник. Т. 1. Кн. 2 / Под ред. В.П. Глушко, Л.В. Гурвича и др. – М.: Наука, 1978. – 310 с.; Т. 3. Кн. 2. 1981. – 395 с.
7. Рузинов Л.П., Гуляницкий Б.С. Равновесные превращения металлургических реакций. – М.: Металлургия, 1975. – 416 с.
8. Термические константы веществ: Справочник. / Под ред. В.П. Глушко, В.А. Медведева и др. – М.: Наука, 1973. Вып. 6. – 350 с; 1974. Вып. 7. – 341 с.
9. Киргинцев А.Н., Трушников Л.Н., Лаврентьева В.Г. Растворимость неорганических веществ в воде: Справочник. – Л.: Химия, 1972. – 100 с.

© 2012 г. О.И. Нохрина, И.Д. Рожихина,
О.Ю. Кичигина, Ю.В. Горюшкина,
А.П. Родзевич

Поступила 2 мая 2012 г.

УДК 669.18.046

В.В. Стулов

Институт машиноведения и металлургии Дальневосточного отделения РАН (г. Комсомольск-на-Амуре)

ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ОХЛАЖДЕНИЯ КРИСТАЛЛИЗАТОРА МАШИНЫ НЕПРЕРЫВНОГО ЛИТЬЯ ЗАГОТОВОК

В настоящей работе сделана попытка выполнить конструктивный расчет кристаллизатора машины непрерывного литья заготовок (МНЛЗ) с учетом имеющихся экспериментальных данных и определить температуры стенок, теплоносителя и охлаждающей среды, расход охлаждающей среды, подобрать новый материал для стенок кристаллизатора.

На рисунке приведена схема охлаждения стенки кристаллизатора. Технологический процесс получения заготовок в кристаллизаторе с новой системой охлаждения осуществляется следующим образом. После заливки в кристаллизатор жидкого металла происходит его охлаждение и кристаллизация. Выделяющееся

в процессе кристаллизации металла тепло передается стенкам кристаллизатора, нагревает теплоноситель в каналах стенок, который кипит и испаряется. Образующийся при кипении теплоносителя пар поступает в зону охлаждения, где находится конденсатор пара. После достижения стенками и паром заданных температур, контролируемых по показаниям термодатчиков, включается подача охлаждающей среды в пространство между наружной стенкой конденсатора и кожухом. В результате охлаждения конденсатора выделяется тепло конденсации пара, которое отводится охлаждающей средой. Температура охлаждающей среды на входе и выходе из кожуха контролируется по показаниям термодатчиков.