

УДК 669.2/.8:669.02/.09:621.785.3

© Ю.А. Нефедов, Л.И. Анелок, Е.В. Крюков, 2010

Национальная металлургическая академия Украины, Днепрпетровск

ОСОБЕННОСТИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ МЕДИ, НИКЕЛЯ И КОБАЛЬТА ПРИ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОМ ОБЖИГЕ ЖЕЛЕЗОМАРГАНЦЕВЫХ КОНКРЕЦИЙ

Установлена последовательность и степень восстановления меди, никеля и кобальта в процессе предварительного обжига Fe-Mn конкреций.

Введение. Эффективность металлургической переработки океанических железомарганцевых конкреций (ЖМК) во многом зависит от выбора метода подготовки их к восстановительной плавке, основных регулирующих факторов передела и наличия необходимой информации о поведении ведущих элементов в процессе подготовки ЖМК к плавке. Наиболее перспективным методом подготовки железомарганцевых конкреций к плавке является, на наш взгляд, предварительный восстановительный обжиг. В этом случае одним технологическим приёмом достигается необходимая степень дегидратации ЖМК, сопровождающаяся переходом ведущих элементов в оксидную форму, и предварительное восстановление цветных металлов.

Цель работы. Методы исследований. В настоящей статье приведены результаты исследований поведения меди, никеля и кобальта в процессе подготовки конкреций к плавке восстановительным обжигом.

Исследования проводили на опытной партии тихоокеанских железомарганцевых конкреций. Вещественный состав усредненной пробы конкреций изучали химическим атомно-абсорбционным и рентгено-флуоресцентным методами. Содержание ведущих элементов и примесей в ЖМК приведено ниже.

Элемент	Mn	Fe	Cu	Ni	Co	Pb	Zn	CaO	MgO	SiO ₂
Содержание, %	25,60	4,50	1,3	1,54	0,21	0,17	0,12	7,39	2,43	10,65

Элемент	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	C	P	S	H ₂ O	П.П.П.
Содержание, %	4,66	0,50	2,57	1,14	0,24	0,14	0,003	4,60	20,10

Характерной особенностью тихоокеанских железомарганцевых конкреций является высокое содержание меди, никеля, кобальта и щелочей. Кроме этого, рентгено-флуоресцентным методом в конкрециях обнаружены редкие и рассеянные элементы.

Результаты исследований. Минеральный состав опытной партии ЖМК изучали кристаллооптическим, петрографическим, рентгеноструктурным и ИК – спектроскопическим методами.

На рентгенограмме исходных ЖМК отчетливо фиксируются линии 10Å – манганита (d_{100} 9,94; d_{80} 4,84; d_{50} 2,45; d_{40} 1,43Å), сложенного, по современным представлениям, бузеритом, тодорокитом, асболоном и сме-

шанно-слоистым минералом асболан-бузеритом [1]. Кроме этого дифрактограмма ЖМК содержит линии манганита $MnOОН \cdot nH_2O$ (d_{100} 3,40; 2,59Å), вернадита $\delta-MnO_2$ (d_{100} 2,39Å), псиломелана $MnO \cdot MnO_2 \cdot nH_2O$ (d_{100} 2,43Å), криптомелана $(R,Mn)O MnO_2 \cdot nH_2O$ (d_{100} 2,41Å), гидрогетита $FeOОН \cdot nH_2O$ (d_{100} 4,15Å), железистых глин (сложные алюмосиликаты, d_{100} 10,51Å) и кварца SiO_2 (d_{100} 3,34Å). Низкая интенсивность и размытая форма линий вернадита, псиломелана и криптомелана свидетельствуют о незначительной степени окристаллизованности указанных минералов.

При исследовании ЖМК под микроскопом в проходящем и отраженном свете также было установлено, что минеральный состав конкреций представлен фазами марганца, слагающими 10Å-манганит, в виде призматических кристаллов и прожилок натечной формы с высокой отражательной способностью (рис. 1), а также вернадитом, псиломеланом и криптомеланом в виде слабокристаллизованных тонкозернистых масс, железистыми глинами, содержащими, в основном, монтмориллонит, гидрогетитом и кварцем. Кроме указанных фаз ИК-спектроскопическим методом в конкрециях обнаружено небольшое количество карбонатов. Самостоятельные проявления никеля и кобальта в ЖМК не обнаружены. В структуре железистых глин наблюдали единичные мелкие включения самородной меди. Результаты исследований хорошо согласуются с литературными данными [1–5].

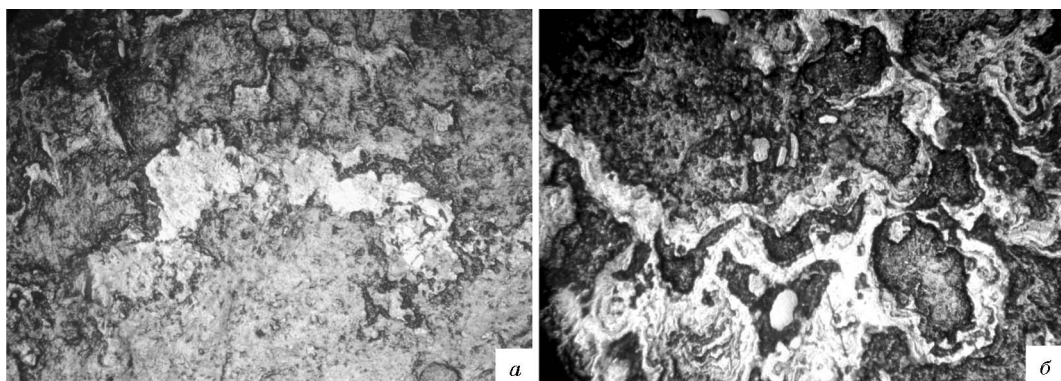


Рис. 1. Микроструктура исходных полиметаллических конкреций, $\times 100$

Восстановительный обжиг конкреций проводили в графитовом тигле в печи СНОЛ в условиях, приближенных к обжигу сырья в трубчатой вращающейся печи (продолжительность обжига 4 ч. дозировка восстановителя – 6%). По достижении температуры 200, 400 и 600°C из печи отбирали пробы ЖМК, а обожженные при 900°C конкреции охлаждали вместе с печью. Продукты обжига исследовали химическим, петрографическим, рентгеноструктурным и ИК-спектроскопическим методами анализа.

С целью прогнозирования процессов, протекающих при восстановительном обжиге железомарганцевых конкреций, нами выполнен теоретический анализ термодинамических характеристик оксидов ведущих элементов ЖМК и реакций восстановления их углеродом и газообразными восстановителями до металла для Cu, Ni и Co – по реакциям $MeO + C = Me + CO$; $MeO + CO = Me + CO_2$; $MeO + H_2 = Me + H_2O$. Для высших оксидов марганца

MnO₂, Mn₂O₃ и железа Fe₂O₃ – соответственно до Mn₂O₃, Mn₃O₄ и Fe₃O₄ (Таблица).

Термодинамические характеристики оксидов ЖМК и реакций восстановления их углеродом и газообразными восстановителями

Параметр*	CuO	NiO	CoO	MnO ₂	Mn ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
Π _{0(MnO₂)} , кДж/моль O ₂ , 1173К	-106,17	-268,94	-304,01	81,26	-12,81	-187,72
T _{н,Углеродом} , К	272,49	707,62	779,53	→273	→273	703,24
Равновесные составы газовых смесей при восстановлении оксидов, 1173К, %						
CO/CO ₂	2,0·10 ⁻⁴ / →100	1,18/98,82	5,39/94,61	3,24·10 ⁻⁹ / →100	1,89·10 ⁻⁶ / →100	0,02/99,98
H ₂ /H ₂ O	1,7·10 ⁻⁴ / →100	0,91/99,09	4,16/95,84	–	1,44·10 ⁻⁶ / →100	0,01/99,99

*Расчеты выполнены по данным [6] и A.Roine

Результаты исследований показали, что для CuO и высших оксидов марганца характерны низкие термодинамическая прочность (Π_{0(MnO₂)} при 473, 673 и 773К составляет -65,16; -22,93 и -2,03 кДж/мольO₂ соответственно) и температура начала восстановления углеродом, а реакции восстановления их газообразными восстановителями могут протекать при низких температурах с достаточно высокой скоростью, поскольку даже следы CO и H₂ являются для них восстановителями. С повышением температуры обжига до 400–500°С при достаточно низких концентрациях CO и H₂ в газовой смеси можно ожидать восстановление Fe₂O₃ до Fe₃O₄ и NiO, а после 500°С начинает восстанавливаться CoO. Учитывая, что в реальных условиях при восстановительном обжиге ЖМК содержание CO и H₂ в реакционном пространстве трубчатой печи невелико и составляет ориентировочно до 1% каждого, NiO и CoO в условиях обжига будут восстанавливаться не полностью. Частично NiO и CoO могут восстанавливаться при прямом контакте с углеродистым восстановителем и в локальных микрообъемах конкреций, где обеспечивается содержание монооксида углерода и водорода в газовой фазе выше равновесного. Наибольшую степень восстановления в условиях восстановительного обжига ЖМК следует ожидать для меди.

В полном соответствии с термодинамическими расчетами при исследовании фазового состава продуктов обжига было установлено, что в процессе восстановительного обжига ЖМК, наряду с обезвоживанием и диссоциацией минеральных фаз конкреций, уже при низких температурах протекают параллельные процессы восстановления высших оксидов марганца, железа и цветных металлов.

При температурах обжига 200 и 400°С металлическая фаза в ЖМК представлена исключительно медью в виде красно-оранжевых включений

округлой и пластинчатой формы в железистых глинах. (Рис. 2а, 2, 3). При этом медь в ЖМК, обожженных при этих температурах, присутствует как самородная, так и образовавшаяся в результате протекания восстановительных процессов. Кроме этого, в обожженных при 200°C ЖМК, наряду с частично обезвоженными оксигидратами марганца и железа, обнаружены слабые линии α - Mn_2O_3 , α - и γ - Fe_2O_3 (2,68; 2,53 Å), а в продукте обжига при 400°C – линии гаусманита Mn_3O_4 (2,46 Å).

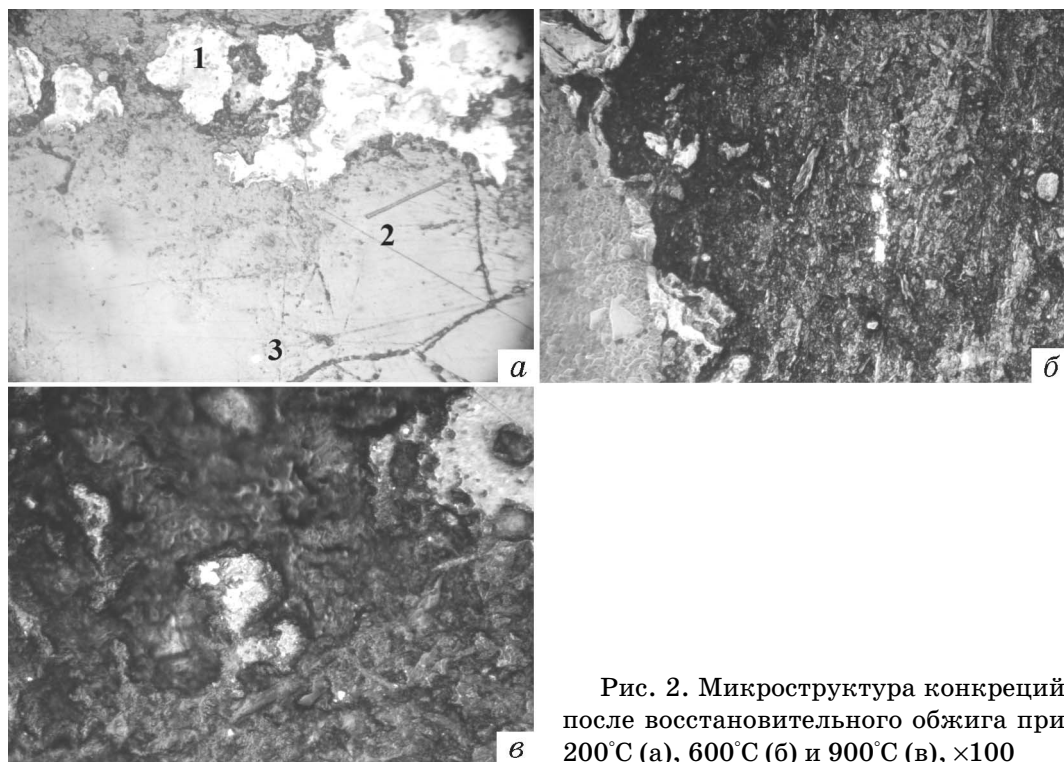


Рис. 2. Микроструктура конкреций после восстановительного обжига при 200°C (а), 600°C (б) и 900°C (в), $\times 100$

В обожженных при 600°C конкрециях в структуре разрушенных железистых глин наблюдали включения металлической фазы неправильной формы с отражательной способностью, отличающейся от меди, что свидетельствует об образовании при этой температуре комплексного сплава. Фазы марганца в образце представлены Mn_2O_3 и Mn_3O_4 . Надо отметить, что в температурном интервале 200–600°C металлическая фаза в ЖМК формируется преимущественно в железистых глинах (рис. 2б) и слабораскristализованных марганцевых и железистых массах, т.е. восстанавливаются в основном соединения меди, никеля и кобальта, поступившие в конкреции в результате протекания сорбционных процессов, и кристаллохимические связи цветных металлов со структурой слагающих ЖМК минералов слабые либо отсутствуют.

При температурах выше 600°C, особенно при 900°C, процессы восстановления ведущих элементов ЖМК протекают более активно, и, наряду с формированием включений комплексного сплава в глинах и продуктах диссоциации слабораскristализованных марганцевых и железистых масс, протекает восстановление меди, никеля и кобальта, нахо-

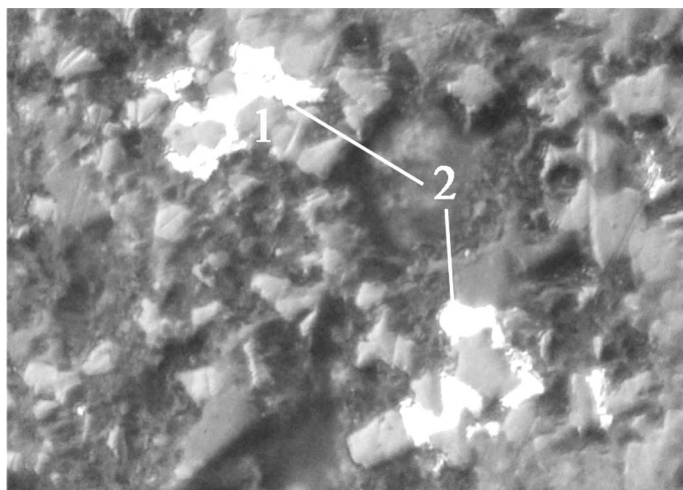


Рис. 3. Форма проявления металла в марганцевой фазе, $\times 500$: 1 – гаусманит, 2 – металлическая фаза в матрице $\beta\text{-Mn}_2\text{O}_3$

дящихся в виде изоморфных примесей в кристаллических фазах марганца (рис. 2в) и железа.

Микроструктура фаз марганца в огарке представлена прорастаниями гаусманита в основной массе Mn_2O_3 . Включения комплексного сплава формируются из матрицы Mn_2O_3 в промежутке между кристаллами шпинели Mn_3O_4 (рис. 3). Соответственно в фазах железа включения комплексного сплава наблюдали в виде прорастаний между кристаллами магнетита Fe_3O_4 .

Судя по окраске и отражательной способности металлических включений в огарке, в процессе восстановительного обжига конкреций наиболее полно восстанавливается медь. Степень восстановления никеля и кобальта в условиях обжига значительно ниже.

Выводы. 1. В процессе восстановительного обжига железомарганцевых конкреций восстановление меди начинается при низких температурах и протекает наиболее полно. Никель и кобальт восстанавливаются частично при температуре выше 500°C .

2. В интервале $200\text{--}600^\circ\text{C}$ металлическая фаза формируется в структуре железистых глин и слабонераскристаллизованных марганцевых и железистых масс, куда соединения цветных металлов поступают сорбционным путем. При температурах выше 600°C , особенно при $800\text{--}900^\circ\text{C}$, протекает восстановление Cu, Ni и Co, находящихся в виде изоморфных примесей в кристаллических фазах марганца и железа.

1. Батурин Г.М. Геохимия железомарганцевых конкреций океана. – М.: Наука, 1986. – 328с.
2. Минеральные ресурсы международного района морского дна Мирового океана / Глумов И.Ф., Глумов А.И., Казмин Ю.Б. и др. // Геология и полезные ископаемые мирового океана. – 2005. – №1. – С. 11– 28.
3. Скорнякова Н.С., Успенская Т.Ю., Мурдмаа И.О. Железомарганцевые конкреции Гватемальской котловины // Литология и полезные ископаемые, 1996. – №6. – С. 648–662.
4. Гасик М.И. Марганец. – М.: Металлургия, 1992. – 608с.

5. Гасик М.И. Железомарганцевые конкреции Мирового океана: юрисдикция, геология, металлургия // Геология и полезные ископаемые Мирового океана, 2005. – №1. – С.34–50.
6. Казачков Е.А. Расчеты по теории металлургических процессов. – М.: Металлургия, 1988. – 288с.

Встановлено послідовність і ступінь відновлення міді, нікелю та кобальту в процесі попереднього випалу Fe-Mn конкрецій.

It has been found the extend and the order of reduction of Cu, Ni and Co in preliminary roasting of Fe-Mn nodules.