
УДК 546.289:669.783

ПЛОТНОСТЬ И ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ 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 02.06.2019 г.

После доработки 26.06.2019 г.

Принята к публикации 05.07.2019 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 технологические показатели процессов в большой степени определяются физико-химическими свойствами шлаковых расплавов. К их числу относятся плотность (ρ) и поверхностное натяжение (σ), отражающие 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 ρ и σ . Для измерений использовали метод максимального давления в пузырьке инертного газа, выдуваемом в расплаве, точнее дифференциальный вариант позволяющий повысить точность. Ячейкой служил исследуемый расплав в алундовом тигле с погруженным в него алундовым капилляром и погруженным в дистиллированную воду капилляром сравнения. Интервал измерений температуры в расплаве находился в пределах 1100–1400°C. В результате измерений установлено, что значения ρ и σ расплавов находятся в пределах соответственно от 2,20 до 4,3 т/м³ и от 218 до 531 мН/м. Величины ρ и σ существенно зависят от основности (отношения суммы содержаний CaO и MgO к SiO_2), а также содержания Al_2O_3 . Найдено, что температурные зависимости ρ и σ имеют линейный характер с отрицательными температурными коэффициентами. В общем случае ρ и σ изученных расплавов заметно отличаются, например, от шлаков доменной плавки при равной основности. Результаты исследований полезны для прогнозирования структуры расплавов и их поведения в реальных условиях.

Ключевые слова: германиевый концентрат, пирометаллургия, расплав, плотность и поверхностное натяжение

DOI: 10.31857/S0235010620060134

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 характеризуется системой $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ с содержаниями CaO от 18 до 40%, MgO – от 1 до 6%, Al_2O_3 – от 8 до 22%, SiO_2 – от 38 до 55%. Кроме того, в шлаках присутствуют оксиды железа (от 1.5 до 3.0%), натрия и калия (от 0.8 до 3.0% каждого), а также сульфидная сера (от 1.5 до 3.0%). Сумма содержаний макрокомпонентов составляет от 95 до 99%. Практический интерес представляют шлаки, полученные (табл. 1) ранее из сырья Ангрэнского (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 относятся плотность (ρ , т/м^3) и поверхностное натяжение (σ , мН/м). Данные о плотности и поверхностном натяжении необходимы не только для оценки размеров металлургических агрегатов и полноты разделения металлических и шлаковых расплавов, но также дополняют данные о структуре расплавов.

Таблица 1. Составы шлаков из сырья Новиковского (№ 1, 3–7) и Ангрэнского (№ 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, %

№	Шлак	Al ₂ O ₃	CaO	FeO	K ₂ O	MgO	Na ₂ O	SiO ₂	S	TiO ₂	Основность
1	РТП (пром.)	11.8	33.1	4.7	2.1	1.5	0.4	48.1	1.60	0.6	0.72
2	РТП (пром.)	9.8	15.5	1.2	2.1	0.6	0.4	31.6	3.60	0.6	0.51
3	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

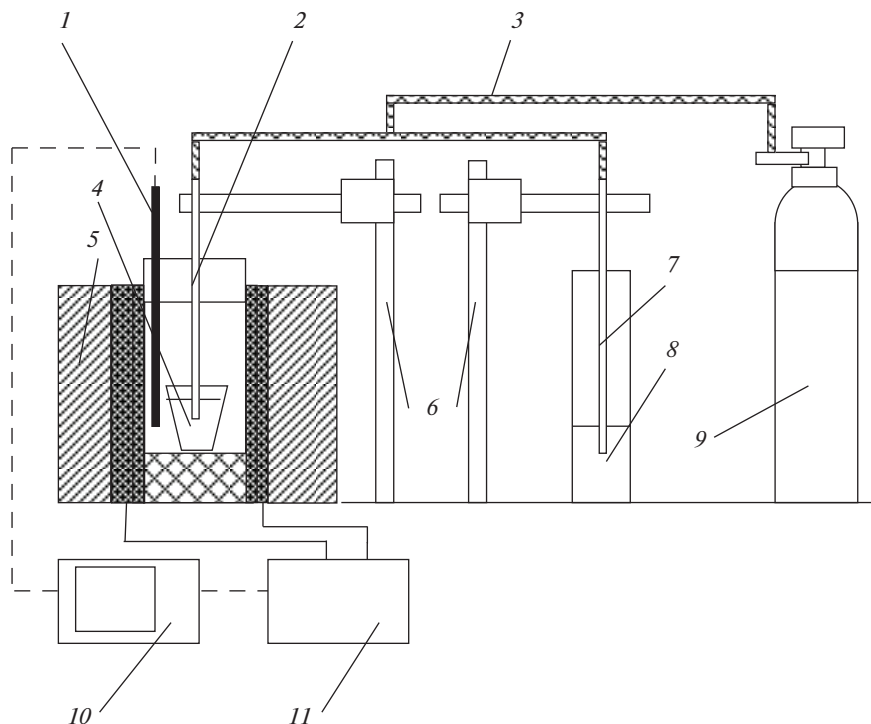


Рис. 1. Схема установки для измерения плотности и поверхностного натяжения: 1 – термопара; 2 – измерительный капилляр; 3 – газовый шланг; 4 – тигель с расплавом; 5 – электропечь; 6 – микровинты; 7 – капилляр сравнения; 8 – сосуд с дистиллированной водой; 9 – баллон с гелием; 10 – программатор-регистратор; 11 – трансформатор электропечи.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Объектами являлись промышленные образцы шлаков циклонной плавки и электроплавки. Использовали также образцы шлака циклонной плавки угля и алевролита Павловского месторождения, полученные при моделировании в лабораторных условиях и в период пусковых испытаний. Применили метод полусинтетических образцов, получаемых из промышленных (образцы 3, 4 и 8, табл. 1) путем добавки к ним SiO_2 и CaO , с целью установить влияние основности (K) на ρ и σ , а также сохранить примерное постоянство содержаний других компонентов расплавов. Определение ρ и σ шлаковых расплавов проводили дифференциальным методом, являющимся разновидностью метода максимального давления в пузырьке инертного газа, выдуваемом в расплаве [7–9]. Схема установки (рис. 1) обеспечивала измерения ρ и σ с использованием образца расплава в алундовом тигле в инертной атмосфере. Измерения проводили при ступенчатом охлаждении предварительно расплавленной навески шлака от температуры 1400°C с интервалом $40\text{--}50^\circ\text{C}$ путем погружения измерительного капилляра в расплав микровинтом, начиная с поверхности на глубину с последовательными 3–4 остановками через 20 мм. В каждом измерении проводили компенсацию давления в выдуваемом в расплаве пузырьке газа погружением капилляра сравнения отдельным микровинтом в сосуд с дистиллированной водой при фиксированной ее температуре.

Таблица 3. Плотность шлаков из сырья Новиковского и Ангрэнского месторождений и результаты статистической обработки экспериментальных данных

№ по табл. 1	$\rho_T, \text{т/м}^3$ при температуре, °С				$\rho_T = \rho_0 - aT$	
	1400	1350	1300	1250	ρ_0	$a \cdot 10^3$
1	2.51	2.57	2.58	2.59	3.36	0.50
2	2.49	2.55	2.59	2.61	3.85	0.81
3	2.49	2.54	2.55	2.57	3.34	0.50
4	2.55	2.60	2.68	2.72	4.66	1.27
5	2.55	2.58	2.70	2.68	4.26	1.02
6	2.63	2.71	2.69	2.74	3.68	0.62
7	2.47	2.50	2.53	2.58	3.67	0.72
8	2.41	2.60	2.52	2.60	4.00	0.92

При равенствах максимальных давлений в пузырьках газа, выдуваемых в расплаве и эталонной жидкости (дистиллированной воде), имеет место уравнение

$$2\sigma_1/r + gh_1\rho_1 = 2\sigma_2/r + gh_2\rho_2, \quad (1)$$

где σ – поверхностные натяжения, ρ – плотности, h – глубины погружения соответственно в исследуемом расплаве (с индексом 1) и эталоне (с индексом 2), r – радиус пузырька газа, g – ускорение свободного падения.

Из уравнения (1) получили расчетные формулы для измеряемых ρ_2 и σ_2 :

$$\rho_1 = \rho_2 \frac{\Delta h_2}{\Delta h_1}, \quad (2)$$

$$\sigma_1 = \sigma_2 + \frac{gh_2\rho_2}{2}. \quad (3)$$

Таким образом, определение ρ_1 и σ_1 сводилось к измерению глубин погружения h_1 и h_2 .

Обработку экспериментальных данных проводили в интервале от 1450°С до температур затвердевания с вычислением коэффициентов (a) и (b) в уравнениях (4) и (5):

$$\rho_T = \rho_0 - aT, \quad (4)$$

$$\sigma_T = \sigma_0 - bT, \quad (5)$$

где: ρ – плотность, т/м³, σ – поверхностное натяжение, мН/м; T – температура, К; a, b – термические коэффициенты.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты измерений плотности и поверхностного натяжения шлаковых расплавов (табл. 3 и 4) в практически важном интервале температур (1100–1400°С), а также в зависимости от основности расплава (K , равного отношению суммы содержаний оксидов кальция и магния к содержанию диоксида кремния) показывают, что изученные расплавы мало отличаются по плотности и поверхностному натяжению от шлаков доменной плавки.

Температурные зависимости удовлетворительно (с точностью около 90%) аппроксимируются линейными зависимостями (3) и (4). При этом наблюдается уменьшение

Таблица 4. Поверхностное натяжение шлаков из сырья Новиковского и Ангренского месторождений и результаты статистической обработки экспериментальных данных

№ по табл. 1	σ_T , мН/м, при температуре, °С				$\sigma_T = \sigma_0 - bT$	
	1400	1350	1300	1250	σ_0	b
1	284	291	296	320	659	0.23
2	340	344	354	360	575	0.14
3	267	288	309	305	726	0.27
4	290	293	291	298	365	0.05
5	281	288	271	303	447	0.10
6	312	309	312	313	332	0.01
7	289	284	285	289	288	0.00
8	300	302	337	382	565	0.12

Таблица 5. Плотность шлаков из сырья Павловского месторождения и результаты статистической обработки экспериментальных данных

№ по табл. 2	ρ_T , т/м ³ при температуре, °С				$\rho_T = \rho_0 - aT$	
	1400	1350	1300	1250	ρ_0	$a \cdot 10^3$
1	3.04	3.88	3.76	4.23	19.15	9.40
2	3.07	3.22	3.56	3.94	15.36	7.50
3	2.14	2.56	2.67	2.88	9.43	4.30
4	2.07	2.23	2.40	2.54	7.31	3.10

этих свойства с ростом температуры (табл. 3–6). Влияние содержаний Al_2O_3 (рис. 2 и 3) отчетливо проявляется при изменении основности. По этому параметру изученные расплавы разделяются на три группы с содержаниями Al_2O_3 , %: 9–10, 10–12 и 16–21. Если на кривых ρ наблюдается возрастание плотности с увеличением K , то на кривых σ имеется минимум в интервале K от 0.65 до 0.75. Кроме того, расплавы с содержанием 10–11% Al_2O_3 обладают меньшими значениями σ , чем в других интервалах Al_2O_3 . На абсолютные значения измеренных свойств, в сравнении с доменными шлаками, также, по-видимому, влияет присутствие в расплаве заметных количеств оксидов щелочных металлов [10–12].

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, поддер-

Таблица 6. Поверхностное натяжение шлаков из сырья Павловского месторождения и результаты статистической обработки экспериментальных данных

№ по табл. 2	σ_T , мН/м, при температуре, °С				$\sigma_T = \sigma_0 - bT$	
	1400	1350	1300	1250	σ_0	b
1	313	467	419	531	4026	2.22
2	323	385	440	493	2113	1.06
3	243	300	325	354	1234	0.58
4	218	298	245	370	1562	0.80

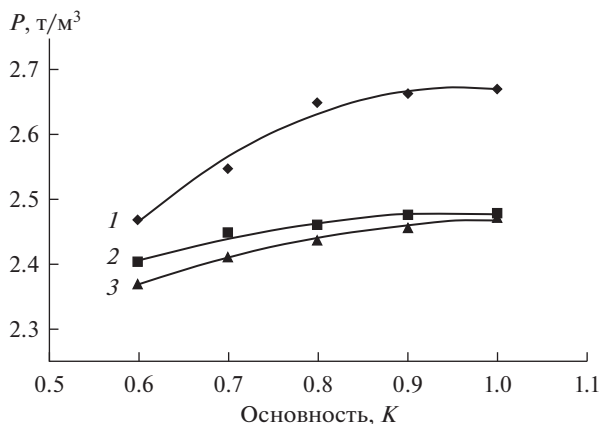


Рис. 2. Влияние основности (K) на плотность расплавов (1400°C) при содержаниях Al_2O_3 , %: 1 – 9–10, 2 – 10–12 и 3 – 16–21.

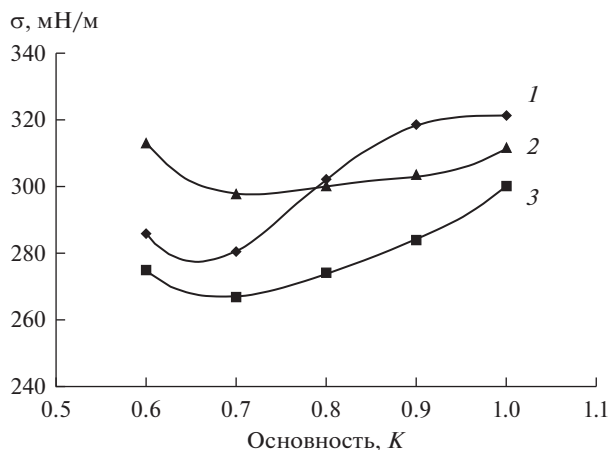


Рис. 3. Зависимости поверхностного натяжения расплавов (1400°C) от основности (K) при содержаниях Al_2O_3 , %: 1 – 9–10, 2 – 10–12 и 3 – 16–21.

живать 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 также для выбора технологического 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.

ВЫВОДЫ

1. Методом максимального давления в пузырьке инертного газа, выдуваемом в расплаве, определены плотность и поверхностное натяжение силикатных шлаковых расплавов, получаемых при пирометаллургическом производстве германиевых концен-

тратов из сырья буроугольных месторождений. В температурном интервале 1100–1400°C использовали дифференциальный вариант, позволяющий повысить точность.

2. Установлено, что значения ρ и σ расплавов находятся в пределах соответственно от 2.20 до 4.3 т/м³ и от 218 до 531 мН/м. Величины ρ и σ существенно зависят от основности (отношения суммы содержаний CaO и MgO к SiO₂), а также содержания Al₂O₃. Найдено, что температурные зависимости ρ и σ имеют линейный характер с отрицательными температурными коэффициентами.

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. Танутров И.Н., Свиридова М.Н. Научное обоснование, разработка и внедрение пирометаллургической технологии получения германиевых концентратов // Цветные металлы. 2014. № 2. С. 71–75.
3. Танутров 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. Танутров 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. Танутров И.Н., Свиридова М.Н., Потапов С.О., Лямкин С.А. Термообработка германийсодержащего углеродистого сырья // Бутлеровские сообщения. 2017. 49. № 2. С. 117–121.
7. Танутров 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. № 30. С. 108–133.
8. Линчевский Б.В. Техника металлургического эксперимента. М.: Металлургия. 1967.
9. Танутров И.Н., Костенецкий В.П., Леонтьев Г.И., Окунев А.И. Дифференциальный метод измерения плотности и поверхностного натяжения расплавов // Заводская лаборатория. 1970. № 12. С. 1473–1475.
10. Юрьев Б.П. Изучение теплофизических свойств доменных шлаков в процессе их термической обработки // Изв. ВУЗ. Черная металлургия. 2014. № 11. С. 5–10.
11. Дюльдина Э.В., Кочержинская Ю.В. Физикохимия доменных шлаков // Изв. Челябинского НЦ. 2003. 4. № 21. С. 96–104.
12. Андронов И.Н., Чакин Б.В., Нестеренко С.В. Жидкие металлы и шлаки. М.: Металлургия. 1977.

DENSITY AND SURFACE TENSION OF SLAGS MELTS OF GERMANIUM CONCENTRATE PRODUCTION

I. N. Tanutrov¹, S. A. Lyamkin¹, M. N. Sviridova¹

¹Science Institute of Metallurgy of the Ural Branch of The RAS, Yekaterinburg, Russia

Pyrometallurgical technology for obtaining germanium concentrates from raw materials brown coal deposits (coal, mudstones, siltstones) are accompanied by the production of melts of silicate slags. Mineral water is concentrated in the slags a component of raw materials that reaches 60% by weight. It is obvious that technological indicators of processes are largely determined by the physical and chemical properties of slag melts. These include density (ρ) and surface tension (σ), reflecting the structure of silicate melts. The composition of slags from the processing of carbonaceous raw materials is significantly different from the slags of non-ferrous and ferrous metallurgy: they contain increased amounts of SiO₂ (up to 50–55%), Al₂O₃ (up to 20–22%), and K₂O and Na₂O (up to 5–6%). In addition, signifi-

cant amounts of sulfide sulfur (up to 3%) and trace amounts of non-ferrous metals and rare elements (up to 5%) are present in the slags. Differences in the composition of slag melts of germanium production from the slags of the main metallurgy are reflected in their properties and require special research. The objects were industrial samples of cyclone melting and electric melting slags. We applied the method of semi-synthetic samples obtained from industrial samples by adding SiO_2 and CaO to determine the effect of the composition on the ρ and σ . For measurements, the method of maximum pressure in an inert gas bubble blown in the melt was used, more precisely, a differential variant that allows increasing accuracy. The cell was a melt under study in an alumina crucible with an alumina capillary immersed in it and a comparison capillary submerged in distilled water. The range of temperature measurements in the melt was in the range of 1100–1400°C. As a result of measurements, it was found that the values of ρ and σ of melts are in the range from 2.20 to 4.30 t/m³ and from 218 to 531 mN/m, respectively. The values of ρ and σ depend significantly on basicity (the ratio of the sum of CaO and MgO contents to SiO_2), as well as the content of Al_2O_3 . It is found that the temperature dependences ρ and σ have a linear character with negative temperature coefficients. In general, the studied melts differ markedly, for example, from the slags of the blast furnace at equal basicity. The research results are useful for predicting the structure of melts and their behavior in real conditions.

Keywords: germanium concentrate, pyrometallurgy, melt, density and surface tension

REFERENCES

1. Shpirt M.Ya. Fiziko-khimicheskiye i tekhnologicheskiye printsipy proizvodstva soyedineniy germaniya [Physico-chemical and technological principles of the production of compounds of Germanium]. Apatity: Publ. Kola Science Center RAS. 2006. [In Russian].
2. Tanutrov I.N., Sviridova M.N. Nauchnoye obosnovaniye, razrabotka i vnedreniye pirometallurgicheskoy tekhnologii polucheniya germaniyevykh konsentratov [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., Podkopaev O.I. [Complex processing of germanium-containing coals to produce concentrates, thermal and electric energy] // Sat. abstracts of the II International Symposium "Problemy kompleksnogo ispol'zovaniya rud". St. Petersburg. 1996. P. 239–242. [In Russian].
4. Minosyants S.V., Saenko N.D., Minosyants S.S. Energotekhnologicheskoye proyektirovaniye proizvodstva germaniyevogo konsentrata [Energy technology design for the production of germanium concentrate] // Tsvetnyye metally. 2014. № 5. P. 41–43. [In Russian].
5. Tanutrov I.N., Sviridova M.N. Izucheniye svoystv germaniysoedержashchikh ugley i uglistykhporod [Studying the properties of germanium-containing coals and carbonaceous rocks] // Kompleksnoye ispol'zovaniye mineral'nogo syr'ya. Almaty: Higher School of Kazakhstan. 2014. № 3. P. 21–25. [In Russian].
6. Tanutrov I.N., Sviridova M.N., Potapov S.O., Lyamkin S.A. Termoobrabotka germaniysoedержashchego 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. Proceedings of the Institute of Metallurgy, UČ AN USSR. 1977. № 30. P. 108–133. [In Russian].
8. Linchevsky B.V. Tekhnika metallurgicheskogo eksperimenta [The technique of metallurgical experiment]. M.: Metallurgy. 1967. [In Russian].
9. Tanutrov I.N., Kostenetsky V.P., Leontiev G.I., Okunev A.I. Differentsial'nyy metod izmereniya plotnosti i poverkhnostnogo natyazheniya rasplavov [A differential method for measuring the density and surface tension of melts] // Zavodskaya laboratoriya. 1970. № 12. P. 1473–1475. [In Russian].
10. Yuriev 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. VUZov. Chernaya metallurgiya. 2014. № 11. P. 5–10. [In Russian].
11. Dyuldina E.V., Kocherzhinskaya Yu.V. Fizikokhimiya domennykh shlakov [Physicochemistry of blast furnace slag] // Izv. Chelyabinskogo NTS. 2003. 4. № 21. P. 96–104. [In Russian].
12. Andronov I.N., Chakin B.V., Nesterenko S.V. Zhidkiye metally i shlaki [Liquid metals and slags]. M.: Metallurgiya. 1977. [In Russian].