

# Металлургия чёрных, цветных и редких металлов

УДК 669.719:669.27

## ИССЛЕДОВАНИЕ АЛЮМИНОТЕРМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ВОЛЬФРАМИТОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ

*К.Ю. Пашкеев, И.Ю. Пашкеев, Г.Г. Михайлов, М.В. Сударииков, П.А. Тарасов*

*Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск*

Приведены результаты исследования алюминотермического восстановления вольфрамитов с отношением FeO/MnO от 0,07 до 2,17 и содержанием WO<sub>3</sub> от 40 до 72 %. Экспериментально установлена последовательность восстановления с различными скоростями в реакционном слое компонентов вольфрамитов. Экспериментально установлено, что восстановление вольфрамита, (FeMn)WO<sub>4</sub> происходит в две стадии. В интервале температур 1000–1300 °С восстанавливается WO<sub>3</sub> до металла, на следующей стадии происходит восстановление оставшегося твердого раствора (FeO·MnO). Восстановление твердого раствора происходит при более высокой температуре (1300–1500 °С). Температура восстановления (FeO·MnO) в свою очередь является функцией термодинамической прочности раствора, определяемая его составом. Вольфрамит это твердый раствор вольфрамата железа FeWO<sub>4</sub> и вольфрамата марганца MnWO<sub>4</sub> при постоянном содержании в нем WO<sub>3</sub>. В этих растворах термодинамическая прочность определяется в основном отношением FeO/MnO, которое определяет температуру восстановления остаточного твердого раствора (FeO·MnO). Из результатов исследований превращений в вольфрамитах графическим методом определены значения порядков химических реакций восстановления. Порядок восстановления WO<sub>3</sub> в вольфрамите изменяется от первого до второго в зависимости от исходного состава вольфрамита.

*Ключевые слова: алюминотермия, ферровольфрам, горение металлотермической шихты.*

Основными рудными материалами для производства ферровольфрама металлургическим способом являются шеелитовый и вольфрамитовый концентраты. В настоящее время для выплавки ферровольфрама алюминотермическим способом используют в основном вольфрамитовые концентраты различных месторождений, значительно отличающихся по составу. Вольфрамит представляет собой изоморфный ряд твердых растворов вольфрамата железа (FeWO<sub>4</sub>) и вольфрамата марганца (MnWO<sub>4</sub>) с общей формулой (Fe,Mn)[WO<sub>4</sub>] [1, 2]. Атомы Fe и Mn взаимозамещаются в кристаллической решетке вольфрамита, образуя ряд твердых растворов с содержанием FeO до 23,7 %, MnO до 23,4 % и WO<sub>3</sub> от 76,3 до 76,6 %, если считать на 1 моль ферберита или гюбнерита с пересчетом составов в массовые проценты. Минерал с преимущественным содержанием FeO по сравнению с MnO называют ферберитом, например: FeO 23,4 %, MnO 6,0 %, WO<sub>3</sub> 75,5 %, а с содержанием MnO, значительно большим по сравнению с FeO, называют гюбнеритом (например: FeO 2,02 %, MnO 26,88 %, WO<sub>3</sub> 70,81 %). По другому варианту классификации ряд вольфрамитов делится по содержанию FeWO<sub>4</sub> в твердом растворе (Fe,Mn)WO<sub>4</sub> в молярных процентах на 3 минеральных вида: ферберит – 100–80 мол %, вольфрамит – 80–20 мол %, гюбнерит – 20–0 мол. % FeWO<sub>4</sub> [3, 4]. Исходя из этой принятой классификации, все остальные раз-

новидности вольфрамитов с различным отношением FeO/MnO можно отнести к ферберитам или гюбнеритам лишь условно. На практике технологическая оценка концентратов производится по содержанию в них WO<sub>3</sub>, вредных примесей – S, P, As и цветных металлов. Этого, на наш взгляд, недостаточно. Отсутствие более глубокой оценки сырья без учета его кристаллической структуры и механизма протекания процесса плавки приводит к получению некондиционного ферровольфрама по содержанию Mn. В литературных источниках отсутствует какая-либо информация о последовательности алюминотермического восстановления оксидов, образующих кристаллическую решетку вольфрамитов. В предлагаемой работе представлены результаты исследования алюминотермического восстановления вольфрамитовых концентратов с содержанием WO<sub>3</sub> от 40,0 до 70,8 % и отношением FeO%/MnO% от 0,07 до 2,18.

Составы исследованных концентратов приведены в таблице. Для работы пробы отбирались по двум критериям: по содержанию в них WO<sub>3</sub> и отношению FeO/MnO. Таким образом, исследованы богатые по WO<sub>3</sub> концентраты, соответствующие требованиям ГОСТ 213–83, и бедные, с содержанием WO<sub>3</sub> от 40,0 до 50,0 % в широком интервале концентраций MnO и отношения FeO/MnO.

Протекание реакций алюминотермического восстановления вольфрамитов исследовалось ме-

Составы исследованных вольфрамитовых концентратов, мас. %

№ п/п	WO <sub>3</sub>	FeO	MnO	CaO	SiO <sub>2</sub>	S	ZnO, Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	FeO, % MnO, %
1	70,81	2,02	26,88	0,29	–	–	–	–	–	0,07
2	60,83	5,69	21,86	1,55	5,42	1,70	ZnO 2,95	–	–	0,26
3	65,48	18,20	10,06	2,46	–	0,67	–	3,12	–	1,81
4	63,34	17,47	10,81	2,68	3,32	0,85	–	1,54	–	1,62
5	66,10	17,00	13,00	3,80	–	–	–	–	–	1,30
6	68,18	19,74	11,74	–	–	0,34	–	–	–	1,68
7	51,30	11,67	15,68	3,21	5,83	–	TiO <sub>2</sub> 5,50	5,11	1,70	0,74
8	40,88	14,44	17,92	1,32	15,11	–	–	7,54	1,67	0,8
9	39,70	13,10	13,31	0,90	6,32	0,49	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 13,20	5,56	6,43	1,0
10	45,90	21,36	17,08	1,13	11,32	0,24	–	2,60	–	1,25
11	48,90	20,10	18,05	1,96	3,60	0,97	TiO <sub>2</sub> 2,13	3,74	–	1,11
12	44,73	18,80	8,64	1,59	15,47	0,63	–	9,62	–	2,18

тодом синхронного термического анализа на дериватографе Q-1500 D в атмосфере аргона и нагреве до 1500 °C со скоростью 15°/мин. Пробы вольфрамитов для анализа готовились одинаковой массы (400 мг) и фракции менее 100 мкм. Метод дифференциального термического анализа позволяет определить температуру начала реакций восстановления компонентов вольфрамита, определить их последовательность, порядок реакций и тепловые эффекты, соответствующие фазовым превращениям. Результаты дифференциального термического анализа алюминотермического восстановления гюбнерита, ферберита и двух типичных вольфрамитов (концентраты № 1, 3, 5, 11, см. таблицу) приведены на рис. 1–4. На всех термограм-

мах интервалу температур 680–685 °C соответствует пик плавления алюминия.

На рис. 1 температуре 1010 °C соответствует восстановление W, а – 1265 °C – восстановление Fe и Mn из твердого раствора (FeO·MnO). Поскольку в этом концентрате содержание FeO – 2,02 %, то можно считать, что второй пик на термограмме относится к восстановлению Mn из практически чистого MnO, последовавшего после восстановления W. Для расшифровки термограмм и их анализа нами дополнительно определены температуры начала алюминотермического восстановления компонентов системы WO<sub>3</sub>–MnO–FeO, составляющих вольфрамиты. Восстановление W из WO<sub>3</sub> происходит при 725 °C, Fe из FeO<sub>1,14</sub> – 1130 и

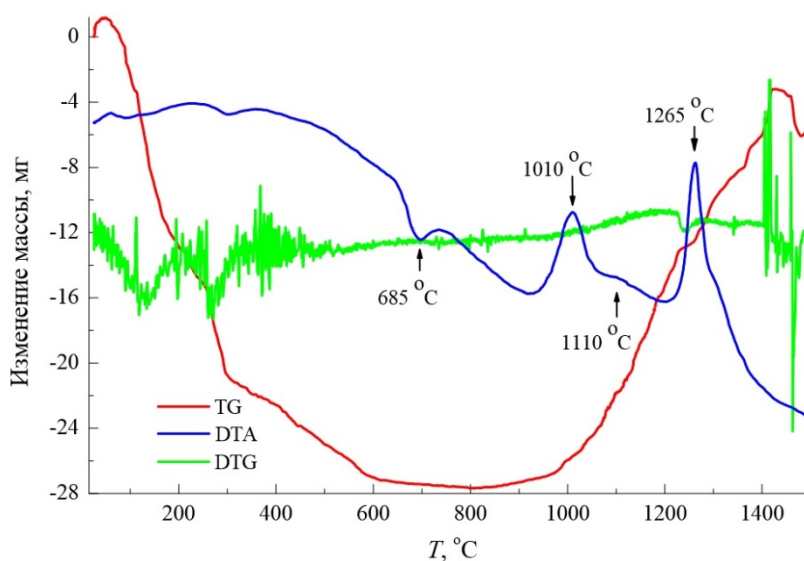


Рис. 1. Термограмма восстановления концентрата 1 (гюбнерит)

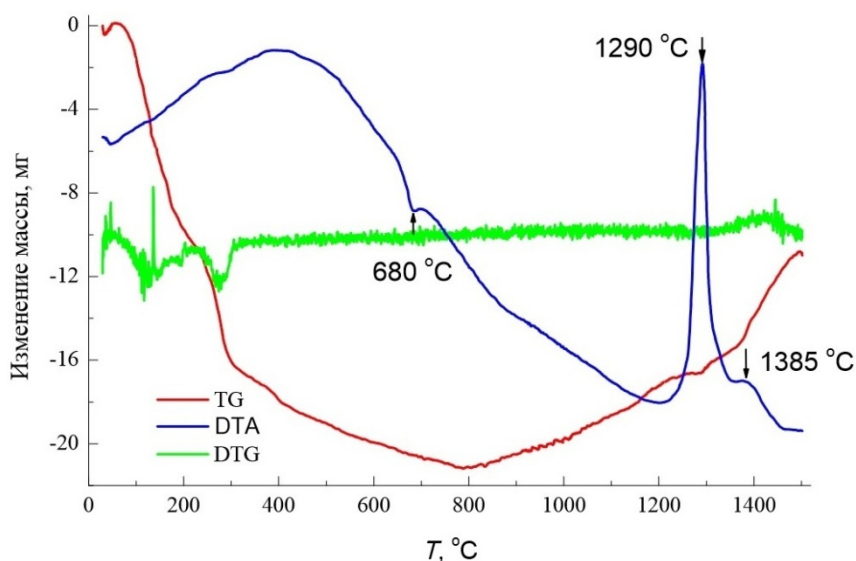


Рис. 2. Термограмма восстановления концентрата 3 (ферберит)

1360 °C (два пика), Mn из MnO – 1280 °C. Восстановление металлов из твердого раствора (FeO·MnO) происходит в интервале температур 1285–1500 °C. Зафиксированное нами постоянство температуры плавления алюминия в смеси с вольфрамитом и отклонение температур восстановления WO<sub>3</sub>, FeO и MnO в вольфрамиты подтверждают данные работ [1, 2], о том, что вольфрамиты – это твердые растворы переменного состава.

На рис. 2 появляются небольшие по величине пики, соответствующие восстановлению Fe, но тепловой эффект реакции настолько мал, что можно полагать – Fe восстанавливается совместно с Mn из твердого раствора (FeO·MnO). Восстановление твердого раствора с отношением Fe/MnO = 1,81

происходит при температуре 1385 °C, значительно позже восстановления W, при температуре 1290 °C.

На термограммах рис. 3 и 4 представлены результаты изменения параметров процесса восстановления вольфрамитов с различным содержанием WO<sub>3</sub> – 66,10 и 48,90 % с отношением FeO/MnO, равным 1,30 и 1,11 соответственно. Твердые растворы (FeO·MnO) имеют различную термодинамическую прочность в зависимости от их состава [5–7]. В цитируемых источниках подробно изложены результаты исследований физико-химических свойств растворов системы MnO–FeO (мангановюстита). Информация о термодинамической прочности растворов (FeO·MnO), взятая из работ

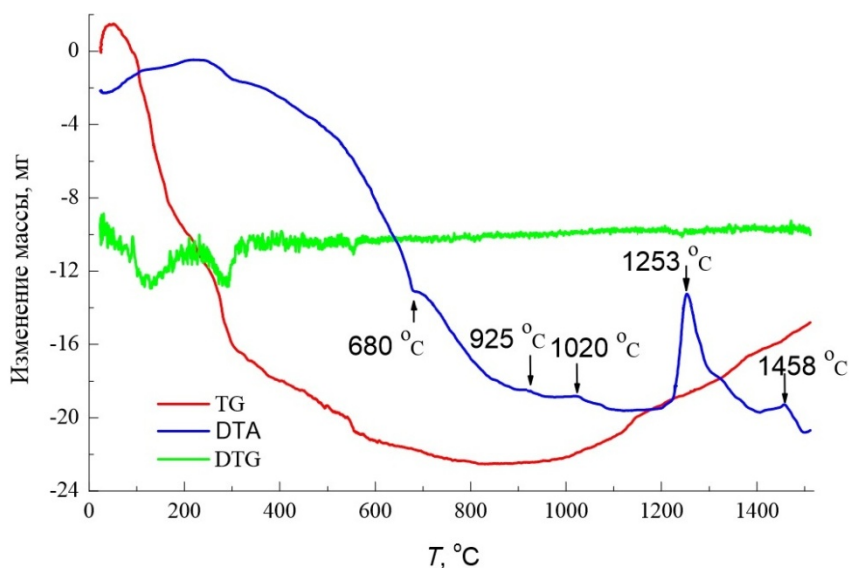


Рис. 3. Термограмма восстановления концентрата 5 (вольфрамит)

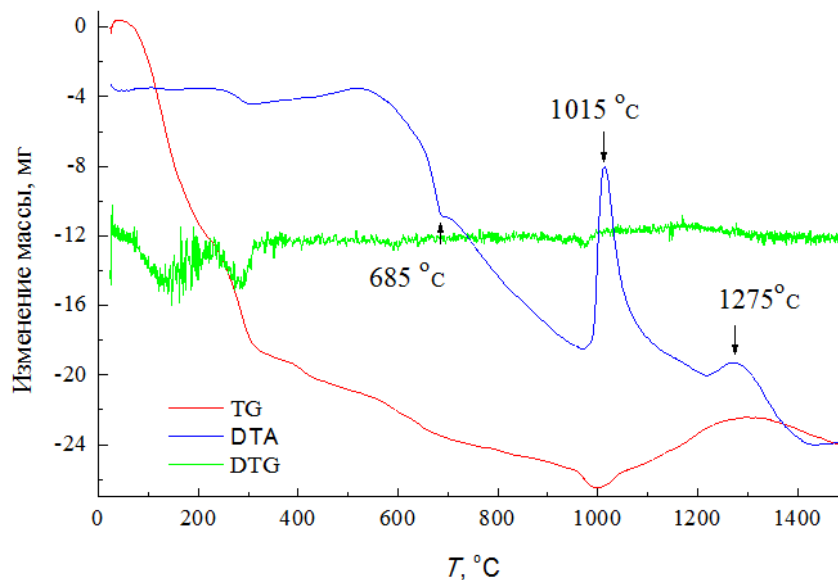


Рис. 4. Термограмма восстановления концентрата 11 (вольфрамит)

А.А. Лыкасова [5, 8], позволяет объяснить причину непостоянства температуры их восстановления. Учитывая, что энергия образования твердых растворов ( $\text{FeO}\cdot\text{MnO}$ ) имеет линейную зависимость от состава, ее можно вычислить для температуры 1273 К по уравнению

$$\Delta G_T^0 = -190,27 X_{\text{MnO}} + 192,8, \text{ кДж/моль}, \quad (1)$$

$$r^2 = 0,9991,$$

полученному в результате обработки методом наименьших квадратов данных работы [8]. Связь состава раствора и энергии его образования по данным работы [8] представлена на рис. 5.

Восстановление вольфрамита происходит не в одну стадию, и в результате восстановления

вольфрама остается твердый раствор с различным отношением  $\text{FeO}/\text{MnO}$ , который требует различных энергетических затрат. В зависимости от состава ( $\text{FeO}\cdot\text{MnO}$ ) происходит изменение температуры начала алюминотермического восстановления. Появляется отставание начала протекания последующих реакций от предыдущей. Подтверждением неодновременности восстановления оксидов, образующих вольфрамиты, является наше исследование первичной структуры металла, взятого из реакционного слоя в процессе плавки. На начальной стадии получения металла образуется гетерогенный расплав W (94,97–95,90 %) в виде вкраплений глобулярной формы в расплаве низкопроцентного ферровольфрама с содержанием же-

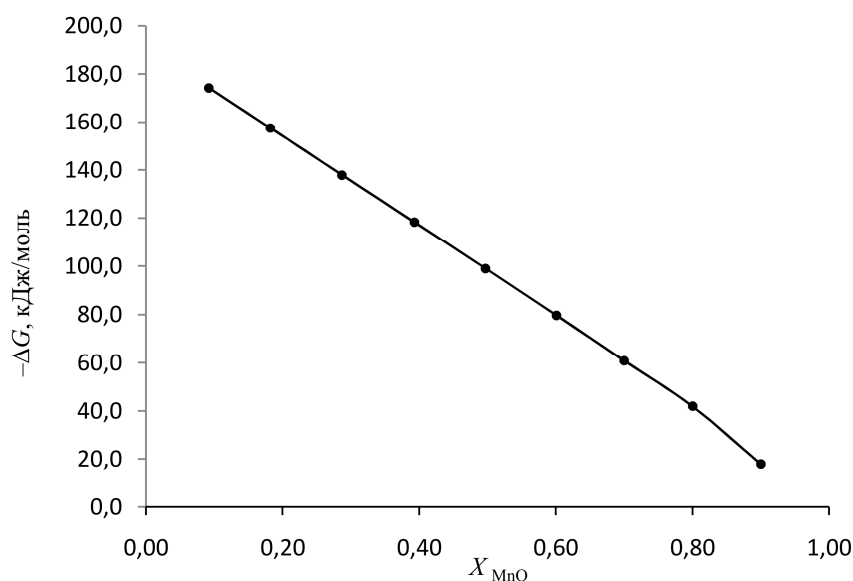


Рис. 5. Энергия образования раствора системы FeO–MnO.  
 $X_{\text{MnO}}$  – молярная доля MnO в растворе

леза 89,89–79,69 %. В дальнейшем в результате гомогенизации первичного расплава образуется металл более однородной структуры и марочного состава. Подробно анализ первичных структур металла приведен в наших работах [3, 4].

Зависимость энергии образования раствора от его состава объясняет тот факт, что для вольфрамита с отношением  $\text{FeO}/\text{MnO} = 1,30$  максимальная скорость восстановления твердого раствора ( $\text{FeO} \cdot \text{MnO}$ ) соответствует  $1385^\circ\text{C}$  (см. рис. 3), а для вольфрамита с отношением  $\text{FeO}/\text{MnO} = 1,11$  – температуре  $1275^\circ\text{C}$  (см. рис. 4). У первого вольфрамита молярная доля  $\text{MnO}$  в растворе  $X_{\text{MnO}} = 0,436$  и энергия образования  $\Delta G^\circ = -110$  кДж/моль, а у второго ( $\text{FeO}/\text{MnO} = 1,11$ ) молярная  $X_{\text{MnO}} = 0,477$  и  $\Delta G^\circ = -102$  кДж/моль. Сам факт, что реакционный слой неоднородный, и в нем происходит последовательно восстановление  $\text{WO}_3$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{MnO}$ , укрупнение продуктов реакции, удаление газов, взаимодействие шлака и металла, ставит вопрос о необходимости более детального его изучения. Таким образом, из полученных результатов следует вывод о том, что реакционный слой имеет сложный спектр протекающих последовательно реакций в различном интервале температур. Рассмотрим определение порядка реакций, протекающих при восстановлении вольфрамита. Дифференциальный термический анализ (ДТА) применяется для определения кинетических параметров гетерогенных процессов [9, 10]. Наиболее просто по кривым ДТА определяется порядок реакции графическим методом. Киссенджер [9, 10] по результатам обработки большого экспериментального материала получил эмпирическую формулу, связывающую порядок реакции с асимметрией пика ДТА (рис. 6).

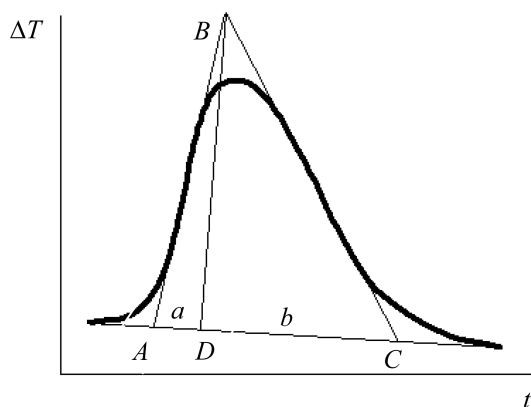


Рис. 6. Схема расчета асимметрии пика ДТА исследуемой реакции

На кривой ДТА проводят касательные к точкам перегиба на восходящей и нисходящей ветви кривой до их пересечения в точке  $B$  и с базовой линией в точках  $A$  и  $C$ . Из вершины  $B$  проводят перпендикуляр на базовую линию, точка  $D$ . Отношение отрезков  $a$  и  $b$  есть количественная харак-

теристика асимметрии формы пика. Связь порядка реакции и индекса формы пика по Киссенджеру представлена соотношением

$$n = 1,26\sqrt{F}, \text{ или } n = 1,26\sqrt{a/b}, \quad (2)$$

где  $F$  – индекс формы пика выражен соотношением  $a$  и  $b$  ( $F = a/b$ ). Порядки реакций, протекающих при алюминотермическом восстановлении вольфрамитов, изменяются от 1 до 2. Для восстановления вольфрама из чистого  $\text{WO}_3$  порядок реакции  $n = 3$ .

### Выводы

1. Экспериментально установлено, что в реакционном слое алюминотермического восстановления вольфрамитов протекают реакции последовательного восстановления металлов из соответствующих оксидов  $\text{WO}_3$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{MnO}$  с различной скоростью. Первой основной реакцией, определяющей процесс, является восстановление вольфрама.

2. В результате реакции восстановления  $W$  остается твердый раствор ( $\text{FeO} \cdot \text{MnO}$ ) переменного состава, с различной термодинамической прочностью, температура восстановления которого изменяется в зависимости от состава.

3. Результаты исследования алюминотермического восстановления вольфрамита позволяют научно обоснованно вести процесс алюминотермического восстановления вольфрамитов, управляя побочным процессом восстановления марганца и его переходом в металл.

### Литература

1. Куликов, В.Ф. Минералогический справочник технолога-обогапителя / В.Ф. Куликов, В.В. Зуев, И.А. Вайншенкер. – Л.: Недра, 1978. – 206 с.
2. Зеликман, А.Н. Металлургия редких металлов / А.Н. Зеликман, Г.А. Меерсон. – М.: Metallurgia, 1973. – 608 с.
3. Давление газов в реакционном слое шихты в процессе внепечной алюминотермической выплавки ферровольфрама / К.Ю. Пашкеев И.Ю. Пашкеев, К.С. Калинин, Е.Н. Карпенко // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2012. – Вып. 19, № 39. – С. 31–36.
4. Шлакообразование в процессе внепечной алюминотермической выплавки ферровольфрама / И.Ю. Пашкеев К.Ю. Пашкеев, К.С. Калинин, Е.Н. Карпенко // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2013. – Т. 13, № 1. – С. 29–33.
5. Физико-химические свойства вюститов и его растворов / А.А. Лыкасов, К. Карел, А.Н. Мень и др. – Свердловск: УНЦ АН СССР, 1987. – 230 с.
6. Такенов, Т.Д. Термодинамические свойства твердого раствора  $\text{MnO}-\text{FeO}$  / Т.Д. Такенов, В.Ф. Балакирев, Г.И. Чуфаров // Докл. АН СССР. – 1965. – Т. 165, № 6. – С. 1325–1328.
7. Кузнецов, Ю.С. Термодинамические свойства твердых растворов закисей марганца в вюс-

тите / Ю.С. Кузнецов, В.А. Кожеуров // *Физико-химические основы производства стали*. – М.: Наука, 1971. – С. 145–148.

8. Лыкасов, А.А. *Термодинамика воститных растворов: дис. ... д-ра хим. наук / А.А. Лыкасов*. – Челябинск, 1991. – 309 с.

9. Браун, М. *Реакции твердых тел / М. Браун, Д. Доллимор, А. Галвей*. – М.: Мир, 1983. – 360 с.

10. Шестак, Я. *Теория термического анализа: физико-химические свойства твердых тел неорганических веществ / Я. Шестак*. – М.: Мир, 1987. – 456 с.

**Пашкеев Кирилл Юльевич**, аспирант кафедры физической химии, Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск; pashkeevii@susu.ac.ru.

**Пашкеев Игорь Юльевич**, канд. техн. наук, доцент кафедры физической химии, Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск; pashkeevii@susu.ac.ru.

**Михайлов Геннадий Георгиевич**, д-р техн. наук, профессор, заведующий кафедрой физической химии, Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск; mikhailovgg@susu.ac.ru.

**Судариков Михаил Викторович**, канд. хим. наук, доцент, ведущий инженер кафедры физической химии, Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск; sudarikovmv@susu.ac.ru.

**Тарасов Павел Андреевич**, студент физико-металлургического факультета, Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск; pashkeevii@susu.ac.ru.

*Поступила в редакцию 25 февраля 2015 г.*

---

## RESEARCH OF ALUMINOTHERMIC REDUCTION OF WOLFRAMITE CONCENTRATES

**K.Yu. Pashkeev**, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation, pashkeevii@susu.ac.ru,

**I.Yu. Pashkeev**, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation, pashkeevii@susu.ac.ru,

**G.G. Mikhailov**, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation, mikhailovgg@susu.ac.ru,

**M.V. Sudarikov**, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation, sudarikovmv@susu.ac.ru,

**P.A. Tarasov**, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation, pashkeevii@susu.ac.ru

The paper describes the results of the study of aluminothermic reduction of wolframite with the ratio of FeO/MnO from 0.07 to 2.17 and with the content of WO<sub>3</sub> from 50 to 72 %. The restore sequence at different rates in the reaction layer of wolframite components is determined experimentally. It was established experimentally that the reduction of wolframite, (Fe, Mn)WO<sub>4</sub> proceeds in two steps. In the temperature range 1000–1300 °C the WO<sub>3</sub> is recovered to metal, the next stage is reduction of the remaining solid solution (FeO·MnO). The reduction of the solid solution occurs at higher temperature (1300–1500 °C). The reduction temperature of (FeO·MnO) in its turn is a function of the thermodynamic strength of solution which is determined by its composition. Wolframite is a solid solution of iron tungstenate FeWO<sub>4</sub> and manganese tungstenate MnWO<sub>4</sub> at constant content of WO<sub>3</sub>. Thermodynamic strength in these solutions is determined mainly by the ratio of FeO/MnO which detects the temperature of reduction of residual solid solution (FeO·MnO). The values of orders of chemical reactions of reduction are determined. The order of WO<sub>3</sub> reduction changes from the first to the second, depending on the initial composition of wolframite.

*Keywords: aluminothermy, ferrotungsten, burning of metallothermic charge.*

### References

1. Kulikov V.F., Zuev V.V., Vaynshenker I.A. *Mineralogicheskiy spravochnik tekhnologa-obogatitelya* [Mineralogic Handbook for a Concentration Technologist]. Leningrad, Nedra Publ., 1978. 206 p.

2. Zelikman A.N., Meerson G.A. *Metallurgiya redkikh metallov* [Rare Metals Metallurgy]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1973. 608 p.

3. Pashkeev K.Yu., Pashkeev I.Yu., Kalinin K.S., Karpenko E.N. [The Gas Pressure in the Reaction Layer of the Blend in the Process of Ladle Smelting of Ferrotungsten]. *Bull. of the South Ural St. Univ. Ser. Metallurgy*, 2012, no. 39 (298), issue 19, pp. 31–36. (in Russ.)
4. Pashkeev I.Yu., Pashkeev K.Yu., Kalinin K.S., Karpenko E.N. [Slag Formation in Out-of-Furnace Aluminothermic Smelting of Ferrotungsten]. *Bull. of the South Ural St. Univ. Ser. Metallurgy*, 2013, vol. 13, no. 1, pp. 29–33. (in Russ.)
5. Lykasov A.A., Klod K., Men' A.N. et al. *Fiziko-khimicheskie svoystva vyustita i ego rastvorov* [Physical and Chemical Properties of Wüstite and Its Solutions]. Sverdlovsk, Ural Scientific Centre of USSR Academy of Science, 1987. 230 p.
6. Takenov T.D., Balakirev V.F., Chufarov G.I. [Thermodynamic Properties of MnO–FeO Solid Solution]. *Doklady AN SSSR*, 1965, vol. 165, no. 6, pp. 1325–1328. (in Russ.)
7. Kuznetsov Yu.S., Kozheurov V.A. [Thermodynamic Properties of Manganese Solid Solution in Wüstite]. *Fiziko-khimicheskie osnovy proizvodstva stali* [Physical and Chemical Basics of Steel Production]. Moscow, Nauka Publ., 1971, pp. 145–148. (in Russ.)
8. Lykasov A.A. *Termodinamika vyustitnykh rastvorov*. Dokt. diss. [Thermodynamics of Wüstite Solutions. Doct. diss.]. Chelyabinsk, 1991. 309 p.
9. Brown M.E., Dollimore D., Galwey A.K. *Reactions in the Solid State*. Elsevier Publ., 1980. 339 p.
10. Šesták J. *Thermophysical Properties of Solids: Their Measurements and Theoretical Thermal Analysis*. Prague, Academia Publ., 1984.

Received 25 February 2015

---

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ СТАТЬИ

Исследование алуминотермического восстановления вольфрамитовых концентратов / К.Ю. Пашкеев, И.Ю. Пашкеев, Г.Г. Михайлов и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2015. – Т. 15, № 2. – С. 13–19.

#### REFERENCE TO ARTICLE

Pashkeev K.Yu., Pashkeev I.Yu., Mikhailov G.G., Sudarikov M.V., Tarasov P.A. Research of Aluminothermic Reduction of Wolframite Concentrates. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Metallurgy*, 2015, vol. 15, no. 2, pp. 13–19. (in Russ.)