

УДК 658.5:621.184.4

Комплексная переработка высокофосфористых марганцевых руд Новониколаевского месторождения

М. В. ПАВЛОВ, В. Ф. ШАБАНОВ, В. Ф. ПАВЛОВ

*Красноярский научный центр Сибирского отделения РАН,
Академгородок, 50, Красноярск 660036 (Россия)**E-mail: Pavlov@akadem.ru*

(Поступила 19.12.11; после доработки 30.12.11)

Аннотация

Представлен новый подход к решению проблемы комплексной переработки низкосортного марганец-содержащего сырья, основанный на глубоком восстановительном плавлении с разделением металлической и силикатной частей расплава и аморфизации последней за счет охлаждения в режиме термоудара. В результате данных процессов образуется рентгеноаморфный пеносиликат с широкими возможностями использования и выделяется ферросиликомарганец.

Ключевые слова: марганцевая руда, ферросплав, дефосфорация, энергия Гиббса, режим глубокого восстановления, разделение расплава, метастабильный пеносиликат, аморфизация, поризация

ВВЕДЕНИЕ

В основном российские марганцевые руды относятся к высокофосфористым и бедным [1, 2]. В процессе их обогащения потери достигают 20 %, а высокое содержание фосфора существенно ограничивает сферу их потребления. Это связано с жесткими требованиями по удельному содержанию фосфора в концентрате, предъявляемыми к качеству марганцевых ферросплавов. Известные методы [3] очистки руды от фосфора (химический, гравитационный) по технико-экономическим показателям не способны конкурировать с металлургическим способом, основанным на различной степени восстановления фосфора, железа и марганца. Весь опыт разделительной плавки Mn-содержащих руд, как в электрометаллургии, так и в доменном производстве, касается распределения марганца и фосфора между металлом и шлаком (процессов обогащения марганцем и обесфосфоривания) [4, 5] и характеризуется высокими требованиями к перерабатываемым рудам по содержанию в

них Mn (более 42 %). Марганец относится к группе стратегических полезных ископаемых, без которых невозможно нормальное функционирование металлургического комплекса страны. Источником покрытия дефицита в марганцевой продукции и рентабельности производства может стать уменьшение потерь при извлечении марганца в процессе производства ферросплавов и комплексное использование силикатной составляющей сырья.

В настоящее время в России обогащение марганцевых руд ведется очень слабо [6]. Для вновь разрабатываемых технологий производства марганцевых ферросплавов из имеющегося в России марганцевого сырья актуально не его обогащение, а увеличение степени извлечения марганца в сплав. При переработке по традиционным технологиям силикатная составляющая не используется из-за низкой химической активности и переменного фазового состава и направляется в отходы. В результате образуются силикатные отвалы с высоким остаточным содержанием железа и марганца. Наличие примесей Fe, Mn в раз-

ных валентных состояниях исключает возможность получения на основе силикатной составляющей продукции с высокими эксплуатационными свойствами (диэлектрическими, механическими, термическими). Актуальность исследований, направленных на оптимизацию эффективных рентабельных схем переработки марганцевого сырья и его комплексное использование, не вызывает сомнений. При этом вовлечение в процесс переработки силикатной составляющей для получения высокотехнологичной продукции позволяет одновременно решать и другие актуальные проблемы: исключить негативное воздействие на окружающую среду силикатных металлургических отходов, получить новый продукт – пеносиликат, практически не содержащий вредных примесей железа и марганца и обладающий широкими возможностями использования, а также увеличить глубину восстановления марганца. В настоящее время в ферросплавной промышленности преимущественно применяется дефосфорация – электрометаллургический метод [7, 8], основанный на использовании различий химического средства марганца и фосфора к кислороду.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования использовалась некондиционная руда Новониколаевского месторождения с низким содержанием марганца и высоким содержанием фосфора, преимущественно в виде графонита $(\text{Fe, Mn, Ca})_3(\text{PO}_4)_2$, стюарита $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, курскита $(\text{PO}_4)_4(\text{CO}_3)_2\text{P}$ и ряда других фосфорсодержащих минералов. Химический состав исходной марганцевой руды, мас. %: MnO 18.04, Fe_2O_3 20.6, MgO 0.7, Al_2O_3 8.3, SiO_2 43.5, P_2O_5 1.3, K_2O 2.62, CaO 2.9, SrO 0.03, BaO 2.01. Выплавка силикомарганца осуществлялась двухстадийным способом: на первой стадии разделяли фосфористое железо и низкофосфористый Mn-шлак в графитовом тигле в слабо восстановительной среде, без добавки восстановителя. Вторая стадия включала глубокое восстановление оксидов марганца и остаточного железа из низкофосфористого Mn-шлака (с добавкой восстановителя) с разделением расплава на сплав Fe–Si–Mn и силикатную составляю-

щую, которая содержит равномерно распределенный по ее объему образовавшийся карбид кремния (SiC). Охлаждение силикатной части расплава в воде проводили в режиме термоудара для образования поризованного продукта (пеносиликата), практически не содержащий вредных примесей железа [9–11].

В качестве восстановителя использовался бурый уголь следующего состава, мас. %: влажность (W) 29.7, зольность (A) 6.5, летучие вещества (V) 46, углерод 31.5, сера 0.3.

Термоаналитические измерения проводились в Центре коллективного пользования (ЦКП КНЦ СО РАН) на оборудовании компании Netzsch (Германия) с использованием дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК), включающей одновременное измерение массы образца, теплового потока и регистрацию результатов масс-спектропии выделяемых газов (CO_2 , O_2 , H_2O), программно объединенных с данными термоанализа. Измерения проводились в динамической атмосфере аргона. Скорость нагревания печи при термоанализе составляла $10^\circ\text{C}/\text{мин}$.

Для определения фазового и элементного состава исследуемых материалов использовались методы рентгенофазового и рентгенофлуоресцентного анализа.

Глубокое восстановительное плавление осуществлялось в индукционном комплексе КИТ-25. Критерием возможности протекания реакций восстановления служит изменение энергии Гиббса (ΔG^0), расчет которого с участием разных восстановителей ($\text{C}_{\text{ТВ}}$, CO, H_2 , CH_4) для реакций диссоциации высших оксидов марганца в низшие проводился с использованием программного обеспечения HSC 5-1. Подшихтовка руды осуществлялась известняком и песком до нужного соотношения концентраций оксида кальция и оксида кремния.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены результаты исследования образца марганцевой руды: температурные зависимости изменения массы (ТГ), потока теплоты (ДСК) и потока ионов для массовых чисел m/z , равных 44 (CO_2), 32 (O_2), 18 (H_2O) (масс-спектрометрические исследования). Видно, что в области температуры

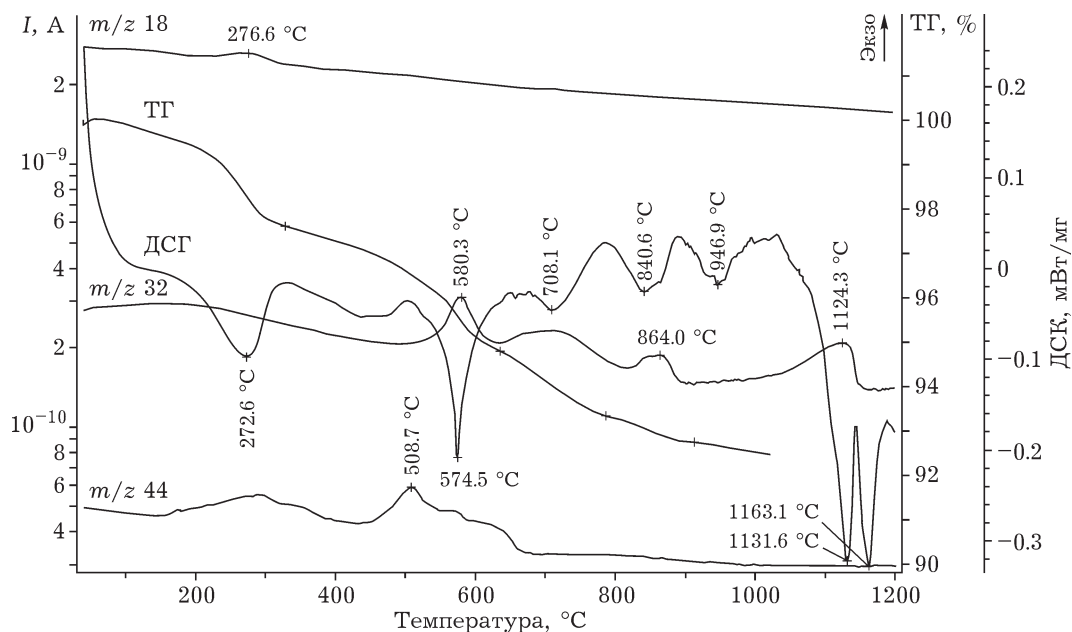


Рис. 1. Температурные зависимости изменения массы (ТГ), потока теплоты (ДСК) и потока ионов для m/z 44 (CO_2), 32 (O_2), 18 (H_2O) образца марганцевой руды.

272.6 °C на кривой ДСК наблюдается эндоэффект, на кривой ТГ – максимальное изменение скорости потери массы, а на кривой потока ионов для массового числа m/z 18 (H_2O) наблюдается незначительный по величине пик выделения воды. Все наблюдаемые эффекты в этой области температур характерны для диссоциации гидроксидов железа.

Широкий максимум на кривой потока ионов для массового числа m/z 44 (CO_2) в области температуры 300 °C обусловлен выгоранием органических веществ, на что указывает уменьшение количества кислорода на кривой m/z 32 (O_2) в этой области температур и потери массы на кривой ТГ. Температура максимума 508.7 °C характерна для диссоциации карбоната марганца и сопровождается потерей массы на кривой ТГ. Четыре пика на кривой m/z 32 (O_2) соответствуют диссоциации высших оксидов марганца в низшие, что сопровождается выделением кислорода. Эндоэффект в области температуры 574.5 °C обусловлен реакцией разложения пиролюзита (MnO_2) с выделением кислорода и образованием β -курнакита ($\beta\text{-Mn}_2\text{O}_3$). Незначительное несовпадение пиков эндоэффектов и выделения кислорода по температуре может быть обусловлено примесями, но форма пика эндоэффекта указывает на возможное влияние “кварцевого эффекта” [12], который наблю-

дается при температуре 573 °C. Широкий максимум эндоэффекта в области температуры 708 °C свидетельствует о диффузионном механизме выделения кислорода при диссоциации пиролюзита. Эндоэффекты на кривой ДСК обусловлены в области температуры 840 °C переходом Mn_2O_3 в $\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4$ с выделением кислорода, а при 946.9 °C – переходом $\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4$ в $\beta\text{-Mn}_3\text{O}_4$ (гаусманит). Раздвоение пика на кривой ДСК связано с разложением $\beta\text{-Mn}_2\text{O}_3$ и образованием $\beta\text{-Mn}_3\text{O}_4$ с выделением кислорода и обратимым полиморфным превращением $\beta\text{-Mn}_3\text{O}_4$ в $\gamma\text{-Mn}_3\text{O}_4$ при температуре 1163 °C. Незначительные расхождения температур диссоциации высших оксидов марганца в низшие (см. рис. 1) по сравнению с чистыми оксидами [13, 14], вероятно, обусловлены примесями. Подшихтовка руды кварцитом и известняком до соотношения оксидов в шихте $\text{CaO/SiO}_2 = 1.1$ нивелирует процессы диссоциации оксидов марганца в области температур 600–900 °C, что обусловлено эндотермическим эффектом разложения известняка в этой области. Процесс дефосфорации шихты на первой стадии плавления осуществлялся при ее нагревании до 1400 °C и выдержке при этой температуре в течение 30 мин. Затем высокофосфористый металл следующего состава, мас. %: Al 0.67, Si 2.9, P 3.6, Cr 0.07, Mn 5.4, Fe 86.12, Co 0.4,

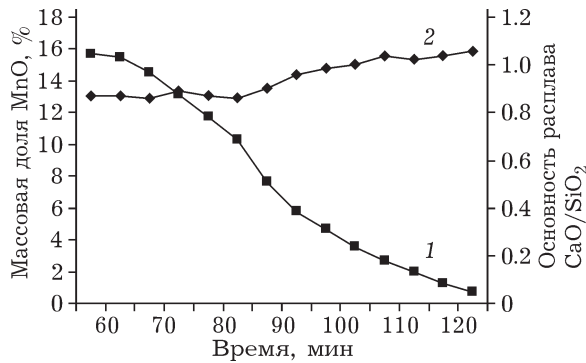


Рис. 2. Изменение содержания марганца в расплаве (1) и его основности (2) в зависимости от времени восстановления.

Ni 0.15, – сливался в кокиль, а в изложницу сливался передельный марганецсодержащий шлак следующего состава, мас. %: Na₂O 0.79, MgO 0.82, Al₂O₃ 4.86, SiO₂ 39.5, P₂O₅ 0.02, SO₃ 0.06, K₂O 1.88, CaO 34.44, TiO₂ 0.21, MnO 15.7, Fe₂O₃ 0.25, ZrO₂ 0.01, BaO 1.46.

Передельный Mn-шлак подшихтовывался бурым углем в количестве 20 мас. % и подвергался глубокому восстановительному плавлению в графитовом тигле. Через каждые 5 мин с момента расплавления шлака и достижения температуры расплава 1600 °C отбирались пробы для определения динамики основности и изменения содержания марганца в процессе плавления.

Данные по изменению содержания марганца в расплаве и его основности в зависимости от времени восстановления представлены на рис. 2. Первая точка кривой 1 соответствует содержанию MnO в исходном шлаке, а первая точка кривой 2 – соотношению исходных содержаний CaO/SiO₂. Расстояние между первыми и вторыми точками кривых 1 и 2 соответствует времени перехода шихты из твердого состояния в жидкое. Видно, что оксид марганца частично восстанавливается в твердой фазе, но преимущественно – из расплава. Следует отметить, что максимальная скорость восстановления марганца наблюдается после выдержки расплава при температуре 1600 °C в течение 20 мин. С увеличением времени выдержки основность расплава возрастает.

Это обусловлено не только уменьшением количества марганца в расплаве, но и восстановлением кремнезема. Максимальная скорость восстановления марганца, рассчитанная

по методике авторов [15], составляет 0.3 г/мин. Последующее уменьшение скорости восстановления марганца обусловлено уменьшением активности и концентрации оксида марганца в расплаве. Восстановление оксидов марганца из руд происходит в соответствии с принципом Байкова – от высших оксидов к низшим:



На основе термодинамических расчетов оценена возможность восстановления оксидов марганца в различных температурных зонах разными восстановителями (C_{тв}, CO, H₂, CH₄) и диссоциации высших оксидов марганца в низшие. Показано, что во всех температурных зонах метан и продукты его разложения наиболее эффективны в качестве восстановителей высших оксидов марганца только до монооксида (MnO), что подтверждают данные авторов [16–19]. Из всех оксидов марганца наиболее сложно восстанавливается монооксид марганца. Термодинамические расчеты показывают, что это возможно только в присутствии твердого углерода. Зависимости изменения энергии Гиббса от температуры реакций восстановления MnO разными восстановителями представлены ниже:

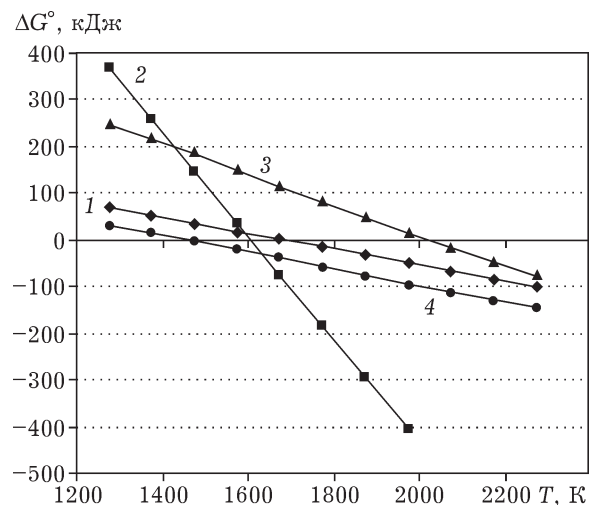


Рис. 3. Зависимость изменения энергии Гиббса ΔG° от температуры при восстановлении MnO до Mn по реакциям (1)–(4): 1–4 – реакции (1)–(4) соответственно.

Видно, что с помощью различных восстановителей оксид марганца можно восстановить как до карбида марганца, так и до марганца. Наиболее вероятно восстановление MnO до его карбида Mn_7C_3 (температура начала восстановления которого на 100 К ниже) нежели до марганца (рис. 3, кривая 2). Помимо углерода в восстановлении марганца принимает участие карбид кремния (см. рис. 3, кривая 4), образующийся на последнем этапе глубокого восстановительного плавления по реакции $SiO_2 + C = SiC + CO$, $\Delta G_5^\circ = 589.18 - 0.3278T$ (5)



Как следует из формулы (5), температура начала реакции образования карбида составляет 1797 К. Начиная с этой температуры монооксид марганца будет восстанавливаться до марганца карбидом кремния по реакции (4) с одновременным довосстановлением оксидов железа, оставшихся в шлаке после его обезфосфоривания, по реакции (6). Равновесие этой реакции нацело сдвинуто вправо, поэтому до полного восстановления железа до металлического состояния свободный кремний и его карбид практически не обнаруживаются в расплаве. Однако при удалении железа и большей части марганца из силикатной составляющей расплава концентрации кремния и его карбида в расплаве резко возрастают. Кремний, как и его карбид, участвует в довосстановлении марганца по реакции



Силикатная составляющая расплава, содержащая равномерно распределенный по расплаву карбид кремния, охлаждается в воде в режиме “термоудара” с образованием рентгеноаморфного пористого пеносиликата (рис. 4). Поризация расплава обусловлена взаимодействием паров воды с карбидом кремния, а наблюдаемое разрушение некоторых межпористых перегородок связано с высокой скоростью процесса поризации.

Структура пеносиликата представляет собой пористые слои с размерами пор от 50 до 150 мкм. Расстояния между слоями соизмеримы с диаметрами пор. По данным рентгенофазового и рентгенофлуоресцентного анализов получен рентгеноаморфный пеносиликат стабильного химического состава, мас. %:

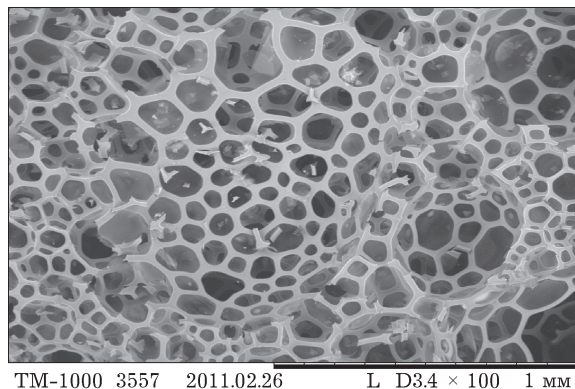


Рис. 4. Электронно-микроскопический снимок пеносиликата.

Na_2O 0.53, MgO 1.23, Al_2O_3 6.81, SiO_2 44.22, P_2O_5 0.04, SO_3 0.06, K_2O 0.52, CaO 43.84, TiO_2 0.19, MnO 0.72, Fe_2O_3 0, ZrO_2 0.02, BaO 1.82. Благодаря низкому коэффициенту теплопроводности (0.04 Вт/(м·К)), его можно использовать в качестве негорючей теплоизоляционной засыпки в строительстве и строительной индустрии. Рентгеноаморфное состояние и практическое отсутствие вредных примесей железа определяет перспективность использования пеносиликата для получения керамики и пенокерамики с заданными функциональными свойствами.

Металлическую часть расплава выливают в изложницу. По своему составу, мас. %: Si 18.3, P 0.05, S 0.03, Mn 76.6, Fe 5.02, – металл практически соответствует ферросиликомарганцу (ГОСТ 4756–91), который используется в сталеплавильной и литейной промышленности, а также для производства марганцевых сплавов.

Сравнительная оценка характеристик полученного состава сплавов ферросиликомар-

ТАБЛИЦА 1

Сравнительные данные химического состава полученного сплава (Fe–Si–Mn) с требованием ГОСТ 4756–91 (FeMnSi18)

Элементы	Состав, мас. %	
	Сплав Fe–Si–Mn	FeMnSi18
Si	18.3	15.0–20.0
P	0.05	не более 0.35
S	<0.03	не более 0.03
Mn	76.63	60.0–75.0
C	–	не более 2.5
Fe	Остальное	Остальное

ганца (Fe–Si–Mn) на основе руд Новониколаевского месторождения с требованиями к характеристикам сплавов по ГОСТ 4756–91 представлена в табл. 1.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленный в статье подход комплексного использования высокофосфористых марганцевых руд позволяет получить ферросиликомарганец с лучшими характеристиками по фосфору и марганцу, а вместо традиционного шлака, вывозимого на отвал, – пористый материал (пеносиликат) стабильного химического состава, который пригоден для использования как в строительстве, так и в строительной индустрии. При промышленном использовании такого подхода резко снизится нагрузка на окружающую среду.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Смирнов Л. А. // Материалы Первой науч.-техн. конф. “Состояние марганцево-рудной базы России и вопросы обеспечения промышленности марганцем”. Екатеринбург, 2000. С. 11–25.
- Смирнов Л. А., Арзамасцев Е. И., Волков В. В., Гладышев В. И., Потанин В. Н. // Материалы Второй Всероссий. науч.-техн. конф. “Состояние марганцево-рудной базы России и вопросы обеспечения промышленности марганцем”. Красноярск, 2001. С. 154–156.
- Жучков В. И., Смирнов Л. А., Зайко В. П., Воронов Ю. И. // Высокоуглеродистый ферромарганец. Екатеринбург: Изд-во УрО РАН, 2007, 413 с.
- Смирнов Л. А., Возжеников С. Г., Горшков Г. В., Воробьев В. П. // Материалы Первой науч.-техн. конф. “Состояние марганцево-рудной базы России и вопросы обеспечения промышленности марганцем”. Екатеринбург, 2000. С. 250–255.
- Андреев О. В., Горшков Г. В., Еханин А. Г., Иванов А. А., Пашков Г. Л., Сердюк С. С. // Материалы Первой науч.-техн. конф. “Состояние марганцево-рудной базы России и вопросы обеспечения промышленности марганцем”. Екатеринбург, 2000. С. 103–112.
- Нохрина О. И. Раскисление и легирование стали оксидными марганецсодержащими материалами. Новокузнецк: изд. СибГИУ, 2002. 156 с.
- Есин О. А., Гельд П. В. Физическая химия пирометаллургических процессов. Ч. 1. Свердловск: Metallurgizdat, 1962. 671 с.
- Ростовцев С. Т. Теория металлургических процессов. М.: Металлургия, 1976. 515 с.
- Шабанов В. Ф., Кузнецов Б. Н., Щипко М. Л., Волова Т. Г., Павлов В. Ф. Фундаментальные основы комплексной переработки углей КАТЭЖа для получения энергии, синтез-газа и новых материалов с заданными свойствами. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2005. 217 с.
- Павлов В. Ф. Физические основы технологии получения новых материалов с заданными свойствами на основе создания системы комплексного использования техногенного и нерудного сырья. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2005. 191 с.
- Павлов И. В., Павлов В. Ф., Шабанов В. Ф. // Хим. технология. 2011. Т. 12, № 4. С. 193–197.
- Эйтель В. // Физическая химия силикатов. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. С. 399–403.
- Иванова В. П., Касатов Б. К., Красавина Т. Н., Розина Е. Л. Термический анализ минералов и горных пород. Л.: Недра, 1974. С. 119–120.
- Сванидзе Л. К., Сигуа Т. И., Кекелидзе М. А. // Переработка железных и марганцевых руд Закавказья. Тбилиси: Мецниереба, 1975. С. 71–81.
- Букетов Е. А., Габдулин Т. Г., Такено Т. Д. // Металлургическая переработка марганцевых руд центрального Казахстана. Алма-Ата: Наука КазССР, 1979. С. 58–67.
- Ашин А. К., Ростовцев С. Т. // Изв. вузов. Черная металлургия. 1964. № 4. С. 11–19.
- Ашин А. К., Ростовцев С. Т. // Изв. вузов. Черная металлургия. 1964. № 7. С. 10–18.
- Гасик М. И., Лякишев Н. П. Теория и технология металлургии ферросплавов. М.: СП Интермет Инжиниринг, 1999. 764 с.
- Казачков Е. А. Расчеты по теории металлургических процессов: Учеб. пособие для вузов. М.: Металлургия, 1988. 288 с.