

УДК 66.061.34:661.871

О.В. Алексеева, С.В. Лановецкий

Пермский национальный исследовательский политехнический университет (Березниковский филиал), Березники, Россия

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ МАРГАНЦА ИЗ ОТХОДОВ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

В металлургических шламах ОАО «Чусовской металлургической завод» содержится довольно высокий процент соединений марганца, железа, титана, ванадия, кальция, магния и др. Под воздействием атмосферных осадков происходит вымывание ионов металлов из металлургических отходов, что является серьезной экологической проблемой для окружающей среды. Снизить негативное воздействие металлургического предприятия на окружающую среду возможно путем утилизации металлургических отходов.

Представлены результаты лабораторных исследований процесса извлечения ионов марганца из металлургических шламов растворами серной кислоты.

Эффективность процесса извлечения ионов марганца оценивалась потенциометрическим методом. Исходный химический состав выщелачиваемых отходов анализировали методом спектрометрии на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой Optima-3000 фирмы «Перкин Элмер», США.

Результаты проведенных экспериментов показали, что при 50 % концентрации серной кислоты и часовой длительности процесса растворения в интенсивном гидродинамическом режиме извлекается максимально возможное количество марганца в раствор. Дальнейшее повышение концентрации кислоты и увеличение длительности процесса выщелачивания практически не влияют на степень извлечения ионов марганца в раствор.

При использовании термодинамического анализа процесса растворения оксида марганца растворами серной кислоты, а также исходя из литературных данных определена оптимальная температура выщелачивания.

Полученные результаты исследования позволили установить оптимальные технологические параметры процесса выщелачивания ионов марганца растворами серной кислоты и подтвердили принципиальную возможность извлечения ионов марганца из ме-

таллургических отходов ОАО «Чусовской металлургический завод» с целью получения востребованных на российском рынке марганцевых соединений.

***Ключевые слова:** металлургические отходы, сульфат марганца, серная кислота, оксид марганца, выщелачивание.*

O.V. Alekseeva, S.V. Lanovetskiy

Perm National Research Polytechnic University
(Berezniki branch), Berezniki, Russian Federation

STUDY THE PROCESS OF EXTRACTING MANGANESE FROM METALLURGICAL WASTES

In metallurgical sludge of JSK “Chusovoy Metallurgical Works” contains a high percentage of manganese compounds, iron, titanium, vanadium, calcium, magnesium, and others. Under the influence of precipitation of the metal ions are washed out of the metallurgical waste, which is a serious environmental problem for the environment. Reduce the negative impact of the metallurgical enterprise on the environment is possible by recycling steel waste.

In particular, the article presents the results of laboratory studies of the process of extraction of manganese ions from metallurgical sludge sulfuric acid solution.

Efficiency of the process of extraction of manganese ions was evaluated by potentiometric method. The original chemical composition of the waste leaching analyzed by spectroscopy at atomic emission spectrometry with inductively coupled plasma Optima-3000 firm “Perkin Elmer”, USA.

The experimental results showed that when 50 % sulfuric acid concentration and the time duration of the dissolution process intensive hydrodynamic regime removed the greatest possible quantity of manganese in the solution.

Using a thermodynamic analysis of the dissolution of manganese oxide solutions of sulfuric acid, as well as on the basis of literature data determined the optimum leaching temperature.

The obtained results of the study allowed to establish optimal technological parameters of the process of manganese ions leaching of sulfuric acid solutions and confirmed the possibility of extracting manganese ions from metallurgical waste of JSK “Chusovoy Metallurgical Works” in order to get popular on the Russian market of manganese compounds.

***Keywords:** metallurgical wastes, manganese sulfate, sulfuric acid, manganese oxide, leaching.*

На ОАО «Чусовской металлургический завод» металлургические отходы производства в виде шлаков складываются на берегу р. Чусовой, на не обустроенных для этого площадках. Под воздействием атмосферных осадков происходит вымывание из металлургических шлаков ионов марганца, железа, титана, ванадия, кальция, магния и др. Перечисленные химические вещества с поверхностным ливневым стоком и грунтовыми водами попадают в воду р. Чусовой. Это приводит к росту содержания указанных элементов и превышению предельно допустимых концентраций в 2–5 раз [1]. Снизить негативное воздействие металлургического предприятия на окружающую среду возможно путем утилизации металлургических отходов производства.

В металлургических шлаках предприятия содержится довольно высокий процент марганцевых соединений в виде оксидов. Извлечение ионов марганца и последующий перевод их путем электролиза в электролитический диоксид марганца (ЭДМ) позволили бы предприятию существенно уменьшить количество отходов производства и получить востребованный на российском рынке продукт. ЭДМ используют в производстве щелочных и литий-ионных батарей, обладающих высокими эксплуатационными характеристиками¹ [2, 3]. Кроме того, диоксид марганца применяют в производстве стекла, керамики, низкотемпературных катализаторов ферромарганца, а также используют как окислитель в гидрометаллургии цинка, меди и урана [4, 5].

Основным способом получения электролитического диоксида марганца является электролиз раствора сульфата марганца [6]. В процессе электролиза должны участвовать электролиты, максимально насыщенные ионами марганца. В связи с вышеизложенным целью работы явилось определение оптимальных параметров проведения процесса выщелачивания ионов марганца из металлургических отходов ОАО «Чусовской металлургический завод» растворами серной кислоты.

Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования использовали порошкообразные металлургические отходы предприятия. Состав шламов включал в себя следующие соединения (%): MnO_2 – 57,9; V_2O_5 – 6,84; Fe_2O_3 –

¹ Химический источник тока системы диоксид марганца – литий: пат. 2195051 Рос. Федерация / М.И. Страчков, С.А. Галкин, Е.Н. Протасов [и др.]. № 2000113905/09; заявл. 31.05.2001; опубл. 20.12.2002.

2,18; CaO – 0,85; MgO – 0,18; TiO₂ – 0,18; Al₂O₃ – 0,098; SiO₂ – 0,82. Химический состав анализировали методом спектрометрии на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой Optima-3000 фирмы «Перкин Элмер», США. Выщелачивание шламов растворами серной кислоты проводили в трехгорлой стеклянной колбе с термометром и механической мешалкой. Подогрев реакционной смеси осуществлялся с помощью водяной бани. Концентрацию серной кислоты в проведенных экспериментах варьировали в пределах 10–70 %. Продолжительность процесса выщелачивания 0,5–1,5 ч.

Схема установки представлена на рис. 1. В предварительно нагретый до заданной температуры раствор серной кислоты одновременно загружали пробу. При заданной температуре интенсивно перемешивали реакционную смесь (частота вращения мешалки $n = 200 \text{ мин}^{-1}$) в течение установленного промежутка времени. Полученную в результате процесса выщелачивания пульпу фильтровали под вакуумом на воронке Шотта. Осадок промывали на фильтре дистиллированной водой и сушили до постоянной массы при температуре 90–95 °С в муфельной печи.

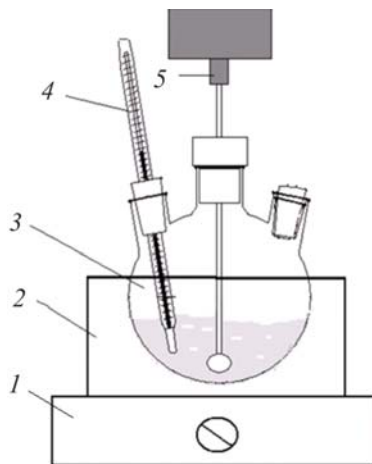
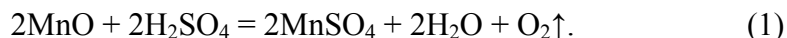


Рис. 1. Лабораторная установка: 1 – электрическая плитка; 2 – водяная баня; 3 – колба круглодонная трехгорлая; 4 – термометр ртутный; 5 – мешалка

Взаимодействие марганцевого сырья с серной кислотой можно представить следующим уравнением реакции:



Образующиеся в результате разложения жидкие продукты анализировали на наличие марганца потенциометрическим методом ГОСТ 22772.2–96. Массу твердого остатка после выщелачивания определяли гравиметрическим методом на весах AS 220/C/2 фирмы RADWAG.

Результаты и их обсуждение

Результаты исследования влияния концентрации серной кислоты на извлечение ионов марганца в раствор приведены на рис. 2.

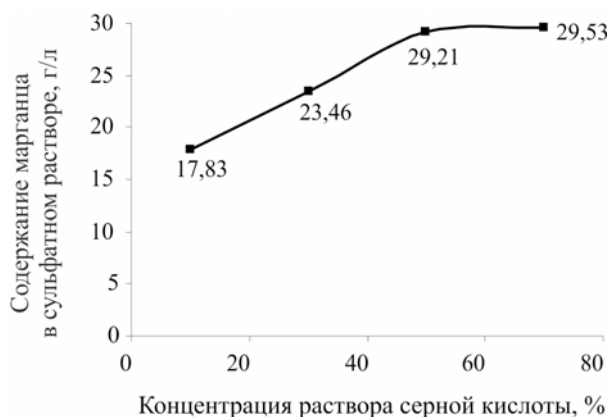


Рис. 2. Влияние концентрации серной кислоты на извлечение марганца в раствор

Исходя из анализа данных, представленных на рис. 2, установлено, что при 50 % концентрации серной кислоты извлекается максимально возможное количество марганца в раствор. Дальнейшее повышение концентрации кислоты практически не влияет на степень извлечения марганца.

Для оценки влияния температуры на процесс выщелачивания ионов марганца серной кислотой согласно уравнению (1) был рассчитан изобарно-изотермический потенциал по методу Темкина – Шварцмана [7] (рис. 3).

Согласно полученным данным с увеличением температуры энергия Гиббса уменьшается, следовательно, для более полного протекания процесса необходима повышенная температура. Исходя из представленных расчетов и литературных данных [6] оптимальной была выбрана температура 90 °С. Дальнейшее повышение температуры процесса выщелачивания нецелесообразно, так как это вызовет испарение продукционного раствора и дополнительное увеличение энергетических затрат.

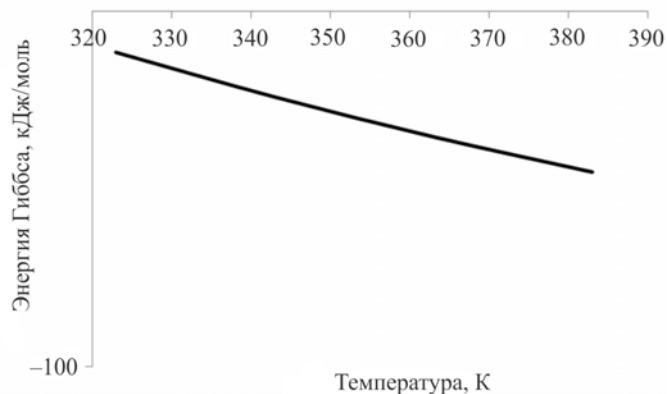


Рис. 3. Изменение энергии Гиббса в зависимости от температуры

Для исследования длительности процесса выщелачивания марганцевых шламов в течение 1,5 ч каждые 15 мин проводились отборы проб раствора и замеры концентрации ионов марганца. Результаты измерений представлены на рис. 4. Эксперимент показал, что в течение 1-го часа значение концентрации ионов марганца монотонно возрастает.

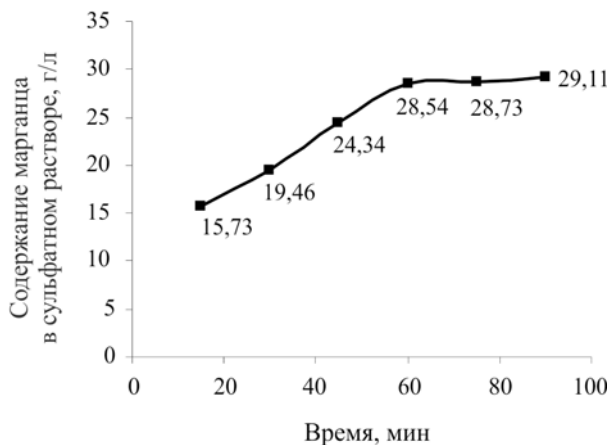


Рис. 4. Влияние длительности процесса на извлечение марганца в раствор

Оставшиеся 30 мин перемешивания реакционной смеси не оказали существенного влияния на увеличение степени извлечения ионов марганца в исследуемый раствор.

Вывод

В результате проведенных экспериментов изучен процесс выщелачивания отходов металлургического производства растворами серной кислоты. Установлены оптимальные технологические параметры процесса выщелачивания ионов марганца растворами серной кислоты. Показана возможность использования шламов ОАО «Чусовской металлургический завод» для получения востребованных марганцевых соединений.

Список литературы

1. Брызгалов С.В. Снижение негативного воздействия доменных шлаков при их утилизации на объекты гидросферы: дис. ... канд. техн. наук. – Пермь, 2009. – 135 с.

2. Кононов Ю.С., Жижаев А.М., Патрушев В.В. Механохимическое воздействие на электролитический диоксид марганца // Журнал прикладной химии. – 2003. – Т. 76, № 6. – С. 1039–1041.

3. Development of high-capacity primary alkaline manganese dioxide/zinc cells consisting of Bi-doping of MnO_2 / D. Qu, D. Diehl, B.E. Conway, W.G. Pell, S.Y. Qian // J. Appl. Electrochem. – 2005. – Vol. 35, № 11. – С. 1111–1120.

4. Синтез и свойства Mn-оксидных катализаторов, нанесенных на доломитовую подложку / А.И. Иванец, Т.Ф. Кузнецова, Т.А. Азарова, Е.А. Воронец // Физика и химия стекла. – 2013. – Т. 39, № 6. – С. 920–926.

5. Свердел Е.С., Михайличенко А.И., Ягодин Г.А. Комплексная переработка отходов сухих гальванических элементов // Успехи в химии и химической технологии. – 2007. – Т. 21, № 9. – С. 13–16.

6. Скопов С.В. Усовершенствованная серноокислотная технология производства диоксида марганца: автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Екатеринбург, 2009. – 19 с.

7. Краткий справочник физико-химических величин / под ред. А.А. Равделя и А.М. Пономаревой. – СПб.: Специальная литература, 1998. – 232 с.

References

1. Bryzgalov S.V. Snizhenie negativnogo vozdeystviya domennykh shlakov pri ikh utilizatsii na obekty gidrosfery [Reducing the negative impact of blast furnace slag at their disposal to objects hydrosphere]: thesis of the candidate of technical sciences. Perm, 2009. 135 p.

2. Kononov Yu.S., Zhizhaev A.M., Patrushev V.V. Mekhanokhimi-cheskoe vozdeystvie na elektroliticheskiy dioksid margantsa [Mechano-chemical effect on electrolytic manganese dioxide]. *Zhurnal prikladnoy khimii*, 2003, vol. 76, no. 6, pp. 1039-1041.

3. Qu D., Diehl D., Conway B.E., Pell W.G., Qian S.Y. Development of high-capacity primary alkaline manganese dioxide/zinc cells consisting of Bi-doping of MnO₂. *J. Appl. Electrochem.*, 2005, vol. 35, no. 11, pp. 1111-1120.

4. Ivanets A.I., Kuznetsova T.F., Azarova T.A., Voronets E.A. Sintez i svoystva Mn-oksidnykh katalizatorov, nanesennykh na dolomitovuyu podlozhku [Synthesis and properties of Mn-oxide catalysts deposited on a substrate dolomite]. *Fizika i khimiya stekla*, 2013, vol. 39, no. 6, pp. 920-926.

5. Sverdel E.S., Mikhaylichenko A.I., Yagodin G.A. Kompleksnaya prerabotka otkhodov sukhikh galvanicheskikh elementov [Integrated waste management dry galvanic cell]. *Uspekhi v khimii i khimicheskoy tekhnologii*, 2007, vol. 21, no. 9, pp. 13-16.

6. Skopov S.V. Uovershenstvovannaya sernokislotnaya tekhnologiya proizvodstva dioksida margantsa [The advanced technology of sulfuric acid production of manganese dioxide]: abstract thesis of the candidate of chemical sciences. Ekaterinburg, 2009. 19 p.

7. Kratkiy spravochnik fiziko-khimicheskikh velichin [Concise reference physico-chemical variables]. Ed. A.A. Ravdel, A.M. Ponomareva. St.-Petersburg: Spetsialnaya literatura, 1998. 232 p.

Об авторах

Алексеева Ольга Владимировна (Березники, Россия) – студентка кафедры химической технологии и экологии Березниковского филиала Пермского национального исследовательского политехнического университета (618404, г. Березники, ул. Тельмана, 7; e-mail: xt@bf.pstu.ru).

Лановецкий Сергей Викторович (Березники, Россия) – доктор технических наук, доцент кафедры химической технологии и экологии Березниковского филиала Пермского национального исследовательского политехнического университета (618404, г. Березники, ул. Тельмана, 7; e-mail: slanovetskiy@bf.pstu.ru).

About the authors

Olga V. Alekseeva (Berezniki, Russian Federation) – student, department of chemical engineering and environment, Perm National Research Politechnic University, Berezniki branch (Telmana st., 7, Berzniki, 618404, Russian Federation; e-mail: xt@bf.pstu.ru).

Sergey V. Lanovetskiy (Berezniki, Russian Federation) – doctor of technical sciences, associate professor, department of chemical engineering and environment, Perm National Research Politechnic University, Berezniki branch (Telmana st., 7, Berzniki, 618404, Russian Federation; e-mail: slanovetskiy@bf.pstu.ru).

Получено 20.02.2015