
УДК 546.289:669.783

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ШЛАКОВЫХ РАСПЛАВОВ ПРОИЗВОДСТВА ГЕРМАНИЕВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ

© 2020 г. И. Н. Танутров^{а, *}, С. А. Лямкин^а, М. Н. Свиридова^а

^аИнститут металлургии Уральского отделения Российской академии наук,
Екатеринбург, Россия

*e-mail: intan38@live.ru

Поступила в редакцию 02.08.2019 г.

После доработки 11.09.2019 г.

Принята к публикации 23.09.2019 г.

Пирометаллургическая технология получения германиевых концентратов из сырья буроугольных месторождений (угля, аргиллитов, алевролитов) сопровождается получением расплавов силикатных шлаков. В шлаках концентрируется минеральная составляющая сырья, достигающая 60% по массе. Очевидно, что энергетические показатели технологии в большой степени определяются физико-химическими свойствами шлаковых расплавов. К их числу относится удельная электропроводность (λ), отражающая структуру силикатных расплавов. Составы шлаков от переработки углеродистого сырья существенно отличаются от шлаков цветной и черной металлургии: они содержат повышенные количества SiO_2 (до 50–55%), Al_2O_3 (до 20–22%), а также K_2O и Na_2O (до 5–6%). Кроме того, в шлаках присутствует заметные количества сульфидной серы (до 3%) и микропримесей цветных металлов и редких элементов (до 5%). Отличия в составах шлаковых расплавов германиевого производства от шлаков основной металлургии отражаются на их свойствах и требуют специальных исследований. Объектами являлись промышленные образцы шлаков циклонной плавки и электроплавки. Применили метод полусинтетических образцов, получаемых из промышленных путем добавки SiO_2 и CaO , с целью определить влияние состава на λ . Для измерений использовали стандартный компенсационный метод измерения активного сопротивления расплава мостом переменного тока частотой 3,5 кГц. Ячейкой служил исследуемый расплав в алундовом тигле с погруженными молибденовыми электродами. Интервал измерений температуры в расплаве находился в пределах 1100–1550°C. В результате измерений установлено, что значения λ расплавов находятся в пределах от 0,01 до 0,30 См/см и существенно зависят от основности (отношения суммы содержаний CaO и MgO к SiO_2), а также содержания Al_2O_3 . Найдено, что температурные зависимости λ экспоненциальны. В общем случае λ изученных расплавов значительно выше характерных, например, для доменной плавки при равной основности. Результаты исследований полезны для прогнозирования структуры расплавов и использования.

Ключевые слова: германиевый концентрат, пирометаллургия, расплав, удельная электропроводность

DOI: 10.31857/S0235010620020127

ВВЕДЕНИЕ

Пирометаллургическая технология получения германиевых концентратов из углеродистого сырья сопровождается получением силикатных шлаковых расплавов, в которых концентрируются макрокомпоненты сырья и технологических добавок – флюса, сульфидизатора, восстановителя, а германий переводится в обогащенные возгоны, используемые для получения концентрата [1]. Состав шлаковых расплавов характери-

Таблица 1. Составы шлаков из сырья Новиковского (№ 1, 3–7) и Ангренского (№ 2, 8) месторождений, (№ 5, 6, 8 – ЦП, остальное – РТП)

№	FeO	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	S	Основность
1	1.54	35.4	1.3	9.6	42.2	3.9	1.4	1.3	0.87
2	0.90	20.2	4.0	19.7	45.6	1.8	1.2	1.6	0.53
3	1.16	31.3	1.3	12.1	45.1	3.4	1.2	2.6	0.72
4	2.44	33.7	1.8	9.9	45.5	1.0	1.7	2.9	0.78
5	2.19	22.8	1.6	10.2	49.8	0.8	1.3	1.3	0.49
6	2.83	18.3	15.0	11.0	48.2	0.8	1.3	1.3	0.69
7	2.57	23.5	6.0	10.7	50.6	0.8	1.3	1.4	0.59
8	1.67	18.7	3.8	20.6	48.5	1.6	1.3	1.7	0.47

Таблица 2. Составы шлаков из сырья Павловского месторождения

№	Название	Al ₂ O ₃	CaO	FeO	K ₂ O	MgO	Na ₂ O	SiO ₂	S	TiO ₂	Основность
1	Шлак РТП (пром.)	11.8	33.1	4.7	2.1	1.5	0.4	48.1	1.60	0.6	0.72
2	Шлак РТП (пром.)	9.8	15.5	1.2	2.1	0.6	0.4	31.6	3.60	0.6	0.51
3	Шлак ЦП (мод.)	14.1	31.6	3.8	2.5	0.9	0.4	54.5	0.05	0.8	0.60
4	Шлак ЦП (пром.)	26.7	29.2	5.1	4.2	0.7	0.8	49.7	0.02	0.7	0.60

зуется системой CaO–MgO–Al₂O₃–SiO₂ с содержаниями CaO от 18 до 40%, MgO – от 1 до 6%, Al₂O₃ – от 8 до 22%, SiO₂ – от 38 до 55%. Кроме того, в шлаках присутствуют оксиды железа (от 1.5 до 3%), натрия и калия (от 0.8 до 3% каждого), а также сульфидная сера (от 1.5 до 3%). Сумма содержаний макрокомпонентов составляет от 95 до 99%. Практический интерес представляют шлаки, полученные (табл. 1) ранее из сырья Ангренского (Республика Узбекистан) и Новиковского (Россия, Сахалинская обл.), а также получаемые (табл. 2) в настоящее время из сырья Павловского месторождения (Россия, Приморский край). Переработка сырья проводится в две стадии [2, 3]. В первой – сжигается органическая составляющая с утилизацией тепла в котельных или циклонных установках с улавливанием обогащенных германием возгонов, а на второй – первичные возгоны плавятся в руднотермических электропечах с улавливанием вторичных возгонов. Из вторичных возгонов формируют стандартные германиевые концентраты [3–6]. В табл. 1 и 2 приведены составы шлаков циклонных (ЦП) и руднотермических печей (РТП).

Практически важными для выбора агрегатов и технологических режимов являются сведения о свойствах получаемых шлаков. К их числу относится удельная электропроводность (λ , См/см). Данные об электропроводности необходимы не только для применения шлакового расплава в качестве рабочего тела в электропечах, но также дополняют данные об ионной структуре расплавов.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Объектами являлись промышленные образцы шлаков циклонной плавки и электроплавки. Использовали также образец шлака циклонной плавки угля и алевралита Павловского месторождения, полученный при моделировании в лабораторных условиях. Применили метод полусинтетических образцов, получаемых из промышленных путем добавки SiO₂ и CaO, с целью установить влияние состава на λ и сохранить примерное постоянство содержаний других компонентов расплавов. Определение удельной электропроводности шлаковых расплавов проводили контактным компенсационным методом путем измерения активного сопротивления переменному току образца расплава в алундовом тигле в инертной атмосфере с использованием электрохимиче-

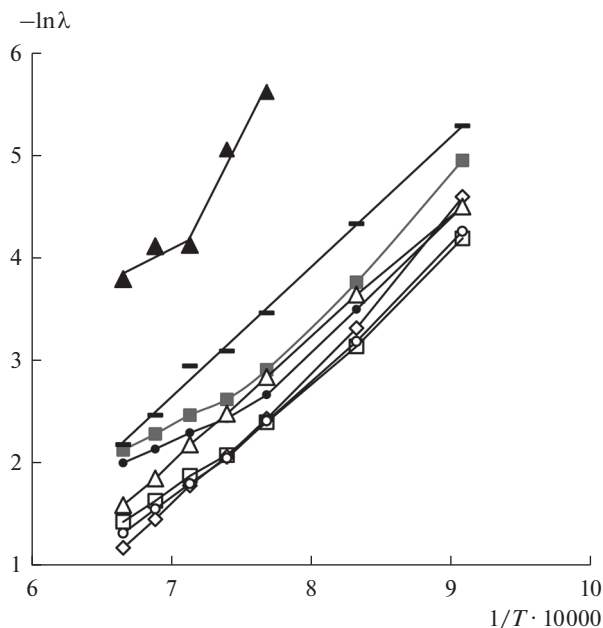


Рис. 1. Температурные зависимости удельной электропроводности расплавов шлаков. Нумерация шлаков из табл. 1: 1 – -○-; 2 – -△-; 3 – -◇-; 4 – -■-; 5 – -▬-; 6 – -●-; 7 – -□-; 8 – -▲-.

ского моста Р-568. Питание моста переменным током (частотой 3.5 кГц, напряжением 15 В) осуществляли от генератора ГЗ-56/1. Измерительная ячейка представляла собой два электрода из молибденовой проволоки, заключенных в два канала единого алундового стержня. Таким образом, обеспечивались неизменность расстояния между измерительными электродами и глубины погружения в расплав микровинтом на глубину 20 мм. Интервал измерений температуры в расплаве находился в пределах 1100–1550°C, а измерение проводили при ступенчатом охлаждении расплава с интервалом 40–50°C. Предварительно ячейку градуировали по 0.1N водному раствору KCl с опущенными в него электродами на глубину 20 мм. При этом уровень раствора в алундовом тигле поддерживали одинаковым, как в основных измерениях [7, 8]. Изменение сопротивления электродов в зависимости от температуры измеряли закорачиванием электродов на расплав олова.

Обработку экспериментальных данных проводили в интервале от 1550°C до температуры затвердевания с вычислением коэффициентов в уравнении:

$$\ln \lambda_T = a - b/T, \tag{1}$$

где: λ – электропроводность, См/см; T – температура, К; a, b – коэффициенты.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты измерений удельной электропроводности шлаковых расплавов (рис. 1 и 2) в практически важном интервале температур (1100–1500°C) в зависимости от основности расплава (отношения суммы содержаний оксидов кальция и магния к содержанию диоксида кремния) показывают (табл. 3), что расплавы отличаются по электропроводности примерно на порядок по отношению к расплавам доменной плавки. Температурные зависимости удовлетворительно (с точностью около 90%) аппроксими-

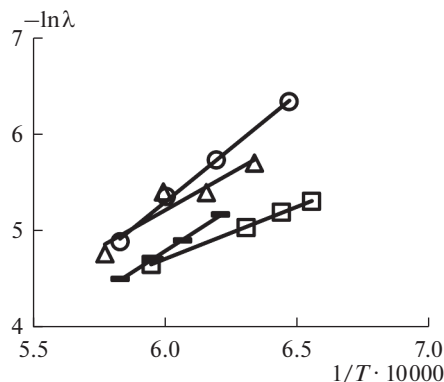


Рис. 2. Температурные зависимости удельной электропроводности расплавов шлаков от сырья Павловского месторождения. Нумерация шлаков из табл. 2: 1 — ○ —; 2 — △ —; 3 — □ —; 4 — ■ —.

мируются линейными зависимостями (1). При этом наблюдается уменьшение этого свойства в особенности при содержаниях Al_2O_3 в интервале 16–22%. На абсолютные значения электропроводности также, по-видимому, влияет присутствие в расплаве заметных количеств оксидов щелочных металлов, что не характерно для доменных шлаков. Точки перегибов логарифмических зависимостей удельной электропроводности от обратной температуры для некоторых образцов шлаков свидетельствуют о некоторой гетеренизации при охлаждении [9–11].

Результаты исследований обеспечивают обоснованный выбор шлакового режима плавки в процессах обработки германийсодержащих углеродистых материалов с использованием тепла от сжигания топлива, а также от электронагрева. Найденные зависимости свойств шлаковых расплавов от состава позволяют, в частности, поддерживать минимально необходимыми расходы вспомогательных материалов — флюсов, сульфидизаторов и восстановителя. Приведенные данные также могут быть использованы для расчета конструктивных параметров плавильных агрегатов и вспомогательного оборудования, а при использовании, например, руднотермических электропечей — для выбора электрического режима.

Полученные данные представляют также и научный интерес с точки зрения пополнения сведений о свойствах оксидных расплавов сложного состава, в особенности, в области низких значений основности.

Таблица 3. Результаты расчетов по измеренным экспериментальным данным удельной электропроводности (См/см) расплавов (за основу взяты шлаки из табл. 1 при изменении составов введением в расплавы CaO или SiO_2)

Параметр	T, К	Основность					
		0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0
λ_T 9–10% Al_2O_3	1573	0.130	0.120	0.110	0.100	0.090	0.080
	1673	0.202	0.193	0.184	0.174	0.165	0.156
	1773	0.297	0.291	0.285	0.279	0.272	0.266
λ_T 10–12% Al_2O_3	1573	0.064	0.080	0.097	0.113	0.129	0.146
	1673	0.109	0.135	0.162	0.188	0.214	0.240
	1773	0.155	0.207	0.259	0.311	0.364	0.416
λ_T 16–21% Al_2O_3	1573	0.004	0.005	0.006	0.008	0.009	0.010
	1673	0.013	0.016	0.019	0.022	0.025	0.029
	1773	0.019	0.027	0.034	0.042	0.050	0.058

ВЫВОДЫ

1. Компенсационным контактным методом с использованием моста переменного тока при температурах 1100–1550°C измерена удельная электропроводность (λ) силикатных шлаковых расплавов, получаемых при пирометаллургическом производстве германиевых концентратов из сырья бурогоугольных месторождений.

2. Установлено, что значения λ расплавов находятся в пределах от 0.01 до 0.30 См/см и существенно зависят от основности (отношения суммы содержаний CaO и MgO к SiO₂), а также содержания Al₂O₃. Найдено, что температурные зависимости λ экспоненциальны. В общем случае λ изученных расплавов значительно выше характерных, например, для доменной плавки при равной основности.

Работа выполнена в рамках проекта № 18-5-5-42 Программы УрО РАН на 2018–2020 гг. “Фундаментальные проблемы наук о Земле и развития горно-металлургического комплекса”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шпирт М.Я. Физико-химические и технологические принципы производства соединений германия. Апатиты: Изд. Кольского научного центра РАН. 2006.
2. Танустров И.Н., Свиридова М.Н. Научное обоснование, разработка и внедрение пирометаллургической технологии получения германиевых концентратов // Цветные металлы. 2014. № 2. С. 71–75.
3. Танустров И.Н., Трофимов В.М., Подкопаев О.И. Комплексная переработка германийсодержащих углей с получением концентратов, тепловой и электрической энергии. Сб. тезисов II Международного симпозиума “Проблемы комплексного использования руд”. С.-Петербург. 1996. С. 239–242.
4. Миносьянц С.В., Саенко Н.Д., Миносьянц С.С. Энерготехнологическое проектирование производства германиевого концентрата // Цветная металлургия. 2014. № 5. С. 41–43.
5. Танустров И.Н., Свиридова М.Н. Изучение свойств германийсодержащих углей и углистых пород // Комплексное использование минерального сырья. Алматы: Высшая школа Казахстана. 2014. № 3. С. 21–25.
6. Танустров И.Н., Свиридова М.Н., Потапов С.О., Лямкин С.А. Термообработка германийсодержащего углеродистого сырья // Бутлеровские сообщения. 2017. 49. № 2. С. 117–121.
7. Танустров И.Н., Цаболов Ю.А., Вершинин А.Д., Плитанов А.М. Физико-химические свойства расплавов системы CaO–Al₂O₃–SiO₂–CaS, легированных окислами щелочных металлов. Сб. трудов Института металлургии УНЦ АН СССР. 1977. Свердловск. Наука. Вып. 30. С. 108–133.
8. Б.В. Линчевский. Техника металлургического эксперимента. М.: Металлургия. 1967.
9. Юрьев Б.П. Изучение теплофизических свойств доменных шлаков в процессе их термической обработки // Изв. ВУЗ Черная металлургия. 2014. № 11. С. 5–10.
10. Дюльдина Э.В., Кочержинская Ю.В. Физикохимия доменных шлаков // Изв. Челябинского НЦ. 2003. 4. № 21. С. 96–104.
11. Андронов И.Н., Чакин Б.В., Нестеренко С.В. Жидкие металлы и шлаки. М.: Металлургия. 1977.

THE ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF SLAG MELTS PRODUCTION OF GERMANIUM CONCENTRATES

I. N. Tanustrov¹, S. A. Lyamkin¹, M. N. Sviridova¹

¹Science Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, Russia

Pyrometallurgical technology of obtaining of germanium concentrates of lignits deposits (coal, shales, siltstones) accompanied with the receipt of molten silicate slags. The mineral composition of the raw material is concentrated in the slags, reaching 60% by weight. It is obvious that the energy performance of technology is largely determined by the physical and chemical properties of slag melts. These include specific electrical conductivity (λ), reflecting the structure of silicate melts. Slag compositions from the processing of carbonaceous raw materials differ significantly from those of non-ferrous and ferrous metallurgy: they

contain increased amounts of SiO_2 (up to 50–55%), Al_2O_3 (up to 20–22%), as well as K_2O and Na_2O (up to 5–6%). In addition, the slag contains significant amounts of sulfide sulfur (up to 3%) and trace amounts of non-ferrous metals and rare elements (up to 5%). Differences in the composition of slag melts of germanium production from the slag of the main metallurgy affect their properties and require special research. Objects were the industrial designs cyclone and electromelting slags. The method of semi-synthetic samples obtained from industrial by adding SiO_2 and CaO was used to determine the effect of the composition on λ . For measurements, a standard compensation method for measuring the active resistance of the melt by an AC bridge with a frequency of 3.5 kHz was used. Cell served the investigated melt in Al_2O_3 crucible with submerged double molybdenum electrode. The interval of temperature measurements in the melt was in the range of 1250–1550°C. As a result of the measurements, it was found that the values of λ of melts are in the range from 0.01 to 0.30 Cm/cm and significantly depend on the basicity (the ratio of the sum of CaO and MgO co-holdings to SiO_2), as well as the content of Al_2O_3 . It is found that the temperature dependence of λ is exponential. In General, λ of the studied melts is much higher than typical ones, for example, for blast furnace smelting with equal basicity. The results are useful for predicting melt structure and utilization.

Keywords: germanium concentrates, pyrometallurgy, slag melts, specific electrical conductivity

REFERENCES

1. Shpirt M.Ya. Fiziko-khimicheskiye i tekhnologicheskiye printsipy proizvodstva soyedineniy germaniya [Physico-chemical and technological principles of the production of compounds of Germany]. Apatity: Izd. Kol'skogo nauchnogo tsentra RAN. 2006. (In Russian).
2. Tanutrov I.N., Sviridova M.N. Nauchnoye obosnovaniye, razrabotka i vnedreniye pirometallurgicheskoy tekhnologii polucheniya germaniyevykh kontsentratsiy [Scientific substantiation, development and implementation of pyrometallurgical technology for the production of germanium concentrates] // Tsvetnyye metally. 2014. № 2. P. 71–75. (In Russian).
3. Tanutrov I.N., Trofimov V.M., Podkopayev O.I. Kompleksnaya pererabotka germaniysoderzhashchikh ugley s polucheniym kontsentratsiy, teplovoy i elektricheskoy energii [Complex processing of germanium-containing coals to produce concentrates, thermal and electric energy]. Sb. tezisov II Mezhdunarodnogo simpoziuma "Problemy kompleksnogo ispol'zovaniya rud". S.-Peterburg. 1996. P. 239–242. (In Russian).
4. Minos'yants S.V., Sayenko N.D., Minos'yants S.S. Energotekhnologicheskoye proyektirovaniye proizvodstva germaniyevoogo kontsentrata [Energy technology design for the production of germanium concentrate] // Tsvetnaya metallurgiya. 2014. № 5. P. 41–43. (In Russian).
5. Tanutrov I.N., Sviridova M.N. Izucheniye svoystv germaniysoderzhashchikh ugley i uglistykh porod [Studying the properties of germanium-containing coals and carbonaceous rocks] // Kompleksnoye ispol'zovaniye mineral'nogo syr'ya. Almaty: Vysshaya shkola Kazakhstana. 2014. № 3. P. 21–25. (In Russian).
6. Tanutrov I.N., Sviridova M.N., Potapov S.O., Lyamkin S.A. Termoobrabotka germaniysoderzhashchego uglerodistogo syr'ya [Heat treatment of germanium-containing carbon raw materials] // Butlerovskiy soobshcheniya. 2017. 49. № 2. P. 117–121. (In Russian).
7. Tanutrov I.N., Tsabolov Yu.A., Verшинin A.D., Plitanov A.M. Fiziko-khimicheskiye svoystva rasplavov sistemy $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{CaS}$, legirovannykh oksislami shchelochnykh metallov [Physicochemical properties of $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{CaS}$ melts doped with alkali metal oxides]. Sb. trudov Instituta metallurgii UNTS AN SSSR. 1977. Sverdlovsk. Nauka. Vyp. 30. P. 108–133. (In Russian).
8. B.V. Linchevskiy. Tekhnika metallurgicheskogo eksperimenta [The technique of metallurgical experiment]. M.: Metallurgiya. 1967. (In Russian).
9. Yur'yev B.P. Izucheniye teplofizicheskikh svoystv domennykh shlakov v protsesse ikh termicheskoy obrabotki [Studying the thermophysical properties of blast furnace slags during their heat treatment] // Izv. VUZ Chernaya metallurgiya. 2014. № 11. P. 5–10. (In Russian).
10. Dyul'dina E.V., Kocherzhinskaya Yu.V. Fizikokhimiya domennykh shlakov [Physicochemistry of blast furnace slag] // Izv. Chelyabinskogo NTS. 2003. 4. № 21. P. 96–104. (In Russian).
11. Andronov I.N., Chakin B.V., Nesterenko S.V. Zhidkiye metally i shlaki [Liquid metals and slags]. M.: Metallurgiya. 1977. (In Russian).