

УДК (553.4:552.124):(53+54+669.004.2)(477)

Ю. А. Нефедов¹, Л. И. Анелок¹, С. Н. Килессо¹, Е. В. Крюков¹

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКЕАНИЧЕСКИХ КОНКРЕЦИЙ

Исследованы физико-химические, теплофизические и металлургические свойства железомарганцевых конкреций (ЖМК). Методом баланса тепла в образце экспериментально определены температурные зависимости теплопотребления, удельной теплоёмкости и коэффициента теплопроводности конкреций в интервале 20–1100 °С.

Установлено, что по своим физико-химическим и теплофизическим характеристикам ЖМК резко отличаются от известных видов марганецсодержащего сырья. При температуре 100–800 °С удельная теплоёмкость конкреций значительно больше, чем у марганцевых концентратов (в 1,5–2,8 раза до 400 °С и в 1,1–1,6 раза выше 400 °С), что может быть причиной плохой спекаемости аглошихт из ЖМК при агломерации. Присущая конкрециям высокая пористость обуславливает существенные отличия режимов увлажнения пылевидных фракций ЖМК перед окомкованием по сравнению с марганцевыми концентратами.

Океанические конкреции по содержанию полезных компонентов являются исключительно перспективным новым сырьем, пригодным для комплексной металлургической переработки. Вещественный состав железомарганцевых конкреций (ЖМК) представлен марганцем, железом, тяжелыми, цветными, редкими и благородными металлами, причем содержание некоторых из них находится на уровне, а иногда и превосходит концентрацию в рудах континентальных месторождений.

В условиях Украины, обладающей мощной электрометаллургической базой и высоким научно-техническим потенциалом, наиболее предпочтительным методом комплексной переработки ЖМК является электроплавка предварительно подготовленных конкреций с переводом марганца в передельный шлак и последующей выплавкой из него ферро- и силикомарганца, а меди, никеля и кобальта — в промежуточный сплав на основе железа.

В настоящей статье на основании анализа экспериментальных и литературных данных о физико-химических, теплофизических и металлургических свойствах ЖМК предпринята попытка обосновать наиболее перспективные направления подготовки океанических конкреций к транспортировке с добычного судового комплекса к потребителю и к металлургическому переделу.

Железомарганцевые конкреции, относящиеся к окисленному типу марганецсодержащего сырья, отличаются очень тонкой структурой и представлены преимущественно рудными минералами в аморфном состоянии и

© Ю. А. Нефедов¹, Л. И. Анелок¹, С. Н. Килессо¹, Е. В. Крюков¹:

¹ Национальная металлургическая академия Украины, г. Днепрпетровск.

с низкой степенью кристалличности. Крупность формирующих ЖМК частиц составляет в основном 0,01–0,05 мкм и не превышает 10 мкм.

Основными марганцевыми минеральными фазами в ЖМК являются вернадит $MnO_2 \cdot nH_2O \cdot m(R_2O, RO, R_2O_3)$, где R — Na, Ca, Co, Fe, Mn, или ΔMnO_2 (в упрощенном виде $MnO_2 \cdot nH_2O$) и 10A — манганит (Na, Mn — оксигидрат или $4MnO_2 \cdot Mn(OH)_2 \cdot 2H_2O$), а железосодержащей составляющей — полимер гидратированного оксида трехвалентного железа α -, β -, γ -, δ -FeOOH. Медь и никель присутствуют в конкрециях преимущественно в составе марганцевых минеральных фаз, а кобальт — в железистых соединениях [2, 3]. Нерудная часть конкреций представлена глинами, в том числе и бентонитовыми, гелем и новообразованным кремнеземом.

Химический состав усредненной пробы тихоокеанских конкреций, используемых нами для экспериментальных исследований, представлен (в %): 25,6 Mn, 4,50 Fe; 1,30 Cu; 1,54 Ni; 0,21 Co; 0,17 Pb; 0,12 Zn; 7,39 CaO; 2,43 MgO; 10,65 SiO₂; 4,66 Al₂O₃; 0,50 TiO₂; 2,57 Na₂O; 1,14 K₂O; 0,24 C; 0,14 P; 0,003 S; 4,6 H₂O; 20,1 П.П.П. Наряду с основными составляющими, рентгенофлуоресцентным методом в ЖМК обнаружены редкие и рассеянные элементы (рис. 1).

В отличие от известных видов марганцевого сырья особенностью океанических конкреций является высокое содержание цветных металлов (Scu + Ni + Co до 2,5–3,0%), щелочей (SN₂O + K₂O до 4,0%), а также адсорбированной и кристаллизационной влаги (до 26–30%), при этом количество адсорбированной воды в ЖМК изменяется от 6 до 17%. Кроме того, конкреции характеризуются высокой пористостью (40–60%) и удельной поверхностью (170–280 м²/г), достаточно низкой механической прочностью (30–60 кг/конкреция) и исключительной мелкодисперсностью слагающих ЖМК минералов (<10 мкм) [1–4].

Методом баланса тепла в образце [5] нами изучены температурные зависимости теплопотребления, удельной теплоемкости и коэффициента теплопроводности ЖМК в интервале 20–1100 °С.

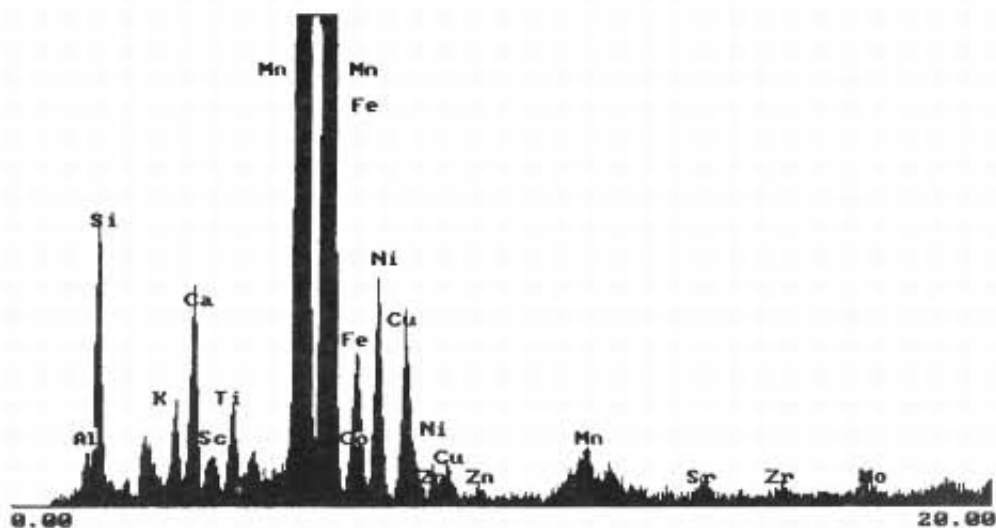
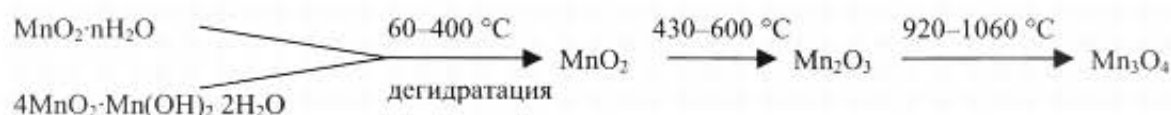


Рис. 1. Спектрограмма железомарганцевых конкреций

Анализ температурной зависимости теплофизических характеристик океанических конкреций в сравнении с окисными концентратами Никопольского бассейна показал [5], что превышение значений удельной теплоемкости ЖМК в интервале 100–800 °С составляет 1,5–2,8 раза до 400 °С и 1,1–1,6 раз после 400 °С. При температурах выше 800 °С разница нивелируется и при 900–1100 °С характеризуется очень незначительной величиной.

Скачкообразный рост удельной теплоемкости при нагревании ЖМК до температуры 200 °С — 1,914 кДж/(кг °С) обусловлен преимущественно активным эндотермическим процессом удаления адсорбированной влаги (ΔH превращения $H_2O_{ж} \rightarrow H_2O_{пар}$ составляет 2253 кДж/кг). Интенсивный теплоперенос, связанный с испарением адсорбированной влаги, отразился также и на значениях коэффициента теплопроводности (0,920 и 0,730 Вт/(м °С) соответственно при 100 и 200 °С).

При дальнейшем повышении температуры до 400 °С происходит удаление кристаллизационной влаги из составляющих ЖМК, сопровождающееся уменьшением удельной теплоемкости конкреций с 1,914 кДж/(кг °С) при 200 °С до 1,816 при 400 °С. Выше 400 °С эта величина конкреций несколько снижается с 1,730 кДж/(кг °С) при 500 °С до 1,50 при 1000 °С и определяется уже, в основном, протеканием эндотермических процессов диссоциации, образовавшейся после дегидратации вернадита и 10А-манганита и двуокиси марганца по схеме:



и дегидратацией глин, удерживающих конституционную влагу до высоких температур (600–800 °С).

Более высокая теплоемкость ЖМК в интервале исследованных температур, по сравнению с окисными марганцевыми концентратами, объясняется большим количеством адсорбированной и конституционной влаги в рудных и нерудных составляющих конкреций, значительным количеством глин в пустой породе ЖМК и чрезвычайной дисперсностью коллоидных частиц слагающих ЖМК минералов, что способствует возникновению «оголенных», исключительно реакционноспособных состояний тонкой структуры минеральных фаз после дегидратации. Указанные факторы, усиленные значительной пористостью конкреций (до 60%), являются причиной более активного протекания эндотермических процессов обезвоживания (до 400–600 °С) и термической диссоциации марганцевых и других составляющих ЖМК, сопровождающейся перестройкой кристаллической решетки соединений (после 400 °С).

Как следует из приведенных данных, полиметаллические конкреции по своим физико-химическим и теплофизическим свойствам существенно отличаются от известных видов окисного марганцевого сырья. Особенно это проявляется в интервале 100–800 °С, т. е. на стадии подготовки ЖМК к плавке.

Высокая удельная теплоемкость конкреций, обусловленная активным протеканием большого объема эндотермических процессов дегидратации и последующей диссоциации обезвоженных компонентов ЖМК, может быть причиной низкой спекаемости аглошихт из конкреций при агломерации их по существующим технологическим схемам. Небольшая прочность на сжатие и мелкодисперсная структура ЖМК определяют перспективность способа брикетирования для окускования мелких (5–0 мм) фракций и окомкования пылевидных (<250 мкм) фракций ЖМК.

Значительная пористость и связанные с этим высокие сорбционные свойства ЖМК могут быть причиной существенных отличий режимов увлажнения пылевидных фракций конкреций перед окомкованием по сравнению с марганцевыми концентратами. Кроме этого, способность ЖМК поглощать влагу из воздуха при транспортировке и хранении, а также взаимосвязь температуры сушки (обжига) и механической прочности конкреций должны учитываться при разработке условий термической обработки влажных ЖМК на платформе добычного комплекса.

В. М. Ермолов и др. [4] показали, что высушенные при 200 °С и обожженные при 400 и 600 °С конкреции в течение первых четырех суток адсорбируют соответственно 6,2; 5,5 и 4% влаги, а по истечении одного месяца количество адсорбированной влаги составляет примерно 13,2; 8 и 6%, т.е. чем выше температура термической обработки ЖМК, тем в меньшей степени они подвержены обратному набору влаги. Однако результаты наших исследований по изучению взаимосвязи механической прочности и температуры термообработки конкреций показали, что прочность на сжатие воздушно-сухих, высушенных при 160 °С и обожженных при 400 и 900 °С ЖМК ($d_{\text{конкреции}} = 12\text{--}15$ мм) составляет соответственно 40, 57, 15 и 88 кг/конкреция, т.е. при температуре 400 °С наблюдается резкое разупрочнение конкреций, что может привести к сильному переизмельчению их при транспортировке. По этой причине влажные конкреции на платформе добычного комплекса целесообразно, на наш взгляд, подвергать укрепляющей сушке при 160 °С или обжигу при 850–900 °С. Последняя операция в морских условиях трудноосуществима из-за сложности аппаратурного оформления процесса и, главным образом, высоких энергозатрат.

При изучении металлургических свойств конкреций при высоких температурах авторами [4] обнаружены достаточно близкие температурные интервалы размягчения ЖМК (1100–1200 °С) и марганцевого агломерата (1150–1250 °С), а также схожий характер температурных зависимостей вязкости и электропроводности расплавов ЖМК и марганцевого шлака. Однако при плавке имеющихся у нас опытных образцов конкреций приведенного выше состава, характеризующихся более высоким содержанием окислов щелочноземельных металлов, Al_2O_3 и повышенной основностью по сравнению с [4], следует ожидать образования более вязких шлаков.

Из всего вышесказанного следует:

1. Океанические конкреции по своим физико-химическим и теплофизическим характеристикам резко отличаются от известных видов марганец-содержащего сырья.

2. Высокая удельная теплоемкость ЖМК может быть причиной плохой спекаемости аглошихт из конкреций, а высокая пористость — существенных отличий режимов увлажнения пылевидных фракций перед окомкованием по сравнению с марганцевыми концентратами.

3. В условиях добычного комплекса влажные конкреции целесообразно подвергать укрепляющей сушке при 150–160 °С.

1. Бачева Е. Д. Переработка марганцевых конкреций за рубежом. // Бюллетень НТИ. Черная металлургия, 1989.— 4 (1080).— С. 53–58.

2. Батурин Г. Н. Геохимия железомарганцевых конкреций.— М.: Наука, 1986.— 386 с.

3. Гасик М. И. Марганец.— М.: Металлургия, 1992.— 608 с.

4. Ермолов В. М., Миракова М. Г., Шушлебин Б. А. Исследование свойств железомарганцевых конкреций // Известия ВУЗов. Черная металлургия, 1984.— № 9.— С. 22–26.

5. Теплофизические свойства промышленных материалов. Справочник / Под ред. К. Д. Ильченко, В. А. Чеченев, В. П. Иващенко, В. С. Терещенко.— Днепропетровск, 1999.— С1ч.— 152 с.

Досліджено фізико-хімічні, теплофізичні та металургійні властивості залізо-марганцевих конкрецій (ЗМК). Методом балансу тепла у зразку експериментально визначені температурні залежності теплоспоживання, питомої теплоємності і коефіцієнту теплопровідності конкрецій в інтервалі 20–1100 °С.

Встановлено, що за своїми фізико-хімічними і теплофізичними характеристиками ЗМК різко відрізняються від відомих видів традиційної марганцевої сировини. За температур 100–800 °С питома теплоємність конкрецій вища, ніж у марганцевих концентратів (в 1,5–2,8 рази до 400 °С і в 1,1–1,6 рази вище 400 °С), що може бути причиною поганого спікання аглошихт з ЗМК. Притаманна конкреціям природна висока пористість обумовлює значні відмінності в режимах зволоження пилоподібних фракцій перед їх огрудкуванням порівняно з марганцевими концентратами.

Physico-chemical, thermo-physical and metallurgical properties of iron-manganese nodules have been studied. By using the sample heat balance method there have been determined the temperature relationships of the heat consumption, the specific heat capacity and the thermal conduction coefficient of concretions within the 20–1100 °C temperature range.

It has been found that in their physico-chemical and thermo-physical characteristics of iron-manganese nodules substantially differ from the conventional types of manganese-containing raw materials. At the temperatures of 100–800 °C the specific heat capacity of concretions drastically exceeds the heat capacity of manganese concentrates (by 1.5–2.8 times up to 400 °C and by 1.1–1.6 times above 400 °C), that may cause inadequate sintering of iron-manganese nodules. The inherent high porosity of concretions may require substantially differing humidifying conditions for powder-like fractions preliminary to their pelletizing, in comparison to conventional types of manganese-containing raw materials.