

САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЕСЯ РЕАКЦИИ ГОРЕНИЯ ТЕРМИТНЫХ СОСТАВОВ (МТ, СВС и МСР) С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ

Уракаев Ф.Х.^{*1,2}, Шевченко В.С.¹, Нартиков В.Д.³

¹ Институт минералогии и петрографии СО РАН, г. Новосибирск

² Новосибирский государственный университет; г. Новосибирск

^{*} urakaev@uiggm.nsc.ru

³ ГНЦ РФ «ВНИИгеосистем» г. Москва

Работа выполнена при финансовой поддержке программы "Университеты России" UR.06.01.001; РФФИ (№№ проектов 01-05-65048 и 01-03-32834); Интеграционного гранта СО РАН.

Вестник Отделения наук о Земле РАН, № 1(20) 2002

URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2002/informbul-1.htm#geoecol-7

Известно [1,2], что существует два способа проведения термитных процессов - металлотермия (МТ) и самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС). Рассмотрим некоторые особенности переработки геологических материалов как методами МТ и СВС в естественных и лабораторных условиях, так и механически стимулируемыми реакциями горения (МСР) термитных составов в механохимических реакторах [3-обзор].

Термитные технологии подразделяются на два класса - много- и малотоннажные. С другой стороны термитные технологии могут быть классифицированы по конечному продукту, который можно рассматривать как готовый для использования или как сырье для дальнейшей пирометаллургической переработки. Также возможна классификация по способу реализации - в естественных условиях, в защитной атмосфере, в специальном оборудовании и т.д. И, наконец, если прикладные и, в некоторой степени, теоретические аспекты термитных процессов изучены в достаточной степени, то их аналитические, экономические и экологические возможности и преимущества применительно к геоматериалам практически не затронуты. Экономический аспект, как правило, решается с использованием в качестве восстановителей в термитной шихте наиболее дешевых энергетических добавок - порошков С, Mg, Al и S.

К многотоннажным производствам относятся МТ и СВС процессы получения и/или извлечения металлов из минералов, руд, концентратов и техногенного сырья, которые могут быть использованы при производстве конструкционных, тугоплавких и благородных металлов.

Покажем конкретные примеры разработанных термитных технологий:

- *Пирротиновый концентрат и сульфидные руды.* Термитная шихта с концентратом из Норильского ГМК, содержащим ~85% сульфидов металлов (более всего FeS₂), в оптимально установленном варианте имела состав (в масс.%): концентрат – 80, алюминий – 12.5, магний – 4, углерод – 3.5. Перемешанный состав засыпается в естественных условиях в песчаную яму или, в лабораторных, в массивный дюралевый реактор. После протекания термитного процесса получается королек металлического сплава в количестве ~45% от массы шихты в обрамлении шлака из оксидов и сульфидов алюминия и магния. Королек имеет состав (в масс.%): α-Fe – 88.1, Ni – 4.3, Cr – 0.74, Cu – 0.6, Ti – 0.45, Co – 0.2 и (в г/т) – Pd, 12.2; Pt, 1.7; Rh, 1.5;

- *Марганцевые руды (оксидные и оксидно-карбонатные).* Покажем на примере пробы руды Тынынского месторождения, представленной родохрозитом (30-45%), кварцем (25-40%) и глинистым материалом, имеющей следующий состав (в масс.%): SiO₂ – 37.2, Mn (в пересчете на металл) – 16.7, Al₂O₃ – 7.2, Fe₂O₃ – 5.5, FeO – 2.2, TiO₂ – 0.6, CaO – 2.9, MgO – 2.5, K₂O – 1.4, Na₂O – 0.6, P₂O₅ – 0.3, S – 0.9. ППП руды – 20. Непосредственный термитный процесс руды только с алюминием дает металлический королек – ферросиликомарганец - с содержанием кремния до 15% и требует большого расхода относительно дорогого порошка алюминия. Поэтому пробу предварительно промывают водой для отделения от глинистой составляющей, выдерживают при 300-600°C в течение 3-1 часа с целью сушки и разложения родохрозита до оксида марганца. Полученный концентрат содержит уже 32.4% Mn и используется для приготовления термита, в % к 1 кг концентрата: Al, 25-30; в качестве флюсов Na₂B₄O₇, 12-15; CaF₂, 5-10. Королек содержит (в масс.%): Mn – 78, Fe – 21, P – 0.05, S - нет. Отметим, что этот способ может быть легко реализован непосредственно на месте разработки марганцевых руд;

- *Хромитовые руды.* В экспериментах применялись концентраты хромита, полученные из руд: а) стратиформных месторождений (Аганозерское, Карелия), где хром связан с пироксенами (диопсид) с исходным содержанием Cr_2O_5 в руде 25-26 %; б) альпинотипных (Ри-Рай-Изское, Полярный Урал), где хром связан с оливином с исходным содержанием Cr_2O_5 в руде ~30%. Основная цель состояла в получении феррохрома. Концентрат (фракция <0.1мм) с известняком в соотношении 3:1-5:1 выдерживают при температуре 900-1100°C в течение 6-8 часов для получения спека окислов $\text{FeCr}_2\text{O}_4 + \text{CaCO}_3 \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaO}$, которые служат в качестве естественных коллекторов и флюса (CaO) в термитной шихте следующего весового состава: 4(спек): 1(Al): 0.1(CrO₃). Королек содержит: Cr ~80%, Fe ~8% и целый ряд других цветных, редких и благородных металлов (например золото, до 3%).

МСП с применением геоматериалов находятся только на стадии научных исследований. Поэтому проведенное нами изучение МСП вышеуказанных материалов имели дело с малыми навесками образцов и они, как и ряд других МТ и СВС процессов, могут быть отнесены к малотоннажным термитным технологиям. Особенно перспективно применение МСП к трудноискриваемым минералам и концентратам для непосредственного получения из них функциональных материалов [3].

Рассмотрим ряд таких термитных процессов:

- *МСП циркона, одного из самых стойких минералов.* Образцы стехиометрической шихты циркона (Башгумбез) с порошками бора (образец Б), магния (М) или алюминия (А) в количестве 5г подвергались 90-минутной обработке на шаровой водо-охлаждаемой планетарно-центробежной мельнице АГО-2. Методами РФА и ДТА было установлено, что образцы Б и А были полностью аморфными, а в РФА образца М присутствовали рефлексy, которые было трудно соотнести с определенными веществами. ДТА (10°C/мин, 900°C, аргон) в образцах А и М показал отсутствие эффектов плавления Al и Mg, а РФА образца Б после ДТА показал наличие рефлексy только исходного циркона. Образец А после ДТА остался аморфным, а появившиеся слабые рефлексy были очень широкие для их соотнесения с каким либо веществом. Протекание МСП пока однозначно установлено только для образца М ($\text{ZrSiO}_4 + 4\text{Mg} = 4\text{MgO} + \text{ZrSi}$): РФА после ДТА показал наличие рефлексy оксида магния и силицида циркония (ZrSi). МСП циркона с бором не имеет места;

- *Получение драгоценных камней.* Необходимое условие получения - например, алмазов - создание высокого давления и температуры. Поэтому применялись либо соответствующие стандартные автоклавы, либо специально изготовленные взрывные камеры из жаропрочных сплавов марок ЭИ652 и 12Х18Н10Т. Из большого выбора возможных термитных составов приводятся два примера (в масс.%): а) 52 г смеси состава Mg – 20, Al – 50, оксид Cr – 10, оксид Ni – 10, оксид Fe – 2, оксид Mn – 3, Zr – 0.1, Се – 0.9, графит – 4 помещают в камеру из стали 12Х18Н10Т, инициируют загорание термита, образующийся королек (15 г) растворяют в царской водке, на фильтре обнаружено несколько сот кристаллов алмаза с размерами 10-500 мкм в количестве 0.45 карата; б) 100 г смеси алмаза (фракция 0.1-1 мкм) – 9, Mg – 17, Al – 30, Се – 5, Zr – 1, оксиды Sn – 6, Cr – 10, Со – 2, Мо – 5, Ni – 5, Fe – 10 помещают в автоклав ЭИ652. На фильтре получают доросшие до размеров 10-100 мкм алмазы в соотношении 1:1 к начальному количеству исходных кристаллов;

- *Получение благородных металлов из шихов и шламов.* В случае большого (>3-5%) содержания благородных металлов (например, в шихах и промпродуктах) термитный процесс их извлечения становится рентабельным и позволяет получать металлы высокой пробы. Были изучены отходы от фотоателье - содержащие серебро многокомпонентные растворы. Получение шлама из этих растворов легко осуществимо. Термитный процесс шлам + Mg и/или Al позволяет получить серебро достаточно высокой чистоты.

- *Термитная аналитика.* Пункт касается способа получения анодных сплавов для извлечения благородных металлов из различных материалов (руды, концентраты, промпродукты) и может быть использован также для их более точного аналитического определения в образцах, как в полевых, так и в лабораторных условиях. Из множества изученных систем приводятся результаты только по одной. Пробу, состоящую из пирита и халькопирита, вводят в шихту

состава, в масс. %: проба – 60, магний – 27, оксид меди – 3, оксид железа – 2, флюорит – 8. Полученное количество благородных металлов в корольке в пересчете на содержание в пробе составило 3.5 г/т. Стандартным же методом было определено 2.95 г/т.

Показаны возможности и перспективы применения термитных процессов для переработки и анализа геологических и техногенных материалов. Преимущества термитных технологий заключаются в их малой энергоемкости, простоте, безотходности и экологической чистоте.

Литература

1. *Мержанов А.Г.* Процессы горения и синтез материалов // г. Черноголовка: ИСМАН. 1998. 512 с.
2. *Химия синтеза сжиганием* // Под ред. М. Коидзуми. М.: Мир. 1998. 247 с.
3. *Уракаев Ф.Х., Шевченко В.С., Чупахин А.П., Юсупов Т.С., Болдырев В.В.* Применение механически стимулированных реакций горения для переработки геологических материалов // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. 2001. № 6. С.78-88.