تولید سولفات منگنز از کنسانتره منگنز حاوی پیرولوسیت

سید خطیب الاسلام صدرنژاد[۱]، والح آقازاده[۲]، مهدی مزمل حکم آبادی[۳]، حمید آقابابایی[۴]

چکیده

تقریبا ۹۰ درصد از منگنز تولیدی در صنایع فولادسازی مورد استفاده قرار می‌گیرد و ده درصد باقیمانده صرف کاربردهای غیرمتالورژیکی از جمله کشاورزی و خوراک دام می‌شود. مهمترین ترکیبات منگنز که در این دسته قرار می‌گیرند، سولفاتها و اکسی سولفاتهای منگنز می‌باشند. هدف این تحقیق تولید سولفات منگنز از کنسانتره‌ای که در آن منگنز به صورت پیرولوسیت (MnO_2) می باشد، استفاده شد. روش مورد استفاده برای تولید سولفات منگنز انحلال پیرولوسیت در اسید سولفوریک می‌باشد. پیرولوزیت در اسید سولفوریک به راحتی حل نمی‌شود لذا برای تسریع انحلال آن، ابتدا MnO_2 در کوره در دمای ۹۰۰ درجه سانتی گراد توسط گرافیت به MnO احیا و سپس ماده حاصل در اسید سولفوریک حل گردید. در نهایت بعد از فیلتراسیون، و تبخیر محلول بدست آمده سولفات منگنز تولید گردید. تاثیر غلظت اسید، زمان، و دمای واکنش بر روی میزان تولید سولفات منگنز بررسی شد. نتایج نهایی نشان داد که بیشترین مفدار سولفات منگنز در غلظت اسید ۱ مولار، زمان ۴۰ دقیقه و دمای ۶۰ درجه سانتی گراد بدست می آید.

کلمات کلیدی: سولفات منگنز، پیرولوسیت، اسید سولفوریک، انحلال

۱- استاد، دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شریف

۲- مربی، دانشکده مهندسی معدن، دانشگاه صنعتی سهند

۳- مربی، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی سهند

۴- استادیار، دانشکده مهندسی معدن، دانشگاه صنعتی سهند

مقدمه

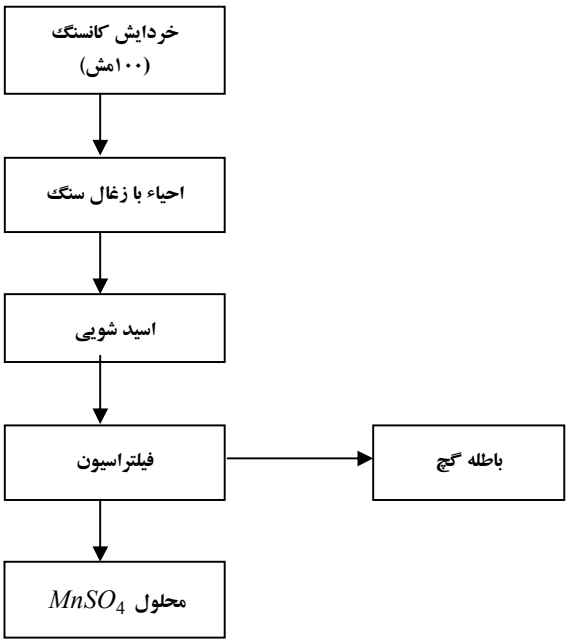
صنعت فولاد درحدود ٪۹۰ مصرف جهانی منگنز را به خود اختصاص داده است و سنگ منگنز عمدتاً برای تولید فرومنگنز، چدن و فولاد به مصرف می رسد. علاوه بر مصارف متالورژیکی، منگنز کاربردهای غیر متالورژیکی متعددی نیز دارد که عبارتند از دی اکسید طبیعی یا مصنوعی در باتریهای خشک و شیمیایی، سولفات و اکسی سولفات های منگنز در خوراک دام و افزودنی های کودهای گیاهی در کشاورزی، پرمنگنات، صنایع کبریت سازی، سرامیک، شیشه و آجر، الکترود جوشکاری، فروسیلیکومنگنز، تولید فریت‌ها، تصفیه آب، هیدرومتالوژی، افزودنیهای سوخت و سایر کاربردهای فرعی[۲و۱]. سولفات منگنز که از ترکیبات مهم منگنز می باشد، یک محصول واسطه است که بدلیل حلالیت بالای آن، در تولید فلز منگنز و در ساخت سایر ترکیبات شیمیایی کاربرد دارد اما کاربرد اصلی آن در تهیه کودها و غذای حیوانات است[۴و۳] . بعضی از انواع کودها حداقل ۷۴ تا ۷۹ درصد سولفات منگنز(معادل ۲۷ تا ۲۸ درصد Mn) در ترکیب خود دارند. از آنجایی که قابلیت دسترسی به منگنز از طریق غنی ترین منابع گیاهی منگنز از قبیل سبوس برنج، گندم خرد شده، پودر یونجه و بقایای تخمیری ذرت مورد تردید و سؤال برانگیز است ، لذا برای جبران این کمبود ار نمک های معدنی منگنز استفاده می شود. سولفات منگنز به همراه کلرور منگنز، کربنات منگنز ، پتاسیم پرمنگنات و دی اکسید منگنز همگی منابع تأمین کننده منگنز در جیره دام و طیور هستند. سولفات منگنز در خوراک دام و طیور از لحاظ قابلیت بیولوژیکی جذب نسبت به سایر ترکیبات شیمیایی آن بهتر می باشد. کمبود منگنز در حیوانات با کاهش رشد، کاهش آهکی شدن استخوان ها، نقص ساختمانی استخوان ها و کاهش تولید مثل در حیوانات همراه ست[۵و۴].

هدف از فرآوری منگنز تولید محصول با مشخصات مورد نیاز در صنایع مصرف کننده است. به دلیل پایین بودن عیار منگنز در اکثر کانسار های شناسایی شده در ایران و جهان و همچنین نیاز به محصول با عیاربسیار بالا در اغلب صنایع مصرف کنندهٔ منگنز، بکارگیری روشهای مختلف پرعیارسازی برای تغلیظ سنگ استخراج شده ازمعدن لازم و ضروری است. تفاوت در خواص فیزیکی- شیمیایی کانه های منگنز دار و باطله ها باعث شده است که اکثراً روشهای رایج در کانه آرایی و فرآوری سنگ های معدنی، اعم از سنگ جوری، شستشو، پرعیارسازی ثقلی، جدایش مغناطیسی، فلوتاسیون، روشهای حرارتی، روشهای آرایش شیمیایی (هیدرومتالورژی) و حتی بیوهیدرومتالوژی در پرعیار سازی سنگهای منگنز کاربرد داشته باشد[۷و۶].

ناخالصی های همراه منگنز به دسته های زیر تقسیم بندی می شوند[۸].

ناخالصی‌های فلزی مانند کانی های آهن، سرب، روی، مس، آرسنیک و نقره، ناخالصی‌های غیر فلزی مانند کانیهای گوگرد و فسفر، باطله مانند سیلیس، آلومینا، آهک، منیزیم و باریم، مواد فرار مانند آب، روی، دی اکسید منگنز و مواد آلی

به طور کلی سولفات منگنز از حل کردن کانسنگ منگنز در اسید سولفوریک حاصل می گردد. جهت این کار بایستی کانسنگ منگنز حداقل حاوی ۶۰ درصد منگنز بوده و درصد ناخالصی عناصر سنگین و مضر حداقل ممکن باشد و از حد مجاز تجاوز نکند. عوامل زیادی در تهیه سولفات منگنز مؤثر می باشند که در این زمینه می توان به نوع کانسنگ منگنز، سایز ذرات، غلظت اسید ، نسبت جامد به مایع، سرعت بهم زدن، زمان واکنش و دمای آن اشاره کرد[۱۰و۹]. دی اکسید منگنز یا پیرولوسیت (MnO_2) موجود در سنگ در اسید سولفوریک نامحلول می باشد و در صورتی که به شکل MnO احیا گردد به آسانی در آن تجزیه شده و محلول $MnSO_4$ تولید می شود. کانی پیرولوسیت (MnO_2) را می توان با حرارت دادن در دماهای بالا که معمولا بین ۸۰۰ تا ۹۰۰ درجه سانتیگراد است توسط عوامل احیا کننده از قبیل CO_2/CO، H_2O/H_2، گرافیت یا کک به MnO احیا کرد. نمودارتهیه سولفات منگنز بروش خاکستر سیاه(احیا با کک)درشکل (۱)نشان داده شده است[۱۱و۱۰] .



شکل۱- نمودار تهیه سولفات منگنز از ماده اولیه حاوی پیرولوسیت[۱۲]

واکنش های صورت گرفته در مرحله احیا و اسید شویی بصورت زیر می باشد.

احیا با زغال(کک) $MnO_2 + C \longrightarrow MnO + CO\uparrow$

انحلال با اسید سولفوریک $H_2SO_4 + MnO \longrightarrow MnSO_4 + H_2O$

مواد روش تحقیق

برای تولید سولفات منگنز از کنسانتره سنگ معدن منگنز استفاده شد. جهت آنالیز شیمیایی نمونه اولیه از دستگاه XRF و برای شناسایی کانی های آن از میکروسکوپ نوری استفاده شد. روش مورد استفاده دراین تحقیق جهت تهیه سولفات منگنز انحلال کنسانتره منگنز توسط اسید سولفوریک بود. برای این منظور ابتدا نمونه کنسانتره با اسید ۰/۵ نرمال شستشو داده شد تا برخی از اکسیدهای موجود از جمله اکسیدهای سدیم، کلسیم و آهن مطابق واکنش زیر حذف شوند.

$$Na_2O + H_2SO_4 \longrightarrow Na_2SO_4 + H_2O$$
$$CaO + H_2SO_4 \longrightarrow CaSO_4 + H_2O$$
$$Fe_2O_3 + H_2SO_4 \longrightarrow FeSO_4 + H_2O$$

بعد از حذف اکسیدهای فوق در هر آزمایش مقدار معینی از کنسانتره(۷/۵ گرم) و کک(۱/۱ گرم) در بوته چینی مخلوط شدند و در کوره با دمای ۹۰۰ درجه سانتی گراد عمل احیا صورت گرفت. مقدار کک با توجه به مقدار کنسانتره و روابط استوکیومتری در واکنش احیا دی اکسید منگنز با کک بدست می آید. سپس MnO حاصل از احیای MnO_2 در کوره، با ۲۵۰ سی سی محلول اسید سولفوریک در روی هیتر و با استفاده از مگنت برای بهم زدن پالپ واکنش داده شد و بعد از عمل انحلال پالپ بدست آمده از کاغذ صافی عبور داده شد تا محلول حاوی $MnSO_4$ از جامد باقی مانده جدا شود. محلول عبور کرده از صافی در اون خشک شد. جامد تقریباً سفید رنگ موجود در ته ظرف ، محصول مورد نظر یعنی سولفات منگنز($MnSO_4$)بود. کک مورد استفاده جهت احیا حاوی ۱۰ درصد خاکستر، ۴ درصد رطوبت، ۷۰ درصد کربن و ۱۶ درصد هیدروژن بود. از پارامترهای موثر در مقدار سولفات منگنز تولیدی غلظت اسید سولفوریک، زمان واکنش و دمای واکنش انتخاب شدند. غلظت اسید ۰/۴، ۰/۶ و۱ مولار، زمان واکنش ۲۰، ۴۰ و ۶۰ دقیقه و دمای واکنش ۳۰، ۴۵ و ۶۰ درجه سانتی گراد در نظر گرفته شد.

یافته ها

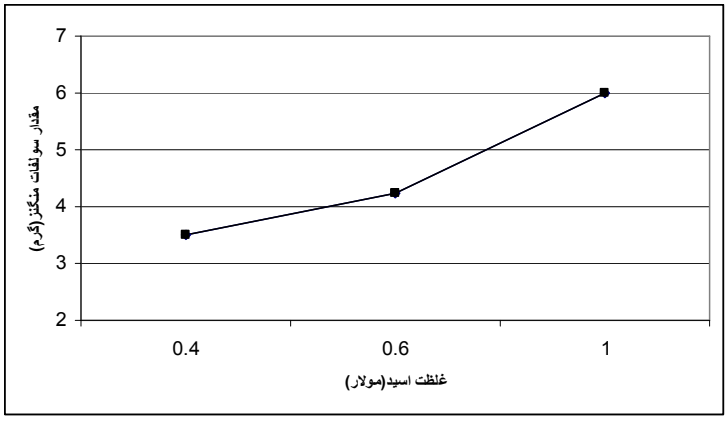
نتایج آنالیز شیمیایی نمونه کنسانتره منگنز در جدول(۱) آورده شده است. با توجه به درصد MnO که برابر ۶۵/۷ می باشد، لذا درصد MnO_2 در نمونه کنسانتره برابر ۷۱ درصد می باشد. مطالعات کانی شناسی نیز نشان داد که کانی های عمده در نمونه پیرولوسیت(اکسید منگنز) و سیلیس می باشد.

جدول۱- نتایج آنالیز شیمیایی نمونه کنسانتره منگنز

ترکیبات	درصد
MnO	۶۵/۷
SiO_2	۲۰/۷
Na_2O	۰/۵۳۴
K_2O	۱/۴۳
Fe_2O_3	۱/۸۳
CaO	۳/۹۷
Al_2O_3	۲/۸۵
$L.O.I$	۲/۹۸۶

تاثیر غلظت اسید سولفوریک بر مقدار سولفات منگنز تولیدی

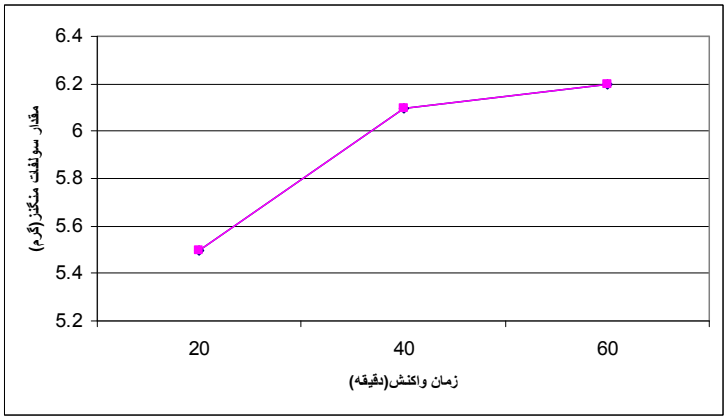
در این مرحله سه آزمایش ها با غلظت های مختلف اسید سولفوریک در دمای ۴۵ درجه سانتی گراد و به مدت ۴۰ دقیقه انجام گرفت. در شکل (۲) میزان سولفات منگنز تولیدی در غلظت های مختلف اسید نشان داده شده است. با توجه به اینکه مقدار کنسانتره منگنز در هر آزمایش ۷/۵ گرم بود و غلظت اسید از ۴/، ۰/۸ تا ۱ مولار تغییر داده شده، مقدار سولفات منگنز بدست آمده به ترتیب ۳/۵، ۴/۲۵ و ۶ گرم بود. لذا نتیجه گیری می شود که با افزایش غلظت اسید مصرفی میزان سولفات منگنز تولیدی افزایش می یابد. با توجه به اینکه مقدار سولفات منگنز تولیدی در غلظت اسید ۱ مولار بیشترین مقدار بود لذا آزمایش های بعدی با غلظت اسید ۱ مولار صورت گرفت.



شکل۲- تغییرات سولفات منگنز تولیدی نسبت به غلظت اسید

تاثیر زمان واکنش بر مقدار سولفات منگنز تولیدی

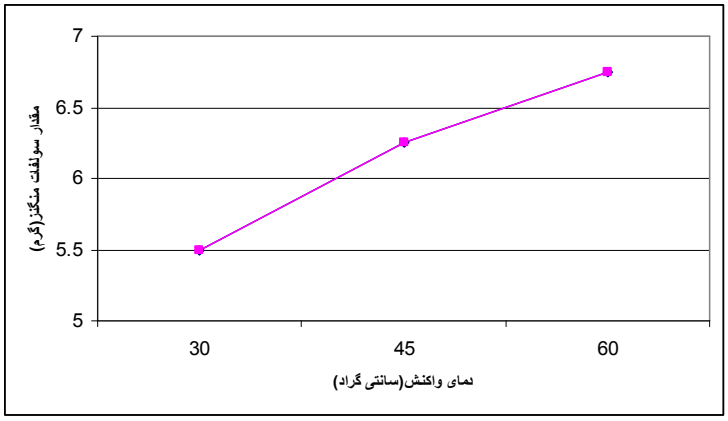
در این مرحله سه آزمایش ها با زمان های مختلف در دمای ۴۵ درجه سانتی گراد و غلظت اسید ۱ مولار انجام گرفت. در شکل (۳) میزان سولفات منگنز تولیدی در زمان های مختلف واکنش نشان داده شده است. با توجه به اینکه مقدار کنسانتره منگنز در هر آزمایش ۷/۵ گرم بود و زمان واکنش از ۲۰، ۴۰ تا۶۰ دقیقه تغییر داده شد. مقدار سولفات منگنز به دست آمده به ترتیب از ۵/۵، ۶۶/۱ گرم تا ۶/۲ گرم تغییر یافت. لذا نتیجه گیری می شود که با افزایش زمان واکنش میزان سولفات منگنز تولیدی افزایش می یابد. با توجه به اینکه میزان افزایش سولفات منگنز تولیدی با افزایش بیشتر زمان از ۴۰ دقیقه به بعد قابل توجه نیست لذا زمان انجام آزمایش های بعدی ۴۰ دقیقه انتخاب شد.



شکل۳- تغییرات سولفات منگنز تولیدی نسبت به زمان واکنش

تاثیر دمای واکنش بر میزان سولفات منگنز تولیدی

در این مرحله نیز سه آزمایش ها با دماهای مختلف در زمان ۴۰ دقیقه و غلظت اسید ۱ مولار انجام گرفت. در شکل (۴) میزان سولفات منگنز تولیدی در دماهای مختلف واکنش نشان داده شده است با توجه به اینکه مقدار کنسانتره منگنز در هر آزمایش ۷/۵ گرم بود و دمای واکنش از ۳۰، ۴۵ تا ۶۰ درجه سانتی گراد تغییر داده شد. مقدار سولفات منگنز به دست آمده به ترتیب از ۵/۵، ۶/۲۵ تا ۶/۷۵ گرم تغییر یافت. لذا نتیجه گیری می شود که با افزایش دمای واکنش میزان سولفات منگنز تولیدی افزایش می یابد.



شکل۴- تغییرات سولفات منگنز تولیدی نسبت به دمای واکنش

نتیجه گیری

نتایج مطالعات نشان داد که با احیا کنسانتره منگنز در دمای ۹۰۰ درجه سانتی گراد که درآن منگنز به صورت کانی پیرولوسیت(MnO_2) می باشد، می توان به ماده مونواکسید منگنز دست یافت که آنهم توسط اسید سولفوریک حل شده و در نهایت سولفات منگنز به دست می آید. با توجه به اینکه از پارامترهای موثر در میزان تولید سولفات منگنز غلظت اسید مصرفی، زمان واکنش و دمای واکنش می باشد لذا با تغییر دادن این پارامترها میزان سولفات منگنز تولیدی بررسی شد. نتایج نشان داد که در غلظت اسید ۱ مولار، زمان واکنش ۴۰ دقیقه و دمای واکنش ۶۰ درجه سانتی گراد بیشترین مقدار سولفات منگنز بدست می آید که تحت این شرایط مقدار سولفات منگنز تولیدی ۶/۷۵ گرم بدست آمد.

منابع

1- Technical report from www.ngdir.com,2006
2- Donald, D.Carr, Industial Minerals and rocks, 1994, Socity of Mining & Metallurgy & Exploration.
3- Larry L.Berger, Trace Mineral availability, from www. saltinstitute.org,2006
4- Karen Harries-Ress,Manganes, A myriad of Minor Market, Industial Mineral, No.7,1993.
5- John D.Allen, " Mineral in animal Feed", Industrial Mineral, 1995.
6-N.L.Weiss,SME Mineral Processing Handbook, 1985, SME.
7- F.Habashi, A Text Book of Hydrometallurgy,1993.
۸- حمید صیادی، پایان نامه کارشناسی ، دانشگاه صنعتی سهند، ۱۳۸۴
۹- منصور عابدینی، یحیی فرهنگی، مبانی شیمی معدنی، ۱۳۷۹، مرکز نشر دانشگاهی، تهران
10- John J.Mcketta, William A.Cunningham, "Encyclopedia of Chemical Processing and design", Vol 29, 1988, Marcel Dekker,Inc.
11- Dale L.Perry, Sidney L.Phillips , Hand Book of Inorganic Compounds",1995, CRC press.
۱۲- عطاالله بهرامی، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه تهران، ۱۳۷۸.

Manganese Sulfate Production from the Pyrolosite containing Concentrate

S. K. Sadrnezhaad[1], V. Agazadeh[2], M. Mozammel[3] and H.Aghababaei [4]

Abstract

About 90 percents of manganese consumption is in steelmaking processes. The other 10 percents is deal with non-metallurgical uses such as Agriculture and tame animals food. The most important compound in this field is Manganese Sulfate or Oxy Sulfate. The goal of this study is to produce manganese sulfate from its concentrate, in which manganese is in the form of Pyrolosite (MnO_2). The method used for manganese sulfate production is dissolution of pyrolosite in sulfuric acid. Pyrolosite is insoluble in sulfuric acid so for enhancing the dissolution, MnO_2 is reduced by graphite at 900 C^0 to MnO and then the resultant solution is dissolved in sulfuric acid. After which, by heating the resultant solution, $MnSO_4$ precipitates. The effect of acid concentration, reaction time and temperature were investigated on the amount of manganese sulfate production. Results showed that the maximum manganese sulfate produced in one molar acid concentration, 40 minute and 60 centigrade degree.

Keywords: Manganese Sulfate, Pyrolosite, Sulfuric acid, Leaching

[1] - Professor, Department of Material Science and Engineering, Sharif University of Technology
[2] - Lecturer, Mining Engineering Faculty, Sahand university of Technology
[3] - Lecturer, Materials Engineering Faculty, Sahand university of Technology
[4] - Assistant Professor, Mining Engineering Faculty, Sahand university of Technology