

УДК 669.2/.8:669.02/.09:621.785.3

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

Национальная металлургическая академия Украины, Днепропетровск

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ОКЕАНИЧЕСКИХ ЖЕЛЕЗОМАРГАНЦЕВЫХ КОНКРЕЦИЯХ ПРИ ПОДГОТОВКЕ К ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ ПЛАВКЕ

Изучены фазовые превращения в океанических железомарганцевых конкрециях после термической обработки при 3-х режимах в окислительной атмосфере.

Введение. Дефицит меди, никеля и кобальта в экономике Украины и ограниченные запасы отечественных месторождений никелевых руд обуславливают необходимость активного поиска альтернативных источников полиметаллического сырья. Решение проблемы расширения рудной базы цветной металлургии нашей страны на длительную перспективу возможно за счет использования железомарганцевых конкреций (ЖМК) дна Мирового океана.

В условиях Украины, обладающей мощной электрометаллургической базой, наиболее перспективным методом комплексной переработки ЖМК является восстановительная плавка предварительно подготовленных конкреций на передельный марганцевый шлак и медь-, никель- и кобальт-содержащий сплав на основе окислов железа и марганца с последующим извлечением из продуктов плавки металлических меди, никеля, кобальта и марганца, имеющих максимальную рыночную стоимость. Для разработки основных регулирующих факторов металлургического передела конкреций необходима информация о процессах, протекающих на стадиях подготовки ЖМК к плавке и восстановительной плавки подготовленных конкреций.

Методы исследований. В настоящей статье приведены результаты исследования фазовых превращений в рудных и нерудных составляющих железомарганцевых конкреций в процессе подготовки ЖМК к плавке обжигом при 900°C в атмосферных условиях.

Исследования проводили на опытной партии тихоокеанских железомарганцевых конкреций, содержащих, в %: 25,60Mn; 4,50Fe; 1,30Cu; 1,54Ni; 0,21Co; 0,12Zn; 0,17Pb; 7,39 CaO; 2,43MgO; 10,65SiO₂; 4,66Al₂O₃; 0,50TiO₂; 2,57Na₂O; 1,14K₂O; 0,24C; 0,14P; 0,003S; 4,60H₂O; 20,10П.П.П.

Фазовый состав конкреций представлен 10Å – манганитом (d_{100} 9,94Å; d_{80} 4,84Å; d_{60} 2,45Å; d_{40} 1,43Å, рис. 1), сложенным бузеритом (Na, Mn-оксигидрат), тодорокитом (Na,K)(Ca,Mg,Mn²⁺)Mn₅O₁₂·nH₂O, асболаном (твердые растворы цветных металлов в Mn-оксигидратах), и смешанно-слоистым минералом асболан-бузеритом [1], а также манганитом MnOOH·nH₂O (d_{100} 3,40; 2,59Å), вернадитом δ-MnO₂ (d_{100} 2,39Å), псиломеланом MnO·MnO₂·nH₂O (d_{100} 2,43Å), криптомеланом (R.Mn)O·MnO₂·nH₂O (d_{100} 2,41Å), гидрогетитом FeOOH·nH₂O (d_{100} 4,15Å), железистыми глинами (сложные алюмосиликаты, d_{100} 10,51Å) и кварцем SiO₂ (d_{100} 3,34Å). Ни-

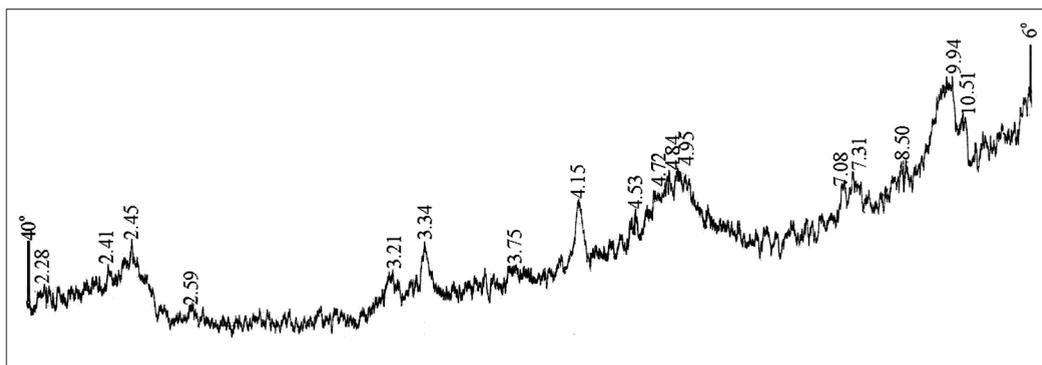


Рис. 1. Рентгенограмма полиметаллических конкреций

кель, кобальт и основное количество меди находятся в конкрециях преимущественно в ассоциированной с марганцевыми и железистыми фазами форме. Медь, кроме этого, обнаружена нами в виде единичных мелких металлических включений в структуре железистых глин. Кобальт в конкрециях связан, главным образом, с железом, а медь и никель – с марганцевыми и железистыми фазами.

Для изучения процессов, протекающих в ЖМК в начале, середине и в конце обжига, отобранные образцы подвергали укрепляющей сушке при 160° и обжигу в печи СНОЛ в атмосферных условиях при 400 и 900°С с выдержкой по достижении указанных температур 150, 40 и 15 мин. соответственно. Высушенные и обожженные ЖМК исследовали химическим, атомно-абсорбционным, петрографическим, рентгеноструктурным и ИК-спектроскопическим методами анализа. Изучены также физико-механические свойства продуктов сушки и обжига.

Результаты исследований. Результаты исследования физико-механических свойств ЖМК показали, что после укрепляющей сушки конкреции меняют цвет с бурого на темно-бурый, почти черный, сохраняющийся и после обжига при 400°С, а обожженные при 900°С ЖМК имеют темно-серый цвет с металлическим оттенком.

Механическая прочность исходных, высушенных и обожженных при 400 и 900°С конкреций составила 28, 40, 15 и 80 кг/конкреция соответственно, а линейная усадка образцов ЖМК после термообработки – 0; 2,0 и 22,0%. Увеличение механической прочности ЖМК после сушки объясняется наличием в составе ЖМК бентонитовых глин. Результатом обжига железомарганцевых конкреций при 400°С является резкое разупрочнение ЖМК. Это, по нашему мнению, связано с удалением при указанной температуре гигроскопической влаги из рудных и нерудных составляющих конкреций, в том числе и из бентонита, и разрушением кристаллохимических связей при практически нулевой усадке. После термической обработки при 900°С прочность на сжатие обожженных ЖМК резко возрастает, что обусловлено образованием при этой температуре первых порций легкоплавкой щелочесодержащей силикатной жидкой фазы [6] и уплотнением конкреций (усадка 22%).

Химический состав конкреций после укрепляющей сушки при 160°С и обжига при 400 и 900°С вследствие протекания процессов обезвоживания

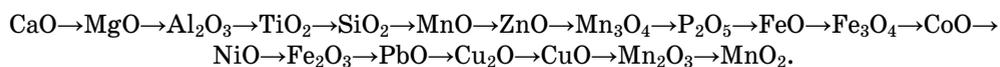
Таблица 1

Химический состав железомарганцевых конкреций

Режим тепловой обработки конкреций	Содержание, %										
	Mn	Fe	Cu	Ni	Co	CaO	MgO	SiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	П.П.П.
Укрепляющая сушка, 160°C	29,43	5,06	1,44	1,75	0,24	8,21	2,67	11,97	2,88	1,25	9,67
Обжиг, 400°C	30,84	5,36	1,54	1,86	0,25	8,78	2,88	12,78	3,07	1,37	4,31
Обжиг, 900°C	32,40	5,70	1,63	1,95	0,27	9,35	3,09	13,48	3,15	1,39	0,50

и диссоциации минеральных составляющих ЖМК обогащается по содержанию Mn, Cu, Ni и Co (табл. 1).

Теоретические расчеты кислородных потенциалов оксидов ЖМК, выполненные нами с целью прогнозирования процессов, протекающих при обжиге конкреций (табл. 2), показали, что термодинамическая прочность оксидов уменьшается по схеме:



Из всех оксидов ЖМК наименее прочные высшие оксиды марганца MnO_2 и Mn_2O_3 и оксид меди CuO . При нагревании конкреций в атмосферных условиях MnO_2 , образовавшийся после обезвоживания марганцевых гидроксидов ($\Pi_{0(\text{MnO}_2)}$ при 673К составляет -22,94 кДж/моль O_2), будет диссоциировать при достаточно низких температурах (300–500°C), после чего при дальнейшем повышении температуры выше 600°C следует ожидать диссоциацию Mn_2O_3 . Термическая диссоциация новообразованного Fe_2O_3 до Fe_3O_4 в условиях обжига ЖМК маловероятна, т.к. упругость диссоциации Fe_2O_3 равна парциальному давлению кислорода в воздухе только при 1383°C [3]. Шлакообразующие окислы CaO , MgO , Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 и монооксид

Таблица 2

Кислородные потенциалы оксидов ЖМК

Оксид	$\Pi_{0(\text{MeO})}$, кДж/моль O_2^*		Оксид	$\Pi_{0(\text{MeO})}$, кДж/моль O_2	
	1000К	1173К		1000К	1173К
MnO_2	44,31	81,26	NiO	- 298,45	- 268,94
Mn_2O_3	- 41,97	-12,81	CoO	- 329,18	- 304,01
Mn_3O_4	- 517,41	-487,08	ZnO	- 579,37	- 508,79
MnO	- 662,91	- 597,40	P_4O_{10} ($2\text{P}_2\text{O}_5$)	- 437,61	- 403,84
Fe_2O_3	- 246,57	- 187,72	SiO_2	- 732,51	- 702,39
Fe_3O_4	- 380,45	- 336,22	TiO_2	- 763,78	- 733,37
FeO	- 397,92	- 375,70	Al_2O_3	- 908,51	- 871,01
CuO	- 137,66	- 106,17	MgO	- 986,58	- 946,42
Cu_2O	- 194,44	- 169,77	CaO	- 1063,27	- 1025,14
PbO	- 231,70	- 207,80			

*Расчеты выполнены по данным [3] и A. Roine.

марганца MnO намного прочнее высших оксидов марганца и железа, а также оксидов цветных металлов, и в условиях окислительного обжига при $900^{\circ}C$ видоизменяться не будут.

Комплексными исследованиями в полном соответствии с термодинамическими расчетами был установлен фазовый состав конкреций после укрепляющей сушки и обжига ЖМК. После сушки при 160° он представлен частично обезвоженными гидроксидами марганца в форме мелкокристаллических масс и прожилок натечной формы с высокой отражательной способностью (бузерит, манганит) а также в виде взаимных прорастаний (асблан, бузерит, тодорокит, вернадит, псиломелан, криптомелан), гетитом ($d_{100} 4,17\text{\AA}$), железистыми глинами после удаления межслоевой воды ($d_{100} 7,31\text{\AA}$) и округлыми кристаллами кварца (рис. 2; рис. 3-1). Кроме перечисленных фаз, на рентгенограмме конкреций после укрепляющей сушки отчетливо фиксируются линии филлипсита ($d_{100}=7,63; 6,95$ и $3,18\text{\AA}$).

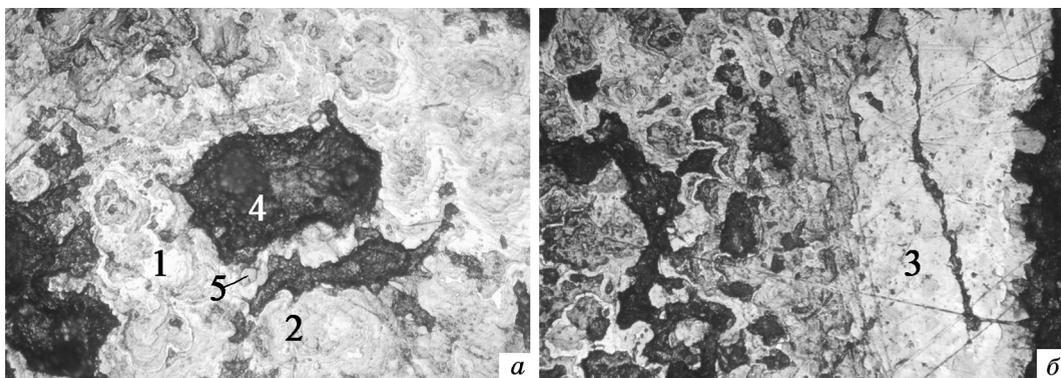


Рис. 2. Структура ЖМК после укрепляющей сушки при $160^{\circ}C$, $\times 100$

1 – бузерит, манганит, 2, 3 – взаимные прорастания фаз марганцевых составляющих, 4 – железистые глины после удаления слабосвязанной воды, 5 – кварц

При повышении температуры обжига до $400^{\circ}C$ активно протекает процесс удаления кристаллизационной влаги из фазовых составляющих ЖМК с разрушением связей ОН. Микроструктура ЖМК после обжига при указанной температуре сложена фазами марганцевых, алюмосиликатных (глинистых) и железистых составляющих с «изъеденной» структурой, кварцем и гетитом (рис. 4). На поверхности первых обнаружены прорастания новообразованного пиролюзита MnO_2 , а в железистых глинах – удлиненные тела новой фазы, предположительно волластонита $CaO \cdot SiO_2$ ($d_{100}=2,97\text{\AA}$), с прорастаниями на его поверхности фаз марганцевых и железистых составляющих. Группа линий $2,49; 2,51; 2,54$ и $2,69\text{\AA}$ на рентгенограмме ЖМК (рис. 3-2) свидетельствуют об образовании при $400^{\circ}C$ небольшого количества Mn_2O_3 , Mn_3O_4 , α - и γ - Fe_2O_3 , Fe_3O_4 и твердых растворов цветных металлов на их основе. Образование указанных оксидов при $400^{\circ}C$ связано, вероятнее всего, с развитием восстановительных процессов в локальных микрообъемах конкреций, где протекает окисление углерода органической составляющей ЖМК, а также в результате прямого превращения, например, псиломелана в гаусманит через стадию потери воды [2].

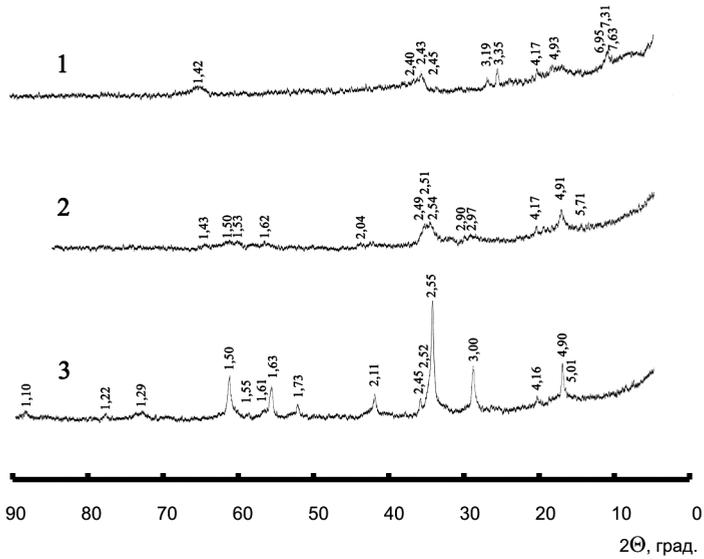


Рис. 3. Дифрактограмма ЖМК после укрепляющей сушки при 160° (1) и окислительного обжига при 400° (2) и 900°C (3)

После обжига конкреций при 900°C марганцевая составляющая ЖМК представлена смесью $\beta\text{-Mn}_2\text{O}_3$ и гаусманита Mn_3O_4 ($d_{100}=2,45\text{\AA}$) в небольшом количестве. Нерудные составляющие представлены неразложившимися кварцем и волластонитом, β -кристобалитом ($d_{100}=4,16\text{\AA}$) в виде самостоятельных проявлений, а также α - и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($d_{100}=2,52$; $d_{90}=1,50\text{\AA}$) и Fe_3O_4

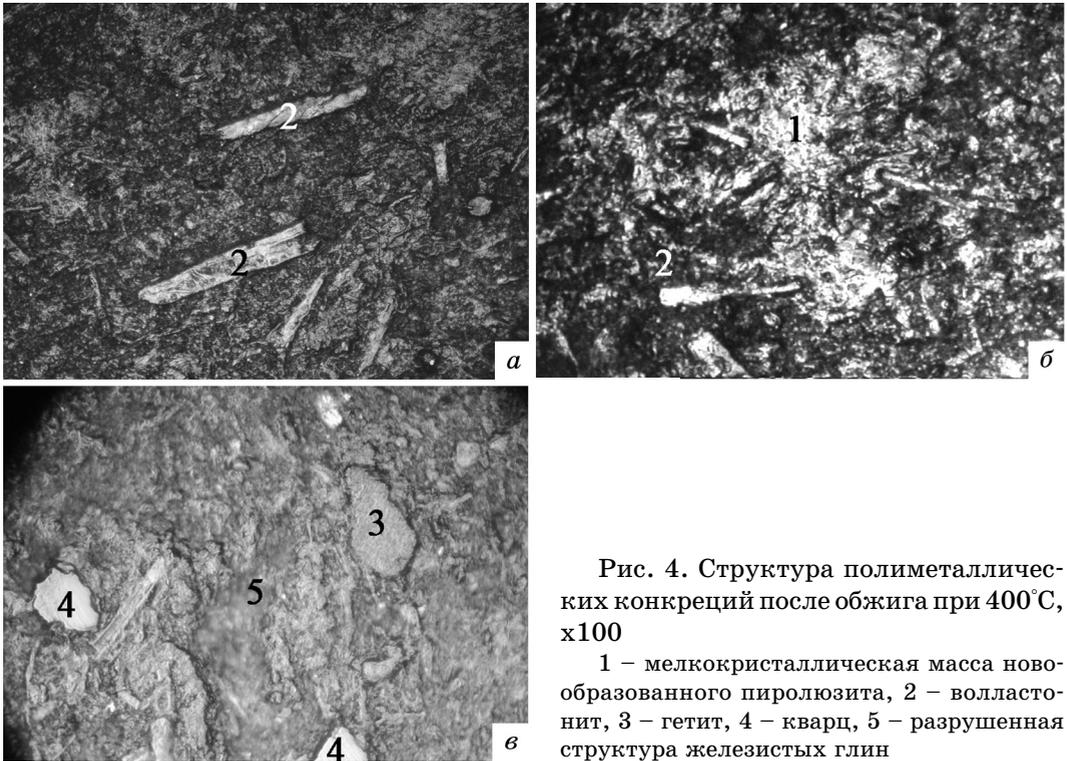


Рис. 4. Структура полиметаллических конкреций после обжига при 400°C , $\times 100$

1 – мелкокристаллическая масса новообразованного пиролюзита, 2 – волластонит, 3 – гетит, 4 – кварц, 5 – разрушенная структура железистых глин

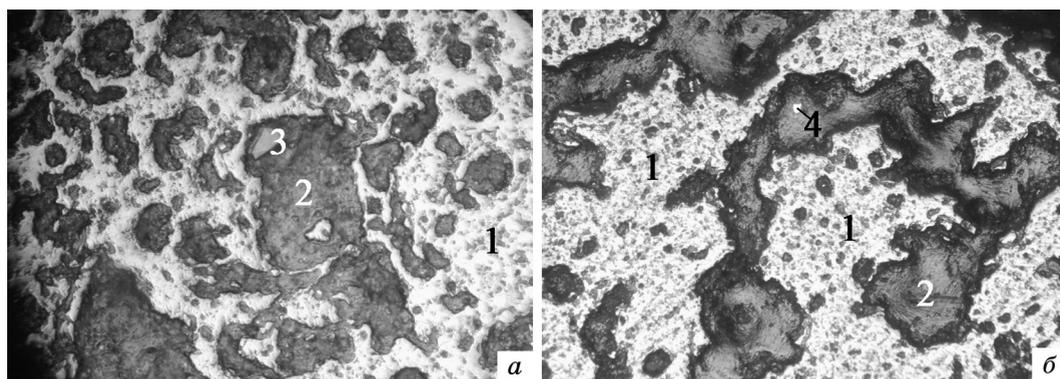


Рис. 5. Структура полиметаллических конкреций после окислительного обжига при 900°C, x100

1 – $\text{V-Mn}_2\text{O}_3$ с гаусманитом, 2 – неразложившиеся железистые глины в оторочке магнетита, 3 – в-кристобалит, 4 – включение меди с пленкой малахита

($d_{100}=2,55\text{E}$) в форме оторочки неразложившихся глин и прорастаний в марганцевой фазе (рис. 3-3; рис. 5).

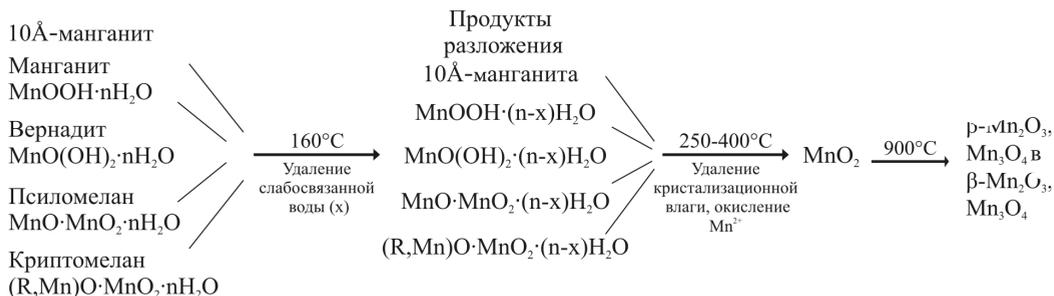
При обжиге ЖМК в атмосферных условиях температурные пределы фазовых превращений марганцевых и железистых составляющих сдвинуты в сторону более высоких температур по сравнению с теоретическими расчетами и данными [5] для безводных оксидов марганца, что обусловлено большим объемом эндотермических процессов обезвоживания структурных составляющих конкреций, протекающих параллельно с диссоциацией оксидов марганца и железа. В реальных условиях при обжиге ЖМК процессы диссоциации оксидов кинетически протекают значительно медленнее, чем и объясняется тот факт, что в обожженных при 900°C образцах ЖМК марганцевая составляющая представлена смесью $\beta\text{-Mn}_2\text{O}_3$ и Mn_3O_4 .

Никель, кобальт и основное количество меди в обожженных образцах находятся в связанной форме и в свободном состоянии нами не обнаружены. Исключение составляет медь, единичные включения которой наблюдали во всех пробах. Присутствующая в исходных ЖМК самородная медь окисляется и корродирует до куприта Cu_2O и малахита $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ в создавшейся в результате обезвоживания и диссоциации структурных составляющих ЖМК и окисления углерода органической фазы паро-газовой смеси, содержащей, в основном, $\text{H}_2\text{O}_{\text{пар}}$, O_2 и CO_2 . При нагревании конкреций в атмосферных условиях возможно также частичное восстановление меди в локальных микрообъемах ЖМК, где содержание CO в газовой фазе при окислении углерода органической составляющей будет выше равновесного. Образовавшаяся металлическая медь в дальнейшем окисляется и корродирует по приведенной выше схеме (рис. 5-4).

В общем виде фазовые превращения в структурных составляющих железомарганцевых конкреций при обжиге их в атмосферных условиях могут быть представлены схемой (см. ниже).

Таким образом, в конечном продукте обжига железомарганцевых конкреций в атмосферных условиях ведущие компоненты ЖМК (Mn, Cu, Ni и Co) представлены в- Mn_2O_3 , Mn_3O_4 , твердыми растворами Cu, Ni и Co в фа-

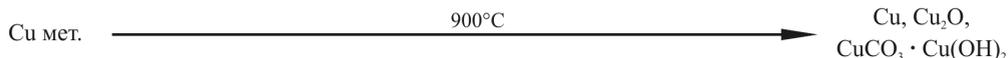
Рудные минералы марганца



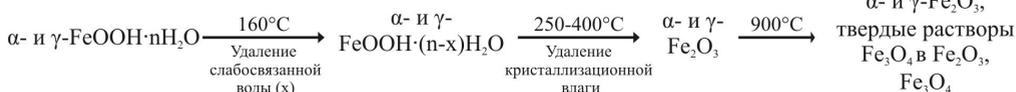
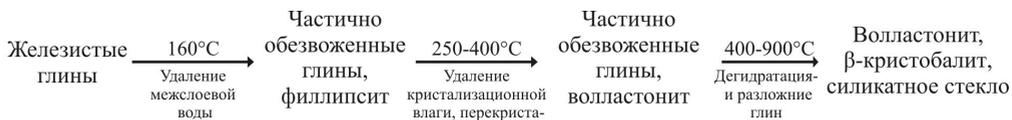
Марганцевая и железистая ассоциации



Медь



Нерудные составляющие



зах марганцевых и железистых составляющих и включениями частично окисленной и прокорродированной меди в форме самостоятельных проявлений. Нерудные фазы сложены неразложившимися глинами, кварцем, волластонитом, β-кристобалитом, силикатным стеклом, α- и γ-Fe₂O₃ и Fe₃O₄.

Выводы. 1. При обжиге железомарганцевых конкреций в атмосферных условиях при температуре 900⁰C марганцевая фаза ЖМК представлена смесью β-Mn₂O₃ и Mn₃O₄. Никель, кобальт и основное количество меди в обожженных конкрециях находятся в связанном состоянии в продуктах

обезвоживания и диссоциации марганцевых и железистых фаз. Единичные включения металлической меди, присутствующие в исходных ЖМК, при повышении температуры обжига до 900°C окисляются до куприта Cu_2O и малахита $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$.

2. Нерудные фазы – сложные алюмосиликаты (глины), железистые фазы и соединения кремния – при нагревании конкреций разлагаются на более простые соединения и в продукте обжига при 900°C представлены волластонитом CaO SiO_2 , β -кristобалитом $\beta\text{-SiO}_2$, гематитом и маггемитом α - и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, магнетитом Fe_3O_4 , единичными кристаллами кварца и небольшим количеством щелочесодержащего силикатного стекла сложного состава. Процесс разложения железистых глин в условиях обжига протекает не полностью, и в огарке присутствует значительное количество неразложившихся глин.

3. Прочность на сжатие воздушно-сухих, высушенных при 160°C и обожженных при 400° и 900°C ЖМК составляет соответственно 28,0; 40,0; 15,0; и 80,0 кг/конкреция. Последнее обстоятельство необходимо учитывать при разработке температурного режима обжига океанических конкреций.

1. Батулин Г.М. Геохимия железомарганцевых конкреций океана. – М.:Наука., 1986. – 328с.
2. Гасик М.И. Марганец. – М.: Металлургия, 1992.-608с.
3. Ефименко Г.Г., Гиммельфарб А.А., Левченко В.Е. Металлургия чугуна. –К.: Вища школа, 1974. -487с.
4. Казачков Е.А. Расчеты по теории металлургических процессов. –М.: Металлургия, 1988. -288с.
5. Казенас Е.К., Чижиков Б.М. Давление и состав пара над окислами химических элементов. -М.: Наука, 1976. -342с.
6. Кучер А.Г., Ильченко К.Д. Исследование теплофизических свойств марганцевых минералов, шихтовых материалов и шихт для выплавки марганцевых ферросплавов// Изв. вузов. Черная металлургия. 1984. №10. с. 39-41.

Досліджені фазові перетворення в океанських поліметалічних конкреціях після термічної обробки при 3-х режимах в оксидній атмосфері.

Phase conversions in oceanic polymetallic nodules after thermal treatment in oxidizing atmosphere at 3 regimes have been studied.