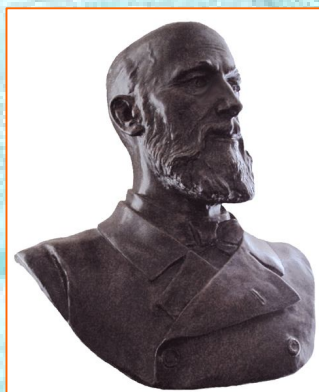
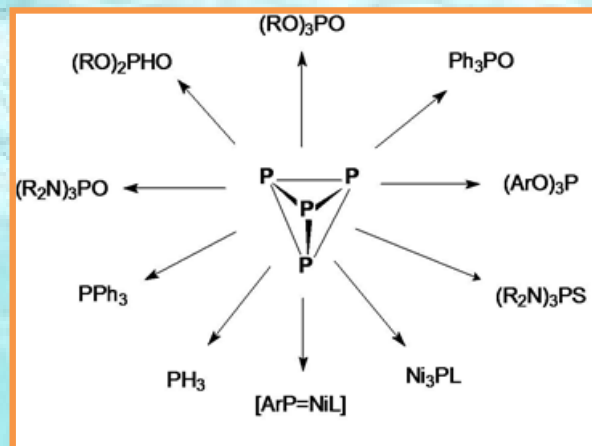


Бутлеровские сообщения

№5, том 58. 2019



ISSN 2074-0212



ISSN 2074-0948

International Edition in English:
Butlerov Communications



*Юридическим учредителем журнала “Бутлеровские сообщения” является
ООО “Инновационно-издательский дом “Бутлеровское наследие”*

Журнал является официальным печатным органом Научного фонда им. А.М. Бутлерова (НФБ), которому также делегировано право юридически представлять интересы журнала.

Организационно в журнале существует институт соучредительства, в рамках которого с соучредителем подписывается Договор или Соглашение о научно-техническом, инновационном и научном издательском сотрудничестве.

В 2019 году соучредителями журнала являются:

1. Бурятский государственный университет,
2. Всероссийский научно-исследовательский и технологический институт биологической промышленности,
3. Ивановский государственный университет,
4. Институт химии нефти СО РАН,
5. Кемеровский государственный университет,
6. ООО "Инновационно-издательский дом "Бутлеровское наследие",
7. Общественная организация Республиканское химическое общество им. Д.И. Менделеева Татарстана,
8. Пермская государственная фармацевтическая академия,
9. Пермский национальный исследовательский политехнический университет,
10. Российский государственный университет нефти и газа им. И.М. Губкина,
11. Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
12. Самарский государственный технический университет,
13. Самарский государственный университет,
14. Санкт-Петербургская государственная химико-фармацевтическая академия,
15. Саратовский государственный университет,
16. Национальный исследовательский Томский политехнический университет
17. Тульский государственный педагогический университет им. Л.Н. Толстого
18. Тульский государственный университет,
19. Федеральное казенное предприятие “НИИ химических продуктов” (г. Казань),
20. Челябинский государственный университет,
21. Отдел информатизации Центра новых информационных технологий Казанского национального исследовательского технологического университета.

Главные редакторы: Миронов Владимир Фёдорович и Самуилов Яков Дмитриевич

Исполнительный редактор: Курдюков Александр Иванович

Адрес редакции:

Ул. Бондаренко, 33-44. г. Казань, 420066. Республика Татарстан. Россия.

Контактная информация:

Сот. тел.: 8 917 891 2622

Электронная почта: butlerov@mail.ru или journal.bc@gmail.ru

Интернет: <http://butlerov.com/>

Свободная цена.

Тираж – менее 1100 шт.

Тираж отпечатан 31 мая 2019 г.

Моделирование совместной переработки пирротинового концентрата и окисленной никелевой руды

© Ключников⁺ Александр Михайлович и Селиванов*Евгений Николаевич

Лаборатория пирометаллургии цветных металлов. Институт металлургии УрО РАН.

ул. Амундсена, 101. г. Екатеринбург, 620016. Россия. Тел.: (343) 382-21-18. E-mail: amk8@mail.ru

*Ведущий направление; ⁺Поддерживающий переписку

Ключевые слова: руда, концентрат, никель, медь, кобальт, обжиг, плавка, штейн, шлак, извлечение.

Аннотация

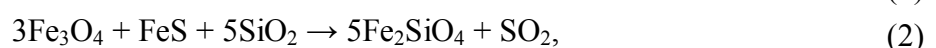
В работе рассмотрены вопросы повышения эффективности переработки пирротинных концентратов и магнезиально-силикатных никелевых руд. Предложена технология, базовыми переделами которой являются частичный окислительный обжиг концентрата и совместная сократительная плавка полученного огарка и никелевой руды на штейн. Обжиг позволяет извлечь 70-80% серы концентрата в богатые по SO₂ газы, снизить десульфуризацию при плавке и перевести в штейн никель, медь, кобальт и драгоценные металлы из обоих видов сырья. Реализация флюсующего потенциала никелевой руды полностью исключает использование флюсов при плавке и повышает удельную производительность металлургических агрегатов по сырью.

С целью обоснования технологии выполнено лабораторное моделирование её основных переделов. Теоретически обоснована и экспериментально подтверждена возможность выделения шлака и штейна при совместной безреагентной плавке (1400 °С) взятых в равных количествах продукта частичного окислительного обжига (800 °С, десульфуризация 71.7%) пирротинового концентрата, в состав которого входит (% масс.) 1.9 Ni, 0.2 Cu и 0.06 Co, и окисленной никелевой руды, содержащей (% масс.) 1.2 Ni и 0.06 Co. Модуль основности шлака (около 1) обеспечивает относительно низкие содержания в нём цветных металлов (% масс.): 0.24 Ni, 0.08 Co и 0.04 Cu. В штейн, содержащий (% масс.) 8.9 Ni, 0.22 Co, 0.5 Cu, 58.7 Fe, 25.0 S и 6.6 O, переходит 87.8% никеля, 48.0% кобальта и 73.3% меди, содержащихся в исходной смеси руды и огарка. Достигнуты высокие коэффициенты кратности обогащения штейна относительно шихты: 5.5 по никелю, 5.7 по кобальту и 4.5 по меди. Десульфуризация при плавке и степень металлизации штейна близки к нулю. Выделенный штейн пригоден для переработки известными способами.

Полученные результаты предполагается использовать при разработке технологий, направленных на возобновление переработки окисленных никелевых руд месторождений Уральского региона.

Введение

Актуальной задачей, стоящей перед современной металлургической промышленностью, является повышение комплексности использования минерального и техногенного сырья [1]. Одним из путей её решения является разработка новых технологий, основанных на принципе совместной пирометаллургической переработки сырья из месторождений различающихся геолого-промышленных типов, например сульфидных и окисленных руд цветных металлов. В рамках развития этого направления ранее показана возможность применения окисленных медных руд [2] и концентратов драгоценных металлов [3] в качестве кремнистого флюса при плавке сульфидных медных концентратов. Подтверждены [4-9] благоприятные перспективы применения медно-кобальтовых колчеданных руд в роли сульфидизатора при восстановительно-сульфидирующей плавке магнезиально-силикатных никелевых руд. С учётом того, что распределение цветных металлов (Me – Ni, Co, Cu) между штейном и шлаком определяется равновесием протекающих в расплаве обменных и окислительно-восстановительных реакций [10]:



МОДЕЛИРОВАНИЕ СОВМЕСТНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ПИРРОТИНОВОГО КОНЦЕНТРАТА И ОКИСЛЕННОЙ... 110-117
 варьированием пропорций сульфидной и оксидной составляющих можно регулировать количество и качество продуктов плавки, а также свести к минимуму выделение серы в газовую фазу. При этом предварительный частичный окислительный обжиг (с извлечением основной части серы в богатые по SO₂ газы) сульфидной руды позволит увеличить объёмы её переработки, а перевод последующего пирометаллургического передела в режим сократительной (в нейтральной атмосфере) плавки создаст благоприятные условия для концентрирования в сульфидно-металлической фазе, помимо никеля, меди и драгоценных металлов, также и кобальта. Следует отметить, что оксидная руда в этом случае не только привносит в шихту дополнительные количества ценных металлов, но и реализует свой флюсующий потенциал, способный, в определённых случаях, полностью исключить добавку других флюсов.

Аналогичный подход применим для переработки пирротиновых концентратов, выделяемых при обогащении сульфидных медно-никелевых руд. Невысокие содержания ценных компонентов (никеля, кобальта, меди, драгоценных металлов) и сложный минеральный состав существенно снижают рентабельность их переработки известными способами [11-13]. Повысить показатели позволит совместная плавка продукта частичного окислительного обжига указанных концентратов с магнезиально-силикатными никелевыми рудами.

Цель работы – оценка технологических показателей совместной пирометаллургической переработки пирротиновых концентратов и окисленных никелевых руд.

Экспериментальная часть

Для моделирования процесса окислительного обжига пирротиновый концентрат измельчали до крупности менее 0.1 мм, помещали в фарфоровую чашку и выдерживали в муфельной печи при 800 °С в течение 35 минут, периодически перемешивая.

Моделирование переплава смеси обожжённого концентрата и окисленной никелевой руды вели в электропечи сопротивления с углеграфитовым нагревателем. Компоненты шихты смешивали и помещали в графитовый тигель, который устанавливали в печь, разогретую до 1400 °С. После расплавления шихты и выдержки в течение 20 минут тигель с продуктами плавки извлекали из печи и охлаждали.

Химический состав продуктов обжига и плавки определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа с использованием волнодисперсионного спектрометра *S4 Explorer*. Фазовый состав образцов оценивали методом рентгенофазового анализа (Cu K_α-излучение) на дифрактометре *Shimadzu XRD 7000C* с идентификацией фаз по базе данных *ICDD 2013*.

Модуль основности шлака (*B*) рассчитывали по выражению:

$$B = (C_{CaO}^{шл} + C_{MgO}^{шл} + C_{FeO}^{шл}) / (C_{SiO_2}^{шл} + C_{Al_2O_3}^{шл}), \quad (3)$$

где $C_{CaO}^{шл}$, $C_{MgO}^{шл}$, $C_{FeO}^{шл}$, $C_{SiO_2}^{шл}$, $C_{Al_2O_3}^{шл}$ – содержания в шлаке CaO, MgO, FeO, SiO₂ и Al₂O₃ соответственно, % масс.

Расчёт степени металлизации штейна (α , %) вели по формуле:

$$\alpha = 100(C_{Fe}^{мет} + C_{Cu}^{мет} + C_{Ni}^{мет} + C_{Co}^{мет}) / (C_{Fe}^{шм} + C_{Cu}^{шм} + C_{Ni}^{шм} + C_{Co}^{шм}), \quad (4)$$

где $C_{Fe}^{шм}$, $C_{Cu}^{шм}$, $C_{Ni}^{шм}$, $C_{Co}^{шм}$ – содержания в штейне Fe, Cu, Ni и Co общие, $C_{Fe}^{мет}$, $C_{Cu}^{мет}$, $C_{Ni}^{мет}$, $C_{Co}^{мет}$ – в виде металла, % масс.

Кратность обогащения штейна (ξ_{Me}) определяли как соотношение содержаний целевого металла в штейне ($C_{Me}^{шм}$, % масс.) и в шихте ($C_{Me}^{шх}$, % масс.):

$$\xi_{Me} = C_{Me}^{шм} / C_{Me}^{шх}. \quad (5)$$

Степень десульфуризации (D_S , %) при обжиге (плавке) оценивали по уравнению:

$$D_S = 100(m^{шх} C_S^{шх} - \sum_j m_j^{np} C_{Sj}^{np}) / m^{шх} C_S^{шх}, \quad (6)$$

где $m^{шх}$ и m_j^{np} – массы исходной шихты обжига (плавки) и полученных конденсированных продуктов, кг; $C_S^{шх}$ и C_{Sj}^{np} – содержания в них S, % масс.

Условную константу равновесия ($K_{Me/Fe}$) обменной реакции (1) рассчитывали по выражению [10]:

$$K_{\text{Me/Fe}} = C_{\text{Me}}^{\text{шл}} C_{\text{Fe}}^{\text{шл}} / (C_{\text{Fe}}^{\text{шл}} C_{\text{Me}}^{\text{шл}}), \quad (7)$$

где $C_{\text{Me}}^{\text{шл}}$ и $C_{\text{Fe}}^{\text{шл}}$ – содержания в шлаке цветных металлов (Me – Ni, Co, Cu) и Fe, % масс.

Предварительная оценка составов продуктов и показателей плавки проведена на основании расчётов, выполненных по стандартным методикам [14-16] с привлечением сведений из баз данных пакета прикладных программ *HSC Chemistry 6.12*. Соотношение окисленной никелевой руды и продукта окислительного обжига пирротинового концентрата при составлении шихты плавки варьировали в интервале 0.0-1.0 с шагом 0.2. При расчётах приняты следующие допущения: в процессе плавки часть FeS взаимодействует с высшими оксидами железа ($D_s = 14\%$) с образованием SO_2 ; компоненты шихты за вычетом летучих образуют сульфидно-оксидную эмульсию, расслаивающуюся на штейн и шлак; содержание в штейне серы – 25%; количество магнетита в штейне (6-7% масс.) зависит от суммарного содержания цветных металлов; сульфиды железа, никеля, меди и кобальта, восстановленные до элементного состояния металлы и часть магнетита входят в состав штейна, остальные оксидные компоненты образуют шлак; извлечение в штейн никеля, кобальта и меди определяется [11] значениями $K_{\text{Me/Fe}}$ (1300 °C), зависящими от содержания в продукте указанных металлов.

В качестве объекта исследований взяты пирротиновый концентрат ПАО ГМК «Норильский никель» и окисленная никелевая руда Серовского месторождения. Химический состав пирротинового концентрата (% масс.): 1.6 Ni, 0.2 Cu, 0.054 Co, 49.1 Fe, 26.9 S, 4.8 SiO_2 , 1.0 MgO, 2.3 CaO, 1.6 Al_2O_3 и 12.4 прочих. Окисленная никелевая руда представлена следующими компонентами (% масс.): 1.2 Ni, 0.06 Co, 8.1 Fe, 52.6 SiO_2 , 13.6 MgO, 5.1 Al_2O_3 , 1.0 CaO и 18.3 прочих. Фазовый состав руды (% масс.): 11.7 $(\text{Mg,Ni,Co})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, 12.4 $(\text{Mg,Ni,Co})_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, 32.9 $\text{Mg}_{2.5}\text{Fe}_{2.5}\text{Al}(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_8$, 1.8 CaCO_3 и 41.2 SiO_2 . Рациональный состав руды (% масс.): 58.9 SiO_2 , 1.9 NiO, 0.09 CoO, 11.9 FeO, 1.1 CaO, 15.2 MgO, 5.7 Al_2O_3 , 0.9 CO_2 и 4.8 H_2O .

Результаты и их обсуждение

Согласно данным рентгенофазового анализа (рис. 1) основными фазами пирротинового концентрата являются: $\text{Fe}_{8.79}\text{Ni}_{0.118}\text{S}_{10}$ – никелистый пирротин, Fe_3S_4 – грейгит, Fe_3O_4 – магнетит и SiO_2 – α -кварц. По этим данным рассчитан рациональный состав концентрата (% масс.): 38.1 $\text{Fe}_{8.79}\text{Ni}_{0.118}\text{S}_{10}$, 23.7 Fe_3S_4 , 15.8 Fe_3O_4 , 4.8 SiO_2 , 3.9 FeNiS_2 , 2.3 CaO, 1.6 Al_2O_3 , 1.0 MgO, 0.5 CuFeS_2 , 0.08 CoS и 8.1 прочих.

Предполагалось, что конденсированный продукт (огарок) окислительного обжига (800°C) пирротинового концентрата будет содержать 8-10% масс. S. Результаты рентгенофлуоресцентного анализа огарка указывают на то, что выбранный режим ведения процесса позволяет достичь приемлемой десульфуризации ($D_s = 71.7\%$) при сохранении в нём целевых металлов и незначительном изменении элементного состава. Продукт содержит (% масс.): 1.9 Ni, 0.22 Cu, 0.064 Co, 58.0 Fe, 9.0 S, 5.7 SiO_2 , 1.2 MgO, 2.7 CaO, 1.9 Al_2O_3 , 17.6 O и 1.7 прочих.

Очевидно, что изменение вещественного состава при обжиге концентрата связано с возрастанием доли высших оксидов железа и сокращением – сульфидов. Рентгенофазовыми исследованиями (рис. 1) в огарке выявлена кристаллизующаяся в орторомбической системе полиморфная модификация Fe_2O_3 – люогуфенгит. Исчезновение рефлексов кварца можно пояснить [17] реакциями между SiO_2 и компонентами пустой породы с образованием сложных соединений, в частности $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ – диопсида. В ходе термического разрушения никелистого пирротина никель концентрируется в фазе моносulfида гексагональной сингонии NiS – краунингшиллита.

По результатам проведённых анализов рассчитан рациональный состав огарка (% масс.): 59.8 Fe_3O_4 , 21.5 FeS, 6.4 $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$, 2.9 NiS, 2.2 SiO_2 , 1.9 Al_2O_3 , 1.5 Fe_2O_3 , 1.1 CaO, 0.3 Cu_2S , 0.1 CoS и 2.3 прочих.

Полученный продукт пригоден [6] для использования в качестве сульфидизатора при плавке окисленных никелевых руд. Однако показатели плавки будут определяться температурой процесса и соотношением компонентов шихты, влияющими, во-первых на расслаиваемость расплавленной сульфидно-оксидной эмульсии, во-вторых на состав и свойства шлака и, соответственно, потери с ним цветных металлов. В связи с этим для сокращения объёма экспериментальной работы проведена предварительная теоретическая оценка возможности расслаивания расплавленных смесей, а также составов и температур плавления предполагаемых продуктов плавки.

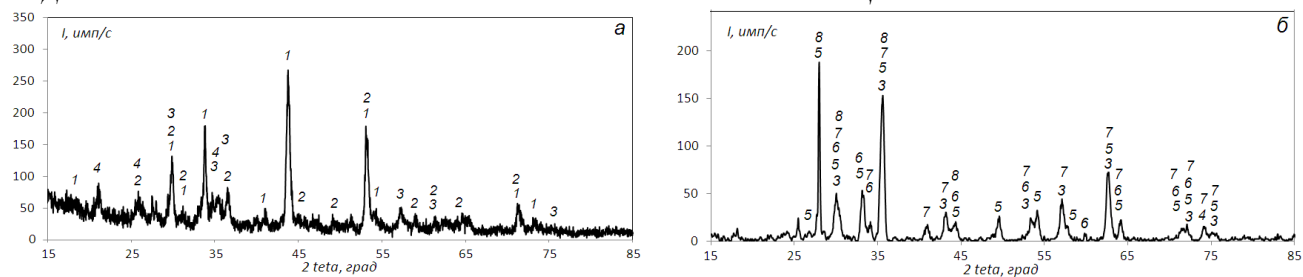


Рис. 1. Дифрактограммы пирротинового концентрата (а) и продукта его окислительного обжига (б):
 1 – никелистый пирротин, 2 –грейгит, 3 – магнетит, 4 – α -кварц, 5 –люогуфенгит,
 6 – краунингшилдит, 7 –пирротин, 8 – диопсид

На первом этапе расчётов определены составы многокомпонентных сульфидно-оксидных систем, образующихся при расплавлении рудных смесей. Их приведение к тройной системе FeS–FeO–SiO₂ (табл. 1) позволяет констатировать, что введение в шихту окисленной никелевой руды увеличивает массовую долю SiO₂ с 7.1 до 42.7%. Анализ соответствующей диаграммы состояния (рис. 2) указывает на то, что при малых добавках руды (0.0-0.2 от массы огарка) фигуративные точки составов находятся в области существования гомогенного окисульфидного расплава. Повышение доли никелевой руды сверх 0.4 от огарка обеспечивает переход системы в область расслаивания на сульфидную и оксидную фазы [18]. Полученные данные свидетельствуют о том, что необходимым условием выделения штейна в ходе плавки огарка пирротинового концентрата является добавка кварцевого флюса, функцию которого способна выполнять окисленная никелевая руда.

Табл. 1. Расчётные составы расплавленных смесей никелевой руды и огарка пирротинового концентрата, приведённые к системе FeS–FeO–SiO₂

Массовое соотношение руды и огарка	Состав расплава, % масс.		
	FeS	FeO	SiO ₂
0.0	23.6	69.3	7.1
0.2	19.8	61.8	18.4
0.4	17.0	56.1	26.9
0.6	14.9	51.8	33.3
0.8	13.1	48.4	38.5
1.0	11.7	45.6	42.7

Второй этап расчётов связан с определением оптимального состава шихты совместной плавки окисленной никелевой руды и огарка пирротинового концентрата в диапазоне их массовых соотношений 0.4-1.0. Критерием оптимальности служили показатели извлечения целевых металлов в штейн и кратность обогащения штейна по этим металлам относительно шихты.

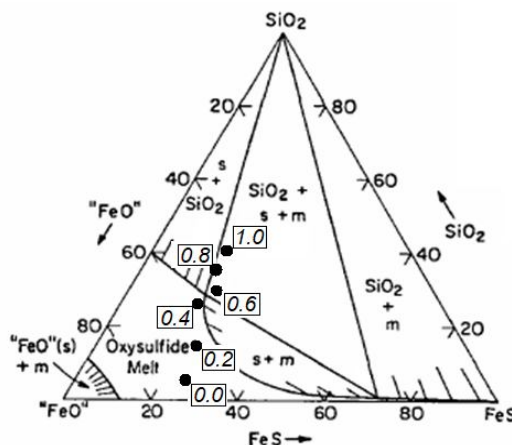


Рис. 2. Расчётные составы расплавленных смесей с указанием массовых соотношений никелевой руды и огарка пирротинового концентрата на изотермическом (1300 °C) разрезе диаграммы состояния системы FeS–FeO–SiO₂ [18]

Согласно полученным результатам (табл. 2-4) составы всех шлаков отвечают характеристикам аналогичных промышленных продуктов [19]. Повышение соотношения окисленной никелевой руды и огарка в шихте от 0.4 до 1.0 ведёт к увеличению количества шлака (от 73 до 80% от массы шихты). Одновременно снижаются условные константы равновесия обменных реакций, а также модуль основности шлака, достигающий минимального значения ($B = 1.2$) при соотношении исходных компонентов, равном 1.0. Этому сопутствует [10-12] обеднение шлаков по никелю и меди (до 0.24 и 0.04% масс.соответственно). Содержание кобальта ввиду незначительных колебаний $K_{Co/Fe}$ составляет 0.044% масс. Приведение составов шлаков к тройной системе FeO–(MgO+CaO)–SiO₂ (табл. 4) позволяет с использованием анализа диаграмм плавкости FeO–MgO–SiO₂ и FeO–CaO–SiO₂ [11, 20] оценить температуру ликвидуса. Установлено, что при всех составах исходной шихты кристаллизация оксидных расплавов начинается в области температур 1300-1500 °C.

Табл. 2. Прогнозируемые показатели шлаков совместной плавки огарка пирротинового концентрата и окисленной никелевой руды

Массовое соотношение руды и огарка	Кол-во шлака, % от шихты	Содержание (β, % масс.) и извлечение из шихты (ε, %)												
		Ni		Co		Cu		Fe	SiO ₂	MgO	CaO	Al ₂ O ₃	S	
		β	ε	β	ε	β	ε	β	β	β	β	β	β	B
0.4	73.2	0.28	12.2	0.044	48.3	0.05	24.3	42.3	28.6	7.1	3.1	4.1	0.1	2.0
0.6	75.8	0.27	12.5	0.044	49.6	0.05	25.1	37.4	33.8	8.5	2.8	4.4	0.1	1.6
0.8	77.9	0.25	12.4	0.044	51.0	0.04	25.9	33.8	37.6	9.6	2.6	4.6	0.1	1.3
1.0	79.6	0.24	12.2	0.044	52.0	0.04	26.7	31.3	40.6	10.3	2.4	4.8	0.1	1.2

Что касается прогнозируемых составов штейнов (табл. 3), то с ростом соотношения руды и огарка от 0.4 до 1.0 следует ожидать уменьшения их количества (от 22 до 15% от массы шихты), обогащения по никелю (от 6.9 до 8.9% масс.) и кобальту (от 0.158 до 0.216% масс.). Содержание меди при этом остаётся неизменным и составляет около 0.5% масс. Несмотря на снижение значений $K_{Ni/Fe}$, $K_{Co/Fe}$ и $K_{Cu/Fe}$ извлечение никеля в сульфидно-металлическую фазу остаётся неизменным (87.5-87.8%), а кобальта и меди даже несколько снижается (в диапазонах 51.7-48.0 и 75.7-73.3% соответственно). Такое несоответствие связано с совместным действием ряда факторов: роста содержаний никеля и кобальта, снижения доли меди в шихте, уменьшения суммарного содержания цветных металлов в штейне и повышения степени его металлизации (от 6.5 до 7.0%), а также увеличения количества шлака. Кратность обогащения штейнов по всем целевым металлам возрастает: по никелю – от 4.1 до 5.8, по кобальту – от 2.4 до 3.2, по меди – от 3.5 до 4.9. Оценка температур плавления штейнов (табл. 4), проведённая по диаграмме состояния системы FeS–Ni₃S₂ [11], указала на их относительную тугоплавкость (1080-1100 °C).

Табл. 3. Прогнозируемые показатели штейнов совместной плавки огарка пирротинового концентрата и окисленной никелевой руды

Массовое соотношение руды и огарка	$K_{Ni/Fe}$	$K_{Co/Fe}$	$K_{Cu/Fe}$	Кол-во штейна, % от шихты	Содержание (β, % масс), извлечение из шихты (ε, %) и кратность обогащения (ξ) относительно шихты										α, %		
					Ni		Co		Cu		Fe	S	O				
					β	ε	ξ	β	ε	ξ	β	ε	ξ	β		β	β
0.4	0.059	0.396	0.136	21.7	6.9	87.8	4.1	0.158	51.7	2.4	0.6	75.7	3.5	60.6	25.0	6.8	6.5
0.6	0.056	0.394	0.134	18.9	7.5	87.5	4.6	0.178	50.4	2.7	0.5	74.9	4.0	60.0	25.0	6.8	6.7
0.8	0.053	0.392	0.132	16.8	8.2	87.6	5.2	0.197	49.0	2.9	0.5	74.1	4.4	59.4	25.0	6.7	6.8
1.0	0.050	0.390	0.130	15.1	8.9	87.8	5.8	0.216	48.0	3.2	0.5	73.3	4.9	58.7	25.0	6.6	7.0

Таким образом, предварительно определён оптимальный режим совместной плавки окисленной никелевой руды и продукта частичного окислительного обжига ($D_s = 71.7\%$) пирротинового концентрата: массовое соотношение указанных компонентов – 1.0; температура процесса – 1300-1500 °C. Предполагаемые показатели: количество штейна – 15% от массы шихты; содержание в штейне (% масс.): 8.9 Ni, 0.216 Co, 0.5 Cu, 58.7 Fe, 25.0 S и 6.6 O; извлечение в штейн из шихты: 87.8% никеля, 48.0% кобальта и 73.3% меди; кратность обогащения штейна по целевым металлам относительно шихты: 5.8 по никелю, 3.2 по кобальту и 4.9 по меди. Выделяемый шлак (79.6% от массы шихты) будет иметь следующий состав (% масс.): 0.24 Ni, 0.044 Co, 0.04 Cu, 31.3 Fe, 40.6 SiO₂, 10.3 MgO, 2.4 CaO, 4.8 Al₂O₃ и 0.1 S. Составы штейна и шлака

МОДЕЛИРОВАНИЕ СОВМЕСТНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ПИРРОТИНОВОГО КОНЦЕНТРАТА И ОКИСЛЕННОЙ... 110-117
согласуются с данными практики работы действующих предприятий, перерабатывающих сульфидное медно-никелевое сырьё [11, 19], что обеспечит эффективность последующих переделов.

Табл. 4. Прогнозируемые составы шлаков и штейнов совместной плавки огарка пирротинового концентрата и окисленной никелевой руды, приведённые к характерным системам

Массовое соотношение руды и огарка	Штейн в системе FeS–Ni ₃ S ₂			Шлак в системе FeO–(MgO+CaO)–SiO ₂			
	Содержание, % масс.			Содержание, % масс.			
	FeS	Ni ₃ S ₂	<i>t_н</i> *, °C	FeO	MgO+CaO	SiO ₂	<i>t_н</i> *, °C
0.4	86.7	13.3	1100	58.4	10.9	30.7	1300-1500
0.6	85.5	14.5	1090	51.6	12.1	36.3	1300-1500
0.8	84.0	16.0	1085	46.7	13.0	40.4	1300-1500
1.0	82.9	17.1	1080	42.9	13.6	43.5	1300-1500

* – температура начала кристаллизации.

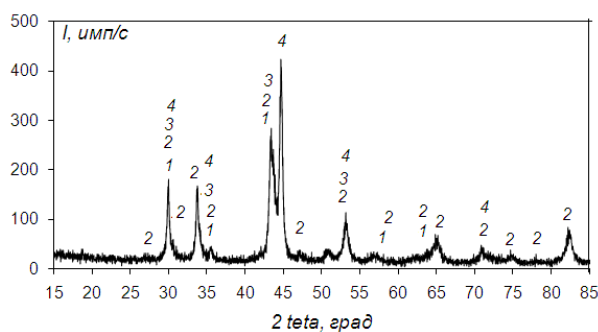


Рис. 3. Дифрактограмма штейна совместной плавки огарка и никелевой руды: 1 – магнетит, 2 – троилит, 3 – пирротин, 4 – миллерит

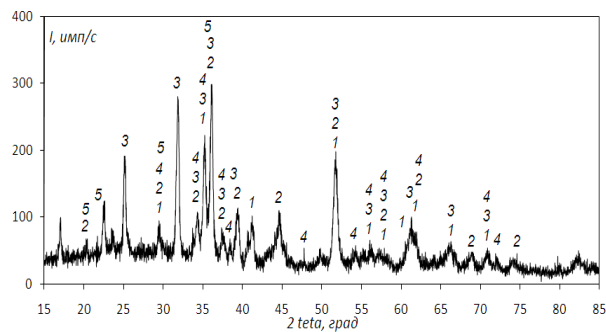


Рис. 4. Дифрактограмма шлака совместной плавки огарка и никелевой руды: 1 – авгит, 2 – пижонит, 3 – фаялит, 4 – гроссулярь, 5 – β-тридимит

Для подтверждения прогнозной оценки выполнено экспериментальное моделирование совместной плавки (1400°C) окисленной никелевой руды и продукта частичного окислительного обжига ($D_s = 71.7\%$) пирротинового концентрата, взятых в массовом соотношении 1.0. Бесфлюсовый переplав позволил сформировать штейн и шлак в количестве 13.9 и 72.1% от массы шихты соответственно. В штейн, содержащий (% масс.) 8.4 Ni, 0.39 Co, 0.5 Cu, 56.8 Fe, 25.6 S и 7.2 O, перешло 76.1% никеля, 79.9% кобальта и 62.8% меди. Получены следующие значения условных констант равновесия: $K_{Ni/Fe} = 0.049$, $K_{Co/Fe} = 0.371$, $K_{Cu/Fe} = 0.133$. Кратность обогащения штейна относительно шихты составила: 5.5 по никелю, 5.7 по кобальту и 4.5 по меди. Десульфуризация при плавке и степень металлизации штейна близки к нулю. По данным рентгенофазового анализа (рис. 3) основными фазами штейна являются: Fe₃O₄ – магнетит, FeS – троилит, Fe_{1-x}S – пирротин и NiS – миллерит. Полученный силикатный шлак содержал (% масс.): 0.24 Ni, 0.08 Co, 0.04 Cu, 32.3 Fe, 39.3 SiO₂, 8.3 MgO, 2.4 CaO, 5.0 Al₂O₃ и 2.4 S. Модуль основности шлака – 1.1. Рентгенофазовым анализом (рис. 4) в охлаждённых шлаках выявлены: Ca(Mg,Al,Fe)Si₂O₆ – авгит, (Fe,Mg,Ca)SiO₃ – пижонит, Fe₂SiO₄ – фаялит, (Ca,Mg)₃(Al,Fe)₂Si₃O₁₂ – гроссулярь и SiO₂ – β-тридимит.

Экспериментально установленные составы и количества продуктов, показатели извлечения в штейн целевых металлов и кратности обогащения штейна, величины условных констант равновесия обменных реакций и модуля основности шлака хорошо согласуются с предсказанными расчётами. Пирометаллургическая переработка смеси в режиме безреагентной сократительной плавки позволяет перевести основную часть никеля, кобальта, меди и драгоценных металлов из рассматриваемых видов минерального сырья в штейн, пригодный для переработки известными способами [11, 21].

Выводы

1. Перспективным способом комплексной металлургической переработки бедных по цветным металлам пирротинных концентратов и магнезиально-силикатных никелевых руд является их совместная сократительная плавка на штейн. Предварительный частичный окислительный обжиг концентрата позволяет извлечь 70-80% серы в богатые по SO₂ газы, снизить

десульфуризацию при плавке и перевести в сульфидно-металлическую фазу никель, медь, кобальт и драгоценные металлы из обоих типов сырья. Реализация флюсующего потенциала никелевой руды полностью исключает использование флюсов при плавке и увеличивает производительность металлургических агрегатов по рудному сырью.

- Предложена методика прогнозной оценки составов продуктов термической обработки многокомпонентных рудных материалов. Теоретически и экспериментально обоснован режим совместной переработки пирротинового концентрата и окисленной никелевой руды. Безреагентная сократительная плавка (1400 °С) смеси продукта частичного окислительного обжига (800 °С, десульфуризация 71.7%) концентрата с окисленной никелевой рудой, взятых в равных массовых долях, позволяет сформировать штейн, содержащий (% масс.) 8.9 Ni, 0.216 Co, 0.5 Cu, и перевести в него 87.8% никеля, 48.0% кобальта и 73.3% меди из исходной смеси. Пониженная десульфуризация при плавке и высокая кратность обогащения штейна подтверждают оптимальность выбранных режимов. Штейн пригоден для переработки известными способами. Полученные результаты можно использовать для разработки технологий, направленных на возобновление переработки окисленных никелевых руд месторождений Уральского региона.

Благодарности

Работа выполнена в рамках исполнения государственного задания с использованием оборудования ЦКП «Урал-М».

Литература

- Леонтьев Л.И., Селиванов Е.Н. Состояние и направления развития технологий с целью создания экологически безопасных производств цветной металлургии. *Сб. тр. конгр. «Фундаментальные исследования и прикладные разработки процессов переработки и утилизации техногенных образований»*. Екатеринбург: ИМЕТ УрО РАН. **2017**. С.70-74.
- Кожухметов С.М., Квятковский С.А., Султанов М.К., Тулегенова З.К., Семенова А.С. Переработка окисленных медных руд и сульфидных медных концентратов Актогайского месторождения пирометаллургическими способами. *Комплексное использование минерального сырья*. **2018**. №3. С.54-62.
- E.N.Selivanov, A.M.Klyushnikov, and R.I.Gulyaeva. Use of quartz-containing materials as fluxes in copper smelting production. *Metallurgist*. **2017**. Vol.61. Nos.1-2. P.155-161. DOI: 10.1007/s11015-017-0469-x.
- Клюшников А.М., Селиванов Е.Н. Термодинамическое моделирование совместной переработки окисленной никелевой и сульфидной медной руд. *Бутлеровские сообщения*. **2017**. Т.49. №1. С.34-42. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/17-49-1-34; [A.M. Klyushnikov, and E.N. Selivanov. Thermodynamic modeling of the joint processing of oxidized nickel ores and sulfide copper-bearing ores. *Butlerov Communications*. **2017**. Vol.49. No.1. P.34-42. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/17-49-1-34]
- Селиванов Е.Н., Гуляева Р.И., Клюшников А.М. Исследование структуры и фазового состава медно-кобальтовых сульфидных руд Дергамышского месторождения. *Цветные металлы*. **2016**. №3 (879). С. 13-17.
- Селиванов Е.Н., Клюшников А.М., Чумарёв В.М., Гуляева Р.И., Лобанов В.Г. Состав и структура продуктов совместной плавки окисленных никелевых и сульфидных медных руд. *Бутлеровские сообщения*. **2016**. Т.47. №7. С.36-42. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/16-47-7-36; [E.N. Selivanov, A.M. Klyushnikov, V.M. Chumarev, R.I. Gulyaeva, and V.G. Lobanov. Composition and structure of products of the joint smelting of oxidized nickel ores and sulfide copper ores. *Butlerov Communications*. **2016**. Vol.47. No.7. P.36-42. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/16-47-7-36]
- Пат. 2657267 Российская Федерация. Шихта для восстановительно-сульфидирующей плавки окисленных никелевых руд. Е.Н. Селиванов, А.М. Клюшников, В.М. Чумарёв, Р.И. Гуляева; заявитель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук. № 2017120242; заявл. 08.06.2017; опубл. 09.06.2018. *Бюл.* №16.
- Клюшников А.М., Селиванов Е.Н., Гуляева Р.И., Чумарёв В.М. Совместная пирометаллургическая переработка окисленных никелевых и сульфидных медных руд. *Сб. тр. конгр. «Фундаментальные исследования и прикладные разработки процессов переработки и утилизации техногенных образований»*. Екатеринбург: ИМЕТ УрО РАН. **2017**. С.263-266.

- [9] Селиванов Е.Н., Толкнов Д.А., Чумарёв В.М. Перспективы плавки оксидных и сульфидных руд на медно-никелевый штейн. *Цветная металлургия*. **2011**. №11. С.41-43.
- [10] Резник И.Д., Ермаков Г.П., Шнеерсон Я.М. Никель. Т.2. М.: *Наука и технологии*. **2001**. 468с.
- [11] Резник И.Д., Соболев С.И., Худяков В.М. Кобальт. Т.1. М.: *Машиностроение*. **1995**. 440с.
- [12] Резник И.Д., Ермаков Г.П., Шнеерсон Я.М. Никель. Т.3. М.: *Наука и технологии*. **2003**. 608с.
- [13] F.K. Crundwell et al. Extractive metallurgy of nickel, cobalt and platinum-group metals. *Oxford: Elsevier*. **2011**. 610p.
- [14] Гудима Н.В. и др. Технологические расчёты в металлургии цветных металлов: учеб.пособие. М.: *Металлургия*. **1977**. 255с.
- [15] Елисеев Е.И., Вольхин А.И., Михайлов Г.Г., Смирнов Б.Н. Расчёты металлургических процессов производства меди: учеб.пособие. Челябинск: *Издательский центр ЮУрГУ*. **2012**. 221с.
- [16] Бледнов Б.П., Дульнева В.Е. Расчёты по металлургии меди и никеля: учеб.пособие. Красноярск: *ГУЦМиЗ*. **2004**. 120с.
- [17] Хорошавин А.Г. Форстерит $2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$. М.: *Теплотехник*. **2004**. 368с.
- [18] J.F. Elliott. Phase relationships in the pyrometallurgy of copper. *Metallurgical and Materials Transactions B*. **1976**. Vol.7. Iss.1. P.17-33. DOI: 10.1007/BF02652816.
- [19] Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям ИТС 12–2016. Производство никеля и кобальта. М.: *Бюро НДТ*. **2016**. 194с.
- [20] Атлас шлаков: справ. изд: пер.снем. М.: *Металлургия*. **1985**. 208с.
- [21] Набойченко С.С., Ни Л.Н., Шнеерсон Я.М., Чугаев Л.В. Автоклавная гидрометаллургия цветных металлов. Екатеринбург: *УГТУ-УПИ*. **2002**. 940с.

The Reference Object Identifier – ROI-jbc-01/19-58-5-110

The Digital Object Identifier – <https://doi.org/10.37952/ROI-jbc-01/19-58-5-110>

Simulation of the joint processing of pyrrhotite concentrate and nickeliferous oxidized ore

© Alexander M. Klyushnikov,⁺ and Evgeny N. Selivanov*

Laboratory of Non-Ferrous Metals Pyrometallurgy, Institute of Metallurgy of Ural Branch of Russian Academy of Sciences. Amundsen St., 101. Yekaterinburg, 620016. Russia.

Phone: +7 (343) 382-21-18. E-mail: amk8@mail.ru

*Supervising author; ⁺Corresponding author

Keywords: ore, concentrate, nickel, copper, cobalt, roasting, smelting, matte, slag, extraction.

Abstract

In this paper the issues of improving the efficiency of processing of pyrrhotite concentrates and magnesia-silicate nickeliferous ores are reviewed. An original technology is proposed, its basic stages are partial oxidative roasting of the concentrate and joint contractile melting the calcine with nickel ores to gain matte. Roasting of the pyrrhotite concentrate allows to extract 70-80% of sulfur from the concentrate into gases riched with SO_2 , reduce desulfurization during melting and extract nickel, copper, cobalt and precious metals from both raw materials into the matte. The implementation of fluxing potential of nickel ore completely eliminates the use of fluxes during smelting and increases the specific productivity of metallurgical units in concern of raw materials.

On the laboratory scale, the modeling of the main technological operations is performed to justify the technology. The possibility of separation of slag and matte with joint reagent-free melting (1400 °C) of the product of partial oxidative roasting and oxidized nickel ore, taken in equal quantities, is theoretically justified and experimentally confirmed. Parameters of the roasting of the pyrrhotite concentrate: temperature 800 °C, desulfurization degree 71.7%. Pyrrhotite concentrate contained (% wt.) 1.9 Ni, 0.2 Cu, and 0.06 Co. Oxidized nickel ore contained (%wt.) 1.2 Ni, and 0.06 Co. The slag basicity module (about 1) provides relatively low content of non-ferrous metals in the slag (% wt.): 0.24 Ni, 0.08 Co, and 0.04 Cu. Matte contained (%wt.) 8.9 Ni, 0.22 Co, 0.5 Cu, 58.7 Fe, 25.0 S, and 6.6 O. Extraction level in the matte was 87.8% nickel, 48.0% cobalt, and 73.3% copper from their content in the initial mixture. High levels of matte enrichment degree with respect to the charge were achieved; their values were 5.5 for nickel, 5.7 for cobalt, and 4.5 for copper. Desulfurization degree during melting and metallization degree of matte were close to zero. The matte was suitable for processing with known routes.

The results are expected to be used in the development of technologies aimed to resumption of processing of oxidized nickeliferous ores from the Ural deposits.