

Гидро-, пирометаллургический способ получения сплавов системы Fe-Ni-Cr-Mn-Si

© Халезов Борис Дмитриевич, Заякин*⁺ Олег Вадимович,
Гаврилов Алексей Сергеевич и Жучков Владимир Иванович

Институт металлургии Уральского отделения РАН, ул. Амундсена, 101, г. Екатеринбург, 620016.
Свердловская обл. Россия. Тел.: (343) 23-29-139. E-mail: zferro@mail.ru

*Ведущий направление; ⁺Поддерживающий переписку

Ключевые слова: гидрометаллургия, гидрооксид натрия, осаждение, пирометаллургия, никель, хром, марганец, ферросплав.

Аннотация

В работе представлен аналитический обзор методов переработки окисленных никелевых руд (ОНР). Показано, что в современных условиях отечественные месторождения ОНР эксплуатируются не на полную мощность и по технологически устаревшей и экологически опасной схеме переработки ОНР восстановительно-сульфидирующей шахтной плавкой на штейн. В нашей стране для выплавки высококачественных никелевых сталей в основном используется электролитический никель, содержащий около 99% Ni, высокая цена которого не способствует развитию производства никельсодержащих сталей. Решением проблемы рентабельности переработки отечественных бедных окисленных никелевых руд является создание новой перспективной технологии их переработки. В качестве альтернативы существующей в России восстановительно-сульфидирующей шахтной плавке на штейн, возможно рассматривать гидро-, пирометаллургический способ получения сплавов системы Fe-Ni-Cr-Mn-Si.

Экспериментальным методом показано, что гидролитическим осаждением (гидроксидом натрия) при pH = 6.5 в осадок полностью извлекается Al_2O_3 , который после обжига при 700 °C образует порошок технически чистого глинозема. При обработке оставшегося раствора гидроксидом натрия с pH = 9.5 в осадок переходит более 99% оксидов никеля и кобальта, 92% MnO и 46% MgO. В результате селективного осаждения элементов окисленной никелевой руды гидроксидом натрия получен оксидный концентрат, который после обжига при 700 °C содержал, масс. %: 67 NiO; 3 CoO; 20 MnO; 9 MgO.

Для переработки никельсодержащего концентрата предложен пирометаллургический способ выплавки комплексных ферросплавов системы Fe-Ni-Cr-Mn-Si с использованием в качестве восстановителя передельного ферросиликохрома. Разработана схема гидро-, пирометаллургического способа переработки окисленных никелевых руд, включающая: дробление, кучное выщелачивание, гидролитическое осаждение с получением алюминиевого и никель-кобальтового концентратов, силикотермическую плавку с получением комплексных сплавов, содержащих, масс. %: 59 % Ni; 17 % Cr; 12 Fe; 6.5 Mn; 2.7 Si; 2.6 Co, пригодных для выплавки нержавеющей марок сталей.

Введение

Никель-, хром- и марганецсодержащие ферросплавы широко используются при выплавке специальных легированных сталей и сплавов, в частности, для производства нержавеющей марок сталей. Среди производителей металла лучшие позиции занимают предприятия, которые имеют свои рудную базу и производство необходимых для получения стали ферросплавов [1]. В себестоимости коррозионностойких марок сталей доля затрат на ферросплавы с хромом и никелем составляет основную часть.

Большая часть никеля России (~90%) находится в сульфидных медно-никелевых месторождениях Красноярского края и Мурманской области. Месторождения окисленных никелевых руд (ОНР) силикатного типа составляют более 9% всех разведанных запасов никеля. В РФ выявлено 84 месторождения ОНР с общими ресурсами 6.9 млн.т. никеля [2]. В современных условиях промышленно разрабатываются лишь три: Серовское, Орско-Халиловское и Буруктаьское.

В нашей стране для выплавки высококачественных никелевых сталей в основном используется электролитический никель, содержащий около 99% Ni, высокая цена которого не способствует развитию производства никельсодержащих сталей. В то же время в России ощущается дефицит относительно дешевых никелевых ферросплавов, содержащих от 10 до 50% Ni. При этом РФ располагает достаточными запасами бедных ОНР, пригодных для производства такого вида сплавов.

Сравнение отечественных ОНР с рудами, которые перерабатываются за рубежом, показывает, что в последних содержание никеля находится на уровне преимущественно 1.9-2.5% [3, 4], а российские руды беднее, они содержат в среднем 0.7-1.2% Ni.

В современных условиях отечественные месторождения ОНР эксплуатируются не на полную мощность и по технологически устаревшей и экологически опасной схеме переработки ОНР восстановительно-сульфидирующей шахтной плавкой на штейн, имеющей ряд существенных недостатков (использование дорогостоящего кокса, применение в качестве сульфидизаторов пирита, колчедана и гипса, выбросы серы с отходящими газами в атмосферу). Мировая практика переработки ОНР показывает, что, в мире промышленное применение получили четыре способа пирометаллургического производства ферроникеля: кричный процесс, шахтная, доменная плавка и электроплавка [5]. Преобладающее распространение имеет электроплавка с предварительным прокаливанием руды во вращающейся трубчатой печи, осуществляемая по способу, разработанному норвежской компанией "Эллем": она не требует окускования руды, пригодна для руд с различным содержанием тугоплавких шлакообразующих компонентов, имеет хорошие экологические показатели. Плавка характеризуется высоким извлечением никеля и кобальта и получением шлаков, содержащих минимальное количество этих металлов, что позволяет использовать шлаки в качестве строительных материалов и осуществлять почти безотходную технологию переработки ОНР [6]. Вместе с тем из бедных никелевых руд с повышенным содержанием железа (к которым относится большинство отечественных руд) возможно получение только бедного ферроникеля (менее 7% Ni), из-за аварийного вспенивания шлака.

В последние десятилетия широкое распространение в мире получили аммиачно-карбонатная схема переработки руды (Nicaro, Moa Bay), включающая восстановительный обжиг руды с последующим выщелачиванием аммиачно-карбонатным раствором и восстановлением никеля сероводородом, а также автоклавная схема (Murrin Murrin, Cawse), предполагающая выщелачивание руды серной кислотой с получением растворов и последующим осаждением никеля и кобальта из них [7-9].

Решением проблемы рентабельности переработки отечественных бедных окисленных никелевых руд в современных условиях является создание новых перспективных технологий их переработки. Альтернативой до сих пор существующей в России восстановительно-сульфидирующей шахтной плавке на штейн, возможно рассматривать гидро-, пирометаллургический способ получения сплавов системы Fe-Ni-Cr-Mn-Si.

Результаты и их обсуждение

Для исследований выбраны образцы железомagneзильной окисленной никелевой руды Серовского месторождения. Усредненный химический состав исходной руды представлен в табл. 1.

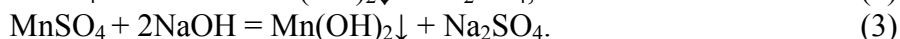
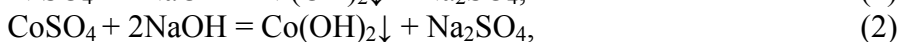
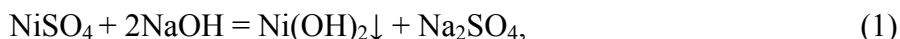
Табл. 1. Химический состав окисленной никелевой руды Серовского месторождения, % масс.

Ni	Co	Mg	Cu	Al	Si	Fe _{общ}	Mn	S
1.19	0.039	18.9	0.012	3.05	17.39	14.83	0.57	0.13

Из множества известных в промышленности способов переработки окисленных никелевых руд одним из наиболее экологичных и перспективных способов по нашему мнению является кучное выщелачивание. Имитацией процесса кучного выщелачивания является лабораторное перколяционное выщелачивание. Сущность метода состоит в обработке ОНР водными растворами H₂SO₄, что позволяет извлечь из куска руды ценные компоненты (прежде всего никель и кобальт), оставив в осадке пустую породу.

Исследования по перколяционному выщелачиванию ОНР Серовского месторождения описаны в работе [2]. В процессе кучного выщелачивания образцов ОНР были получены никельсодержащие производные растворы содержащие, г/дм³: 1-2 Ni, 0.04-0.06 Co, 1.5-1.8 Al, 0.6-1.9 Mn, 8.9-19.9 Mg, 0.02-0.60 Fe. Данные растворы помимо никеля, кобальта содержат также значительное количество марганца, магния и алюминия. После обработки растворов NaOH получали осадки, которые после обжига представляли собой технически чистый порошок Al₂O₃. В данной работе более глубоко изучен этап гидролитического осаждения никеля, кобальта и марганца из растворов оставшихся после выделения алюминия, который является наиболее значимой стадией комплексного гидрометаллургического передела ОНР.

Для селективного извлечения никеля, кобальта и марганца из производных растворов было опробовано осаждение гидроксидом натрия. Осаждение происходит за счет образования устойчивых соединений никеля, кобальта и марганца согласно реакциям:



Опыты по осаждению проводили при комнатной температуре в одну стадию, подавая на осаждение гидроксид натрия. В результате образовывался зеленоватый осадок, который затем отстаивался в течение нескольких часов. На рис. 1 приведена зависимость извлечения никеля и кобальта от уровня кислотности (pH).

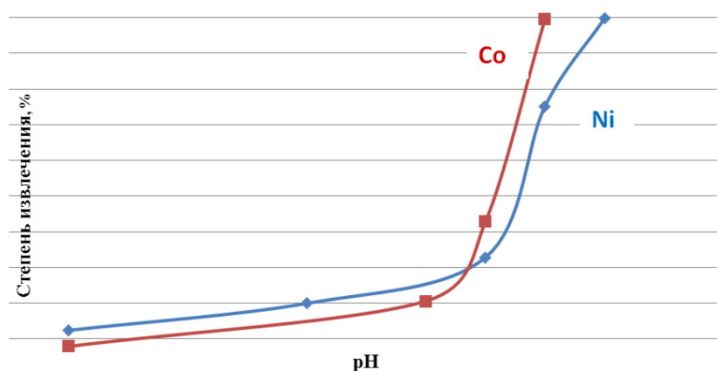


Рис. 1. Зависимость степени извлечения никеля и кобальта от pH

Табл. 2. Зависимость содержания элементов в растворе от pH в ходе осаждения

pH	V, мл	Содержание элементов, г/л					
		Al	Fe	Co	Ni	Mn	Mg
3.5	500	1.43	0.0021	0.063	2.01	1.85	19.94
4	502	1.43	0.0018	0.062	1.83	1.69	15.98
4.5	482	0.85	0.0009	0.059	1.76	1.68	13.94
5	510	0.069	0.0002	0.058	1.63	1.67	13.3
5.5	481	0.0056	1*10 ⁻⁴	0.052	1.57	1.66	13.1
6	451	2.2*10 ⁻³	1*10 ⁻⁴	0.051	1.45	1.31	12.96
6.5	420	1.7*10 ⁻³	1*10 ⁻⁴	0.051	1.44	1.24	12.58
7	391	-	1*10 ⁻⁴	0.043	1.41	1.18	11.74
7.5	361	-	1*10 ⁻⁴	0.043	1.39	1.13	11.46
8	332	-	1*10 ⁻⁴	0.036	1.35	1	11.43
8.5	330	-	1*10 ⁻⁴	0.014	0.5	0.84	10.77
9	313	-	-	1*10 ⁻⁴	4.5*10 ⁻³	0.49	10.44
9.5	291	-	-	-	4.5*10 ⁻³	0.11	8.49
10	278	-	-	-	2.1*10 ⁻³	0.039	6.34
10.5	339	-	-	-	1*10 ⁻⁴	1*10 ⁻⁴	0.92
Общее извлечение, %		100	100	100	99.17	99.93	96.06

Рациональные значения по степени извлечения никеля (98%) и кобальта (100%) в осадок достигается при pH = 9.5. Наряду с никелем и кобальтом при таком уровне pH в концентрат извлекаются также около 92% Mn и 46% Mg (табл. 2, 3; рис. 2).

Табл. 3. Зависимость степени извлечения элементов в осадок от pH в ходе осаждения

pH	Степень извлечения, %					
	Al	Fe	Co	Ni	Mn	Mg
4	6.73	18.2	-	-	-	-
4.5	40.29	42.38	-	-	-	-
5	47.56	30.25	6.54	2.38	5.20	2.18
5.5	4.73	4.9	0.27	-	-	-
6	0.22	-	-	-	-	-
6.5	0.037	-	-	-	-	-
7	-	-	22.25	-	-	-
7.5	-	-	32.70	-	-	8.46
8	-	-	21.25	0.60	8.80	2.51
8.5	-	4.27	16.35	50.61	14.09	5.02
9	-	-	0.58	29.50	30.81	2.18
9.5	-	-	0.06	16.08	33.45	25.69
10	-	-	-	-	6.25	14.21
10.5	-	-	-	-	1.33	35.81
Общее извлечение	100	100	100	99.17	99.93	96.06

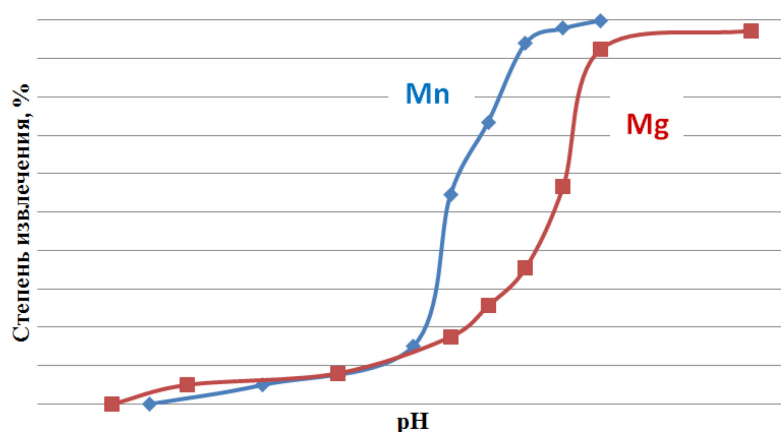


Рис. 2. Зависимость степени извлечения марганца и магния от pH

По результатам химических анализов маточных растворов и осадков можно заключить, что алюминий и железо осаждаются при pH менее 6.5, а марганец и магний осаждаются совместно с никелем и кобальтом при более высоких значениях pH (до 9.5) (табл. 3). После обжига полученного никель-, кобальт-, марганецсодержащего осадка образуется концентрат с содержанием, масс. %: 67 NiO; 3 CoO; 20 MnO; 9 MgO.

Для переработки полученного никельсодержащего концентрата разработан пирометаллургический способ выплавки комплексных ферросплавов. Предлагается применять силикотермический процесс восстановления никеля, кобальта и марганца. В качестве восстановителя использовали кремний передельного ферросиликохрома марки ФХС48 (ГОСТ 11861-91), содержащего, масс. %: 48 % Si; 30 % Cr и 21 % Fe. Ферросиликохром задавали в количестве 50% от массы никелевого концентрата, из расчета содержания кремния на полное восстановление никеля, кобальта и марганца с учетом угара и поддержания в конечном ферросплаве остаточного кремния на уровне 2-4%.

В связи с тем, что при силикотермическом процессе образуются кислые шлаки (с повышенным содержанием SiO₂), которые, как известно [10-12], существенно снижают степень восстановления ведущих элементов, было предложено в качестве флюсующего материала использовать свежееобожженную известь, с содержанием CaO = 90-95%. Известь задавали с расчетом поддержания основности шлака на уровне 1.9.

Кратность шлак/металл составила 1.22. Температура процесса составляла 1600 °С. Состав шлакового расплава, масс. %: 60 CaO; 31 SiO₂; 7 MgO; 2 MnO.

Состав комплексного сплава, масс. %: 59.0 % Ni; 16.8 % Cr; 12.4 Fe; 6.5 Mn; 2.7 Si; 2.6 Co. Степень извлечения компонентов концентрата в сплав составляет, %: >99 Ni; >99 Co;

ГИДРО-, ПИРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Fe-Ni-Cr-Mn-Si ____ 111-117 ~85% Mn. Полученный комплексный ферросплав может быть использован для получения коррозионностойких марок сталей. В результате выполненной НИР разработан гидро-, пирометаллургический способ переработки окисленных никелевых руд с получением комплексных ферросплавов системы Fe-Ni-Cr-Mn-Si, технологическая схема которого представлена на рис. 3.

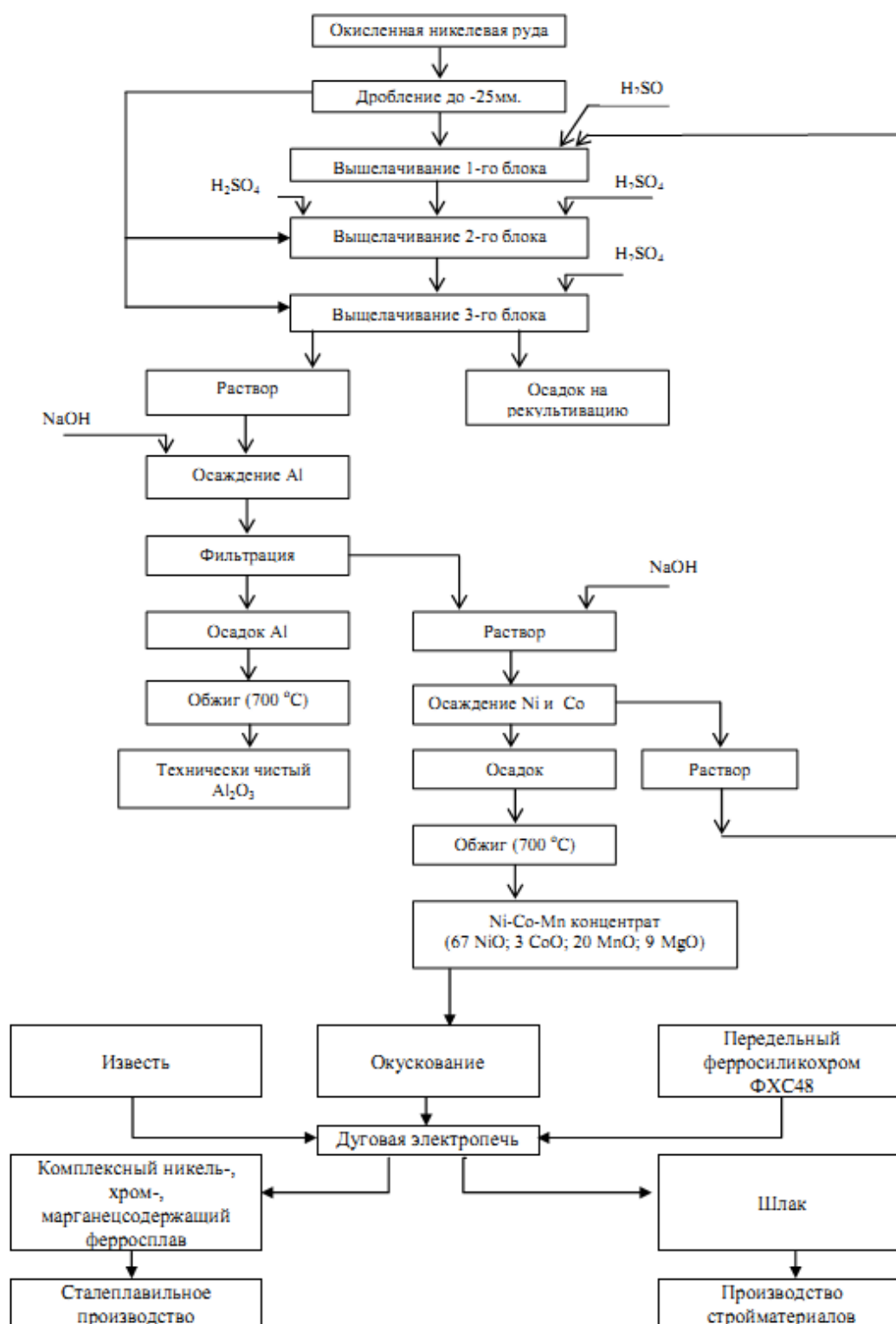


Рис. 3. Технологическая схема гидро-, пирометаллургического способа переработки окисленных никелевых руд

Заключение

Разработана технологическая схема гидро-, пирометаллургического способа переработки бедных окисленных никелевых руд с получением в качестве товарной продукции никелевых

Полная исследовательская публикация _____ Халезов Б.Д., Заякин О.В., Гаврилов А.С. и Жучков В.И. ферросплавов с содержанием, масс. %: 59 % Ni; 17 % Cr; 12 Fe; 6.5 Mn; 2.7 Si; 2.6 Co и технически чистого порошка Al_2O_3 .

Выводы

1. Решением проблемы рентабельности переработки отечественных бедных окисленных никелевых руд в современных условиях является создание новой перспективной технологии их переработки. В качестве альтернативы существующей в России восстановительно-сульфидирующей шахтной плавке на штейн, возможно рассматривать гидро-, пирометаллургический способ получения сплавов системы Fe-Ni-Cr-Mn-Si.
2. Методом гидролитического осаждения (гидроксидом натрия) выявлено, что при $pH=6,5$ в осадок полностью извлекается Al_2O_3 , а при обработке оставшегося раствора гидроксидом натрия с $pH = 9.5$ в осадок переходит более 99% оксидов никеля и кобальта, 92% MnO и 46% MgO.
3. В результате селективного осаждения элементов окисленной никелевой руды гидроксидом натрия получен оксидный концентрат, который после обжига при $700\text{ }^{\circ}C$ содержал, масс. %: 67 NiO; 3 CoO; 20 MnO; 9 MgO.
4. Для переработки никельсодержащего концентрата предложен пирометаллургический способ выплавки комплексных ферросплавов системы Fe-Ni-Cr-Mn-Si с использованием в качестве восстановителя передельного ферросиликохрома.
5. Разработана схема гидро-, пирометаллургического способа переработки окисленных никелевых руд, включающая: дробление, кучное выщелачивание, гидролитическое осаждение с получением алюминиевого и никель-кобальтового концентратов, силикотермическую плавку с получением сплавов, содержащих, масс. %: 59 % Ni; 17 % Cr; 12 Fe; 6.5 Mn; 2.7 Si; 2.6 Co.

Благодарности

Работа выполнена в рамках исполнения государственного задания № госрегистрации 0396-2015-0084 и при поддержке Проекта № 15-6-3-31 Комплексной программы УрО РАН.

Литература

- [1] Заякин О.В., Жучков В.И., Салина В.А., Бабенко А.А. Получение никель- и хромсодержащих ферросплавов из отечественного сырья. Сб. тр. XIV Международного Конгресса сталеплавателей и производителей металла. Москва: АО «Металлургический завод «Электросталь». **2016**. С.290-292.
- [2] Гаврилов А.С., Халезов Б.Д., Радусhev А.В., Петрова С.А., Ваулина В.Н. и Харитоновa А.В. Перколяционное выщелачивание окисленных никелевых руд. *Бутлеровские сообщения*. **2017**. Т.49. №2. С.102-109. ROI: jbc-01/17-49-2-102; A.S. Gavrillov, B.D. Khalezov, A.V. Radushev, S.A. Petrova, V.N. Vaulina, and A.V. Kharitonova. Percolation leaching of oxidized nickel ores. *Butlerov Communications*. **2017**. Vol.49. No.2. P.102-109. ROI: jbc-02/17-49-2-102
- [3] Машенко В.Н., Книсс В.А., Кобелев В.А., Авдеев А.С. Подготовка окисленных никелевых руд к плавке. Екатеринбург: УрО РАН. **2005**. 321с.
- [4] Козлова В.В. Минеральные ресурсы зарубежных стран: Никель. М.: ВНИИ. **1994**. 192с.
- [5] Генералов В.А., Резник И.Д., Харлакова Т.А. Методы получения ферроникеля из окисленных никелевых руд (ч. I). *Цветные металлы*. **1995**. №5. С.13-17.
- [6] Резник И.Д., Ермаков Г.П., Шнеерсон Я.М. Никель: в 3т. Окисленные никелевые руды. Характеристика руд. Пирометаллургия и гидрометаллургия окисленных никелевых руд. М: ООО «Наука и технологии». **2004**. Т.2. 468с.
- [7] F. Ntuli, A.E. Lewis. Kinetic modeling of nickel powder precipitation by high-pressure hydrogen reduction. *Chemical Engineering Science*. **2009**. Vol.64. P.2202-2215.
- [8] K. Wang, J. Li, R.G. McDonald, R.E. Browner. The effect of iron precipitation upon nickel losses from synthetic atmospheric nickel laterite leach solutions: Statistical analysis and modelling. *Hydrometallurgy*. **2011**. Vol.109. P.140-152.

- [9] O. Coto, F. Galizia, I. Hernandez, J. Marrero, E. Donati. Cobalt and nickel recoveries from tailings by organic and inorganic bio-acids. *Hydrometallurgy*. **2008**. Vol.94. P.18-22.
- [10] Гасик М.И., Лякишев Н.П. Теория и технология электрометаллургии ферросплавов. М.: СП Интермет Инжиниринг. **1999**. 764с.
- [11] Фадеев В.И., Островский Я.И., Церникель А.А. и др. Ресурсосберегающая технология производства низкоуглеродистого феррохрома с получением стабилизированных шлаков. Сб. докладов: Современные ресурсосберегающие технологии. Одесса: ОНУ им. И.И. Мечникова. **2012**. С.131-134.
- [12] Жучков В.И., Смирнов Л.А., Зайко В.П., Воронов Ю.И. Технология марганцевых ферросплавов. Ч. 2. Низкоуглеродистый ферромарганец. Екатеринбург: Изд. УрО РАН. **2007**. 442с.

In the English version of this article, the Reference Object Identifier – ROI: jbc-02/17-52-10-111

Hydro-, pyrometallurgical method of obtaining alloys system Fe-Ni-Cr-Mn-Si

© Boris D. Khalezov, Oleg V. Zayakin,^{*,+} Alexey S. Gavrilov, and Vladimir I. Zhuchkov

Institute of Metallurgy of Ural Division of Russian Academy of Science. Amundsen St., 101. Ekaterinburg, 620016. Sverdlovsk Region. Russia. Phone: +7 (343) 23-29-139. E-mail: zferro@mail.ru

^{*}Supervising author; ⁺Corresponding author

Keywords: hydrometallurgy, sodium hydroxide, precipitation, pyrometallurgy, nickel, chromium, manganese, ferroalloy.

Abstract

The paper presents an analytical review of methods for processing oxidized nickel ores (ONO). It is shown that in modern conditions, domestic deposits of the ONO are not exploited at full capacity and by a technologically obsolete and environmentally dangerous scheme of processing of ONO by reduction-sulphiding mine melting for matte. In our country, electrolytic nickel containing about 99% Ni is mainly used for the smelting of high-quality nickel steels, the high price of which does not contribute to the development of production of nickel-containing steels. The decision of the problem of profitability of processing of domestic poor oxidized nickel ores is the creation of a new promising technology for their processing. As an alternative to the existing restorative-sulphiding mine smelting on matte in Russia, it is possible to consider a hydro-, pyrometallurgical method for obtaining alloys of the Fe-Ni-Cr-Mn-Si system.

Experimental method showed that by hydrolytic precipitation (sodium hydroxide) at pH = 6.5, Al₂O₃ is completely recovered in the precipitate, which after calcination at 700 °C forms a powder of commercially pure alumina. When the remaining solution is treated with sodium hydroxide at pH 9.5, more than 99% of nickel and cobalt oxides, 92% of MnO and 46% of MgO are precipitated. As a result of selective deposition of oxidized nickel ore elements with sodium hydroxide, an oxide concentrate was obtained, which after roasting at 700 °C contained, by mass. %: 67 NiO; 3 CoO; 20 MnO; 9 MgO.

For the processing of nickel-containing concentrate, a pyrometallurgical method for melting complex ferroalloys of the Fe-Ni-Cr-Mn-Si system is proposed, using ferrous selenium chromium as the reducing agent. A scheme of a hydro-, pyrometallurgical method for the processing of oxidized nickel ores has been developed, including: crushing, heap leaching, hydrolytic precipitation to produce aluminum and nickel-cobalt concentrates, silicothermic smelting to obtain complex alloys containing. %: 59% Ni; 17% Cr; 12 Fe; 6.5 Mn; 2.7 Si; 2.6 Co, suitable for melting stainless steels.