



УДК 669.6; 549.251

Поступила 27.07.2013

ХОСЕН РИ, Тихоокеанский государственный университет,
В. В. ГОСТИЦЕВ, Институт материаловедения Хабаровского научного центра Дальневосточного
отделения РАН, Э. Х. РИ, Тихоокеанский государственный университет

ВОССТАНОВИТЕЛЬНАЯ ПЛАВКА КАССИТЕРИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА В ИОННОМ РАСПЛАВЕ

Изучены особенности углетермического восстановления касситеритового концентрата в расплаве солевой системы $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--NaNO}_3$ (1:0,3). Показано, что касситерит (SnO_2) в условиях солевого расплава (900–950 °С) переходит в форму метастанната (Na_2SnO_3) и восстанавливается до металла, главным образом газом CO , с высокой скоростью и полнотой (97%).

The features of coal chemical recovery cassiterite concentrate in molten salt system $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--NaNO}_3$ (1:0,3) were studied. It is shown that cassiterite (SnO_2) in the salt melt (900–950 °C) proceeds in the form metastannate (Na_2SnO_3) and reduced to the metal, mainly gas CO , with high speed and completeness (97%).

Растущее потребление металлов при постепенном истощении их природных запасов с абсолютной необходимостью выдвигает требование усиления ресурсосберегающей политики, фундаментальным аспектом которой является повышение эффективности использования минерального сырья. Решение проблем переработки минеральных концентратов, в том числе оловянных, предусматривает создание совершенных технологий, обеспечивающих увеличение комплексности и степени извлечения полезных компонентов.

В настоящее время известны различные методы получения олова из оловянных минеральных концентратов, например, щелочное плавление при температуре 800 °С для перевода Sn в раствор и последующее его выделение из раствора; сульфидирование Sn-концентрата сульфатом натрия; водное выщелачивание плава с переводом тиосолей олова в раствор. Весьма распространены способы, основанные на переводе олова в возгоны в виде его сульфидов или хлоридов с использованием хлорсодержащих солей (например, CaCl_2) или газообразного хлора [1]. Наибольшее применение получил метод углетермического восстановления касситеритовых концентратов. Технология производства металлического олова предусматривает обработку рудного концентрата с целью его очистки от примесных элементов и восстановительную плавку касситерита при $T = 1200\text{--}1300$ °С с добавлением флюсов (CaCO_3 , SiO_2). В результате получают сплавы, в составе которых присут-

ствует 50–91% Sn в зависимости от его содержания в концентрате [2].

Весьма перспективным направлением является использование расплавов солей щелочных металлов в качестве сред для проведения неорганических реакций, в том числе восстановления оксидов металлов. Такие расплавы в полной мере отвечают требованиям среды, в которой могут протекать реакции восстановления оксидов олова: они обладают высокой растворяющей способностью по отношению к исходным веществам; устойчивы при температуре, не превышающей точку плавления Sn (40–50 °С); обеспечивают высокую скорость реакции восстановления без существенных потерь целевых продуктов [3, 4].

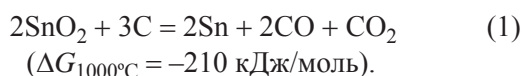
Цель настоящей работы – исследование условий получения олова углетермическим восстановлением касситеритового концентрата (табл. 1) в ионном расплаве.

Таблица 1. Минералогический состав касситеритового концентрата, содержащего 40% (образец 1) и 50% (образец 2) SnO_2

Номер образца	Содержание, мас. %				
	касситерит (SnO_2)	вольфрамит (FeMnWO_4)	кварц (SiO_2)	сульфиды (PbS , CuS)	турмалин
1	40	5	18	8	10
2	50	7	20	10	12

Физико-химические основы углетермического восстановления оксидов металлов достаточно подробно описаны в литературе [5–7]. Известно, что

восстановление касситерита протекает через ряд окислительно-восстановительных реакций и суммарно выражается уравнением



Равновесие реакции сдвинуто в сторону образования целевого продукта и эта тенденция усиливается в интервале $T = 800\text{--}1200$ °С [5]. Вместе с тем, скорость твердофазного восстановления лимитируется на стадии диффузии восстановителя (С, СО) в твердую фазу касситерита, а при $T > 850$ °С наблюдается спекание шихты, в результате чего скорость восстановления снижается.

Плавление шихты с флюсами (CaCO_3 , SiO_2) в диапазоне $T = 1100\text{--}1200$ °С повышает скорость реакции, однако при этом теряется селективность восстановления олова [6]. Эти недостатки устраняются в результате проведения процесса восстановления в расплавах солей щелочных металлов.

В нашем случае углетермическое восстановление касситерита проводят в расплаве $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--NaNO}_3$ (массовое соотношение 1:0,3) при $T = 850\text{--}950$ °С. Исследование термических превращений в системе $\text{SnO}_2\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--NaNO}_3\text{--C}$ в интервале температур $300\text{--}900$ °С (рис. 1) показало, что взаимодействие касситерита с расплавом обеспечивает перевод SnO_2 в форму метастанната натрия (Na_2SnO_3), что подтверждается данными рентгенографического анализа продукта взаимодействия. Обладая более высокой реакционной способностью, чем SnO_2 , метастаннат натрия восстанавливается в жидкой фазе расплава с высокой скоростью и полностью. На это указывает повышенное содержание металлического олова в продукте восстановления системы $\text{SnO}_2\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--NaNO}_3\text{--C}$ уже при $T = 600$ °С (табл. 2).

Нитрат натрия (NaNO_3) в составе солевой системы разлагается при $T = 380$ °С с выделением кислорода и образованием NaNO_2 , который в свою очередь разлагается до Na_2O . При этом выделяющийся кислород активизирует горение угля при $T \approx 450$ °С, что на кривой ДТА отражается увеличени-

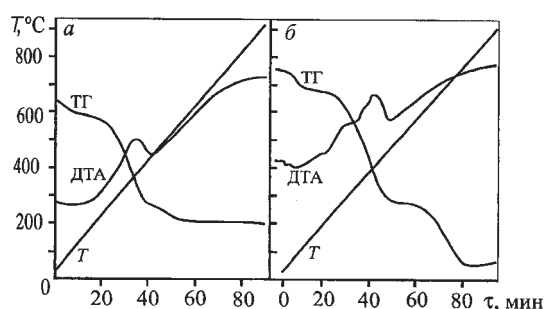


Рис. 1. Термограммы систем $\text{SnO}_2\text{--C}$ (а) и $\text{SnO}_2\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--NaNO}_3\text{--C}$ (б)

ем интенсивности экзоэффектов (рис. 1). Не исключено, что процесс сопровождается окислением железа (II), на это указывает его пониженное содержание в черновом сплаве (табл. 3).

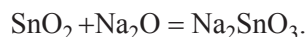
Т а б л и ц а 2. Рентгенографические характеристики продуктов восстановления SnO_2 при $T = 600$ °С

Межплоскостное расстояние d , Å	Относительная интенсивность I/I_0	Фазовый состав
$\text{SnO}_2\text{--C}$		
3,345	100	SnO_2
2,643	58,3	Sn
2,455	4,4	Sn
2,368	18,3	SnO_2
2,309	3,1	SnO_2
1,764	63,9	Sn
1,674	23,8	Sn
1,593	7,2	SnO_2
1,498	13,2	SnO_2
1,482	4,3	SnO_2
1,438	18,0	SnO_2
1,414	17,8	SnO_2
1,321	6,6	Sn
1,214	9,2	Sn
1,184	3,5	SnO_2
1,153	3	SnO_2
$\text{SnO}_2\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--NaNO}_3\text{--C}$		
3,339	26,6	SnO_2
2,910	73,4	Sn
2,787	100	Sn
2,641	11,2	SnO_2
2,365	18,9	SnO_2
2,190	6,0	Sn
2,013	54,4	Sn
1,762	10,6	SnO_2
1,673	3,7	SnO_2
1,656	13,1	Sn
1,483	23,0	Sn
1,456	6,2	Sn
1,440	13,2	Sn
1,303	9,2	Sn
1,291	9,5	Sn
1,203	16,0	Sn

Т а б л и ц а 3. Результаты элементного анализа чернового олова и шлака

Номер образца	Состав фазы, мас. %									
	металлической					шлаковой				
	Sn	Pb	Cu	Fe	As	SiO_2	Sn	CaO	FeO	Al_2O_3
1 (40% SnO_2)	95,35	0,67	0,32	1,73	0,1	24,5	4,3	17,2	16,4	15,8
2 (50% SnO_2)	96,36	0,22	0,43	0,62	0,08	18,8	6,65	19	9,7	11,9

Присутствие Na_2O в солевой системе обеспечивает полноту перевода оксида олова в его метастаннат согласно реакции



В качестве восстановителя использовали мало-сернистый уголь. Вероятно, восстановление касситерита протекает по комбинированному механизму, когда в реакции участвуют как твердый углерод, так и газ CO. При этом в условиях солевой расплава преобладает восстановление касситерита газом CO, барботизирующим через расплав, что наблюдается в экспериментах по получению олова.

Эффект повышения степени восстановления касситерита подтверждается в ходе проведения опытных плавок: выход Sn в черновой сплав составляет 95–97%. При этом экспериментально выявлена зависимость выхода металла от концентрации угля в шихте. На рис. 2 показано, что наибольшее извлечение металла (~97% Sn) достигается при содержании в составе шихты ~14 мас.% угля, что соответствует ~20%-ному избытку относительно расчетного. Количество карбоната натрия в шихте близко к стехиометрии реакции взаимодействия последнего с касситеритом.

Таким образом, для указанных концентратов выдерживают следующий состав шихты: на 1 мас. долю концентрата приходится 0,2–0,22 мас. доли угля, 0,08 нитрата натрия и 0,3–0,35 карбоната на-

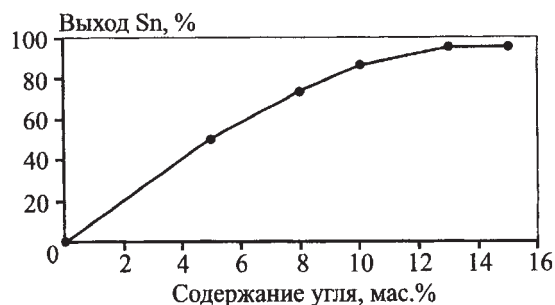


Рис. 2. Зависимость выхода олова в черновой слиток от содержания угля в шихте

трия. Приготовленную шихту плавят при $T = 850\text{--}950\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1,5–2 ч. В результате получают слитки чернового олова, элементный состав которого приведен в табл. 3. Там же приведен состав шлака, с учетом которого рекомендуется вести его переработку по традиционной технологии [8].

Вывод

Обобщая результаты выполненных экспериментов, можно отметить, что при углетермическом восстановлении касситерита в расплаве солевой системы $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{NaNO}_3$ (1: 0,3) при $T = 600\text{--}950\text{ }^\circ\text{C}$ достигается высокая степень извлечения олова (порядка 97%) в черновой сплав.

Литература

1. Катков О. М. Переработка оловянных концентратов. М.: Металлургия, 1993.
2. Мурач Н. Н., Севрюков Н. Н. Металлургия олова. М.: Металлургия, 1964.
3. Лебедев А. С., Дьяков В. Е., Терехин А. Н. Комплексная металлургия олова. Новосибирск: ИД «Новосибирский писатель», 2004.
4. Пат. 2333268 РФ. Способ получения олова из касситеритового концентрата / В. В. Гостищев, Э. Х. Ри, С. В. Дорофеев, В. Г. Комков, Ри Хосен. 2008.
5. Ванюков А. В., Зайцев В. Я. Теория пирометаллургических процессов. М.: Металлургия, 1993.
6. Цымай Д. В., Куценко С. А. // Изв. вузов. Химия и химическая технология. 2003. Т. 46. № 7. С. 106.
7. Елютин В. П., Павлов Ю. А., Поляков П. В., Шеболдаев С. Б. Взаимодействие окислов металлов с углеродом. М.: Металлургия, 1976.
8. Беляев Д. В. Металлургия олова. М.: Металлургиздат, 1960.