

На правах рукописи



Сергеева Светлана Владимировна

**РАЗРАБОТКА ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ
ПРОИЗВОДСТВА ФЕРРОНИКЕЛЯ ИЗ УРАЛЬСКИХ
СЕРПЕНТИНИТОВЫХ РУД**

Специальность 05.16.02 – Metallургия черных, цветных и редких металлов

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Екатеринбург – 2017

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте металлургии Уральского отделения Российской академии наук

Научный руководитель

доктор технических наук
Селиванов Евгений Николаевич

Официальные оппоненты:

Мальцев Геннадий Иванович,
доктор технических наук,
ОАО «Уралэлектромедь, главный
специалист исследовательского центра

Жданов Александр Витальевич,
кандидат технических наук,
ФГАОУ ВО «Уральский Федеральный
Университет имени первого Президента
России Б.Н. Ельцина», доцент кафедры
металлургия железа и сплавов института
новых материалов и технологий

Ведущая организация

ОАО «Уральский институт металлов»

Защита состоится «31» марта 2017 г. в 12⁰⁰ на заседании диссертационного совета Д 004.001.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте металлургии Уральского отделения Российской академии наук по адресу: 620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, 101.

С диссертацией можно ознакомиться в Центральной научной библиотеке Уральского отделения Российской академии наук и на сайте Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института металлургии Уральского отделения Российской академии наук <http://www.imet-uran.ru>.

Автореферат разослан «___» _____ 2017г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор технических наук



Дмитриев Андрей Николаевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. За более чем 80-летний период существования уральских заводов, месторождения окисленных никелевых руд (ОНР), эксплуатация которых была предусмотрена проектной документацией, полностью отработаны. Источниками сырья для никелевых заводов стали Серовское, Сахаринское и Буруктальское месторождения, добыча руд на которых ведется открытым способом. Руды имеют существенные отличия по количеству оксидных компонентов, но близки по содержанию никеля (около 1%). В связи с невозможностью применения к ОНР известных методов обогащения, их в полном объеме направляют на металлургическую переработку.

В настоящее время практически весь мировой объем ферроникеля производят способом (Элкем) электроплавки предварительно восстановленной руды. Процесс не требует окускования шихты, применим для руд с различным содержанием тугоплавких шлакообразующих компонентов, обеспечивает выпуск рафинированного металла. Высокое извлечение никеля и кобальта, а также выделение шлаков, пригодных для использования в качестве щебня, предопределяют создание безотходного производства. Применительно к уральским рудам, отличающимся пониженным содержанием никеля (до 1%), использование этого процесса связано со сравнительно невысокой удельной производительностью агрегатов, получением ферроникеля низкого качества, потреблением большого количества электроэнергии, что делает процесс малоэффективным. Переработка руд с повышенным соотношением Fe/Ni позволяет выплавлять лишь бедный по содержанию никеля сплав, имеющий ограниченный сбыт. Поэтому выявление особенностей превращений при термической обработке руд и создание новых технологий, позволяющих производить качественный ферроникель из руд бедных по содержанию никеля, актуально для технического перевооружения предприятий.

Степень разработанности темы исследования. Среди пирометаллургических способов переработки ОНР на Урале распространение получили электроплавка на ферроникель и восстановительно-сульфидирующая шахтная плавка на штейн с последующим получением огневого никеля, рентабельность которых определяется содержанием никеля в руде. За рубежом совершенствование технологии электроплавки руд ведут в направлениях увеличения размеров электропечей, повышения их мощности и межремонтного срока, перехода на постоянный ток. Большое внимание уделяют усреднению руд, механическому обогащению за счет вывода из процесса бедных по никелю крупных классов руды. Современные представления о технологии переработки

бедных ОНР предполагают использование пирометаллургических процессов, обеспечивающих выпуск ферроникеля требуемого качества, доработку шлаков до щебня, песка или добавки в производстве цемента, утилизацию тепла шлаков и газа для минимизации энергозатрат. Все эти мероприятия используют для руд, содержащих более 1,5% никеля, плавка которых способом Элкем позволяет выделить ферроникель, содержащий более 20% Ni.

Предполагается, что разработка теоретических положений, обосновывающих основные параметры и режимы плавки руд на качественный ферроникель, в сочетании с возможностями нового эффективного оборудования позволит обосновать электротермическую технологию переработки ОНР с пониженным содержанием никеля.

Цель и задачи исследования. Целью настоящей работы является развитие теоретических основ и обоснование технологической схемы производства ферроникеля (15 – 20% Ni) из бедных серпентинитовых никелевых руд.

Для достижения цели поставлены следующие задачи:

- на основе изучения структуры и свойств ОНР оценить особенности фазовых превращений при их нагреве;
- установить последовательность протекания физико-химических превращений в руде в восстановительных условиях (С, СО) и возможность частичного восстановления железа;
- разработать практические рекомендации по совершенствованию процесса предварительного обжига руд перед их плавкой;
- предложить технологическую схему переработки бедных ОНР на ферроникель требуемого качества, оценить ее применимость к сырью уральских месторождений.

Научная новизна работы и теоретическая значимость:

- уточнены формы нахождения никеля в рудах уральских месторождений, выявлена взаимосвязь состава силикатов магния с содержанием в них никеля;
- на основании данных термического и высокотемпературного рентгенофазового анализов определены интервалы фазовых превращений минералов серпентинитовых руд в инертной и восстановительной средах;
- выявлены особенности формирования металлической фазы при восстановительном обжиге серпентинитовых руд.

Практическая значимость работы:

- разработаны режимы обжига руд и их плавки с полным восстановлением никеля и частичным – железа, обеспечивающие получение ферроникеля требуемого качества;

- обоснована технологическая схема переработки серпентинитовой окисленной никелевой руды, включающая обжиг без восстановителя и восстановительную плавку огарка в печах постоянного тока.

Методология и методы исследования. В работе использованы современные методы химического (атомно-абсорбционный спектрометр Hitachi «Z-8000»), рентгено-флуорестцентного (спектрометр Bruker AXS «S4 explorer»), рентгенофазового (дифрактометр XRD 7000C "Shimadzu), термогравиметрического (Netzsch STA 449 C) и микрорентгеноспектрального (сканирующий электронный микроскоп Carl Zeiss EVO 40) анализов. Экспериментальное моделирование процессов выполнено в нагревательных печах сопротивления. Опытно-промышленные испытания по выплавке ферроникеля из серпентинитовых руд проведены в электропечи ДСП–3М.

Основные положения, выносимые на защиту:

- особенности термических превращений и изменения форм нахождения металлов при нагреве серпентинитовых руд;
- модельные представления о химизме процессов при обжиге и восстановительной плавке руд на ферроникель;
- технология производства ферроникеля требуемого качества из серпентинитовых никелевых руд Урала.

Достоверность полученных результатов базируется на использовании для экспериментов современного оборудования и установок входящих в центр коллективного пользования «Урал - М», использовании обновляемых баз данных (PDF) и общепринятых методических разработок, подтверждении теоретических и лабораторных данных укрупненными и опытными промышленными испытаниями.

Апробация работы. Основные положения диссертационной работы доложены и обсуждены на международных научно-практических конференциях: «Металлургия цветных металлов. Проблемы и перспективы» (Москва, 2009), «Современные металлургические материалы и технологии СММТ'2009» (С.-Петербург, 2009), «Diffusion in Solids and Liquids» (Paris, 2010), «Проблемы и перспективы горно-металлургической отрасли: теория и практика» (Караганда, 2013), «Исследования в области переработки и утилизации техногенных образований и отходов» (Екатеринбург, 2009), «Современные технологии в области производства и обработки цветных металлов» (Москва, 2009), «Ломоносов – 2010» (Москва, 2010), «Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья» (Екатеринбург, 2014), «Новое в познании процессов рудообразования» (Москва, 2014).

Личный вклад автора состоит в непосредственном участии в подготовке и проведении лабораторных экспериментов, обработке полученных

результатов и их обсуждении, проведении промышленных испытаний, подготовке публикаций и технологического регламента для разработки рабочего проекта предприятия по производству ферроникеля.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 20 научных работ, в том числе 6 статей в рецензируемых журналах по перечню ВАК РФ, 14 статей в других журналах и сборниках научных трудов.

Объем и структура диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав и заключения, изложена на 126 страницах машинописного текста, содержит 28 рисунков, 28 таблиц, 4 приложения, список использованных источников включает 117 наименований отечественных и зарубежных публикаций.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность диссертационной работы, сформулированы её цель и основные задачи исследования, показаны научная новизна и практическая значимость исследования, а также основные положения, выносимые на защиту. Приведены методология и методы, используемые для решения поставленных задач.

В первой главе приведено обобщение существующих способов переработки ОНР, описан процесс электроплавки на ферроникель предварительно восстановленной руды. Отмечено, что переход на процесс Элкем не позволит выделить ферроникель, содержащий 15 – 20% никеля из уральских руд. Наряду с этим, распространение печей постоянного тока, создает условия для эффективной переработки таких видов руд.

В настоящее время при проектировании новых заводов и совершенствовании технологий используют электропечи постоянного тока как основной плавильный агрегат. Достоинства этого процесса, в приложении к ОНР, заключаются в возможности получения металла с высоким содержанием никеля за счет регулирования степени восстановления железа, повышенном извлечении в сплав ценных элементов и переработке тонких не окучкованных материалов.

Выполненный анализ литературных данных обосновывает необходимость развития направления по разработке технологии переработки серпентинитовых ОНР на ферроникель в печах постоянного тока.

Вторая глава посвящена изучению структуры и термических свойств окисленных никелевых руд Серовского, Сахаринского, Буруктальского и Куликовского месторождений, на примере проб, содержащих, %:

	Ni	MgO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO
Серовское						
- образец 1	0,79	16,8	13,8	49,2	7,0	1,1
- образец 2	2,70	29,1	8,10	38,2	2,7	2,9
Сахаринское	1,02	8,5	20,5	47,7	3,4	1,1
Буруктальское	1,02	7,6	32,6	42,1	2,8	0,5
Куликовское	1,01	24,6	16,5	41,9	6,5	1,2

Согласно данным рентгенофазового анализа (РФА) исходные руды представляют собой смеси силикатов магния – серпентина и талька, корунда, гетита, гематита, кварца, алюмосиликатов и т.д. Руды имеют близкий минералогический состав, но отличаются, в основном, по количеству идентифицированных фаз.

Рентгеновским спектральным микроанализом (РСМА) установлены содержания никеля в силикатах магния, оксидах железа и других минералах (Рисунок 1, Таблица 1). В рассмотренных образцах руды основу составляют серпентины, представленные трещиноватыми частицами размером 10 – 70 мкм. Отношение оксида магния к оксиду кремния (n) в них колеблется в пределах 1,42 – 1,78, при этом содержание никеля меняется от 0,23 до 5,2%, железа – 0,77 – 6,1% и алюминия - 0,20 – 10,5%.

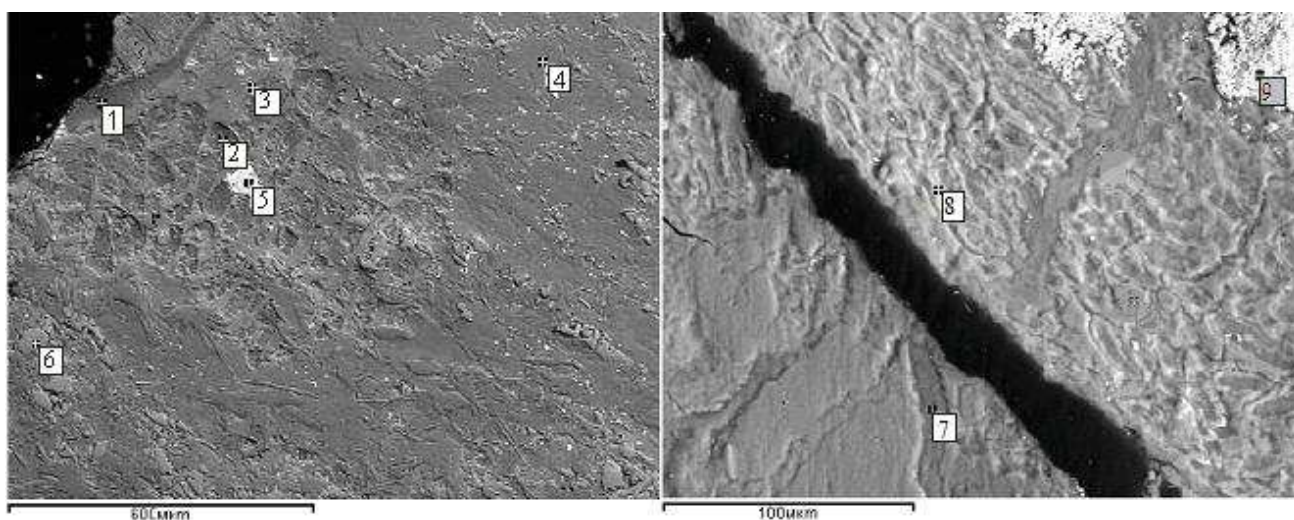


Рисунок 1 – Микрошлифы руды Серовского месторождения с локализацией точек зондирования

В рассмотренных образцах руды основу составляют серпентины, представленные трещиноватыми частицами размером 10 – 70 мкм. Отношение оксида магния к оксиду кремния (n) в них колеблется в пределах 1,42 – 1,78,

при этом содержание никеля меняется от 0,23 до 5,2%, железа – 0,77 – 6,1% и алюминия - 0,20 – 10,5%.

Таблица 1 – Составы фаз руды по данным РСМА (по Рисунку 1)

№ точки	Состав фазы	Содержание, %						
		Ni	Mg	Si	Al	Fe	Ca	Cr
1	$Mg_{1,2}SiO_{3,2}$	2,18	26,7	25,4	0,21	4,7	0,06	0,00
2	$Mg_{1,1}Fe_{0,3}SiO_{3,1}$	2,99	24,6	23,8	0,27	14,9	0,06	0,00
3	Fe_2O_3	0,77	1,60	1,01	0,17	63,5	0,00	0,11
4	$Mg_{0,8}SiO_{2,8}$	1,64	21,6	28,5	0,74	1,0	0,04	0,34
5	Cr_2O_3	0,22	0,44	0,38	0,24	2,0	0,11	69,6
6	$Mg_{0,7}Ca_{0,2}SiO_{2,9}$	0,09	16,3	27,2	3,68	2,2	7,70	0,82
7	$Mg_{2,7}NiSi_{2,7}O_{9,1}$	8,99	24,5	24,4	1,23	3,68	0,18	0,13
8	$Mg_{1,3}NiSi_{1,9}O_{6,1}$	12,6	18,3	23,5	0,41	3,2	0,00	0,14
9	Cr_2O_3	1,13	0,48	1,86	0,34	3,9	0,13	66,3

В маложелезистых разновидностях серпентинов отмечены включения оксидов хрома, алюминия и титана. Слоистые частицы гидросиликатов размером до 120 мкм отнесены к талькам ($n = 0,65 - 0,88$), они содержат, %: 0,1 – 0,6 Ni, 0,9 – 6,0 Fe и 0,12 – 4,5 Al. Фаза железистого алюмосиликата (клинохлора) отличается повышенным содержанием кобальта. Характерные агрегаты разориентированных кристаллов игольчато-пластинчатого вида этого метаморфизованного магнезиального силиката содержат от 0,15 до 0,52% Co и 0,1 – 2,6% Ni. Богата кобальтом и другая минеральная составляющая руды – хром-железистая шпинель, встречающаяся в виде включений осколочной формы (до 0,1 мм) в тальке. При низкой концентрации никеля (до 0,1%) в ней содержится до 0,58 % кобальта. Выявлены реликтовые включения сульфида никеля – хизлевудита (65,9% Ni, 33,2% S) в карбонате кальция, а также частицы манганата никель-кобальта $Mn_{2,67}Ni_{1,15}CoO_{6,2}$, содержащие до 14,3% Ni и 12,5% Co.

Установлены зависимости, отражающие взаимосвязь содержания никеля с величиной n и содержанием железа в серпентине, тальке, а также руде (Рисунок 2). Поверхность откликов имеет излом в области n около 1,5. Экстремум по содержанию никеля в большей степени проявляется на маложелезистом участке концентрационной зависимости. На содержание никеля в серпентине влияет отношение C_{Mg}/C_{Si} , а в тальке – содержание алюминия. Методами множественного регрессивного анализа получены аналитические зависимости, связывающие содержания никеля в тальке C_{Ni}^T , серпентине C_{Ni}^S , и руде C_{Ni} с их составами:

$$C_{Ni}^S = 2,55 + 0,12C_{Al}^S + 0,30C_{Fe}^S, \quad (1)$$

$$C_{Ni}^T = 0,17 + 0,04C_{Al}^T - 1,2 \cdot 10^{-4}C_{Fe}^T, \quad (2)$$

$$C_{Ni} = 4,46 C_{Mg}/C_{Si} + 0,22C_{Fe} + 0,05C_{Al} - 2,94, \quad (3)$$

где C_{Al}^S , C_{Fe}^S , C_{Al}^T , C_{Fe}^T – содержания оксидов железа и алюминия в образцах, %.

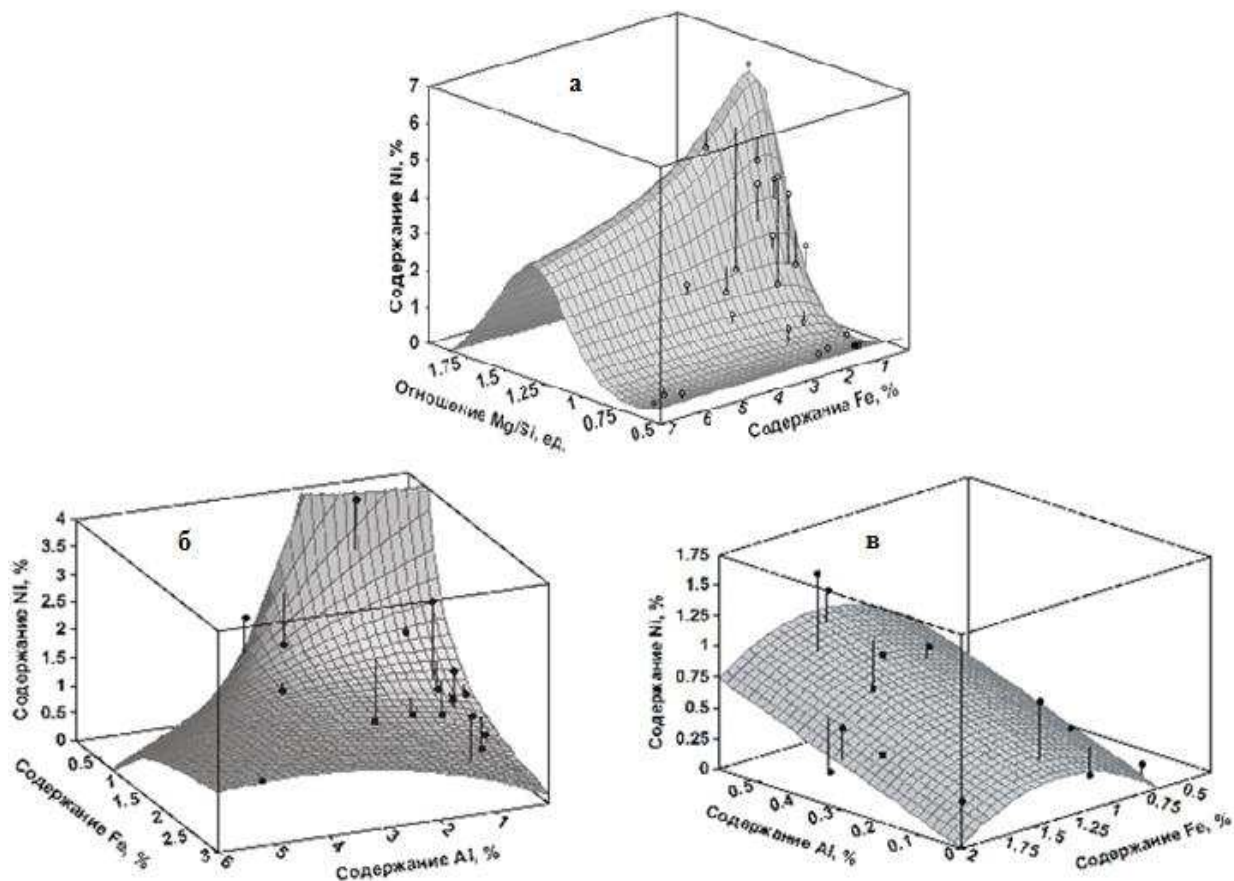


Рисунок 2 – Изменение содержания никеля в силикатах магния от отношения Mg/Si и содержания железа в руде (а), содержания никеля от железа и алюминия в серпентине (б) и тальке (в)

Сведения о составах фаз получены и для руд Сахаринского, Буруктальского и Куликовского месторождений (Рисунок 3). Исходя из полученных данных, по преимущественной доле никельсодержащих минералов, к серпентинитовым следует отнести руды Серовского и Куликовского месторождений. Руды Сахаринского месторождения являются кремнистыми, а Буруктальского – железистыми.

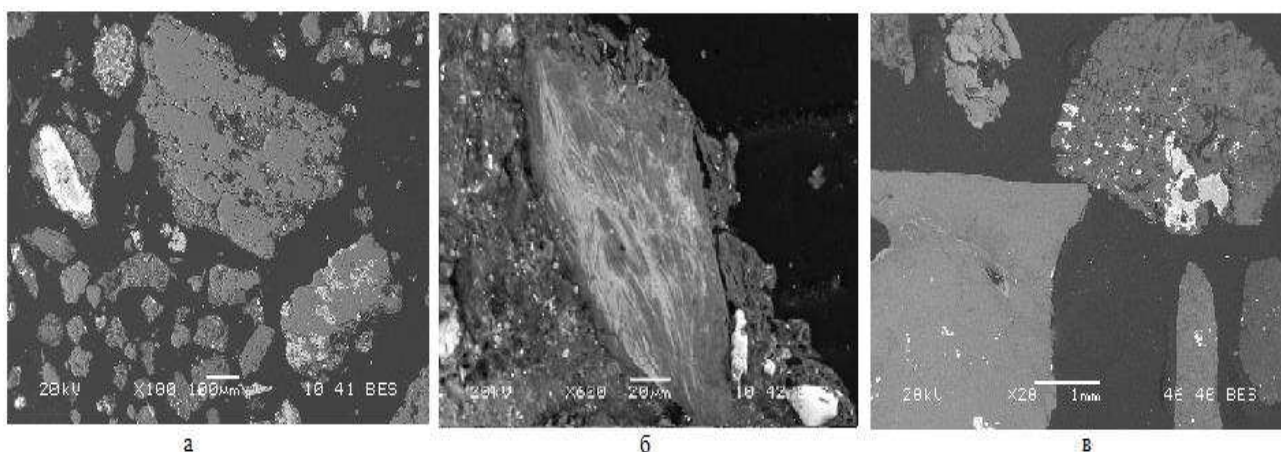
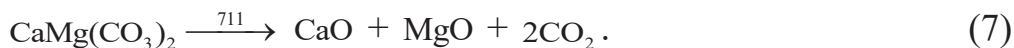


Рисунок 3 – Микрошлифы руд Сахаринского (а), Буруктальского (б) и Куликовского (в) месторождений

Результаты термического анализа руды Серовского месторождения (Рисунок 4) позволили выявить на кривой теплового потока (ДСК) эффекты с максимумами при 618 и 818⁰С. Нагрев образцов сопровождается убылью массы (13,3%), вызванной удалением воды и разложением водных соединений, напр., серпентинов с образованием силикатов магнезия, а также распадом доломита. Экстремальные значения содержания в газе паров воды (С_{Н2О}) отвечают 122, 313 и 630⁰С, а диоксида углерода (С_{СО2}) – 711⁰С. Первый эффект связан с удалением адсорбированной воды, следующий – дегидратацией Fe(OH)₃, далее – силикатов магнезия и разложением CaMg(CO₃)₂. Выраженный экзотермический эффект при 816⁰С отвечает кристаллизации аморфного энстатита, образовавшегося при распаде гидратированных силикатов магнезия. Данные термоанализа сопоставлены с результатами высокотемпературной рентгенографии, что позволило представить протекающие процессы в следующем виде:



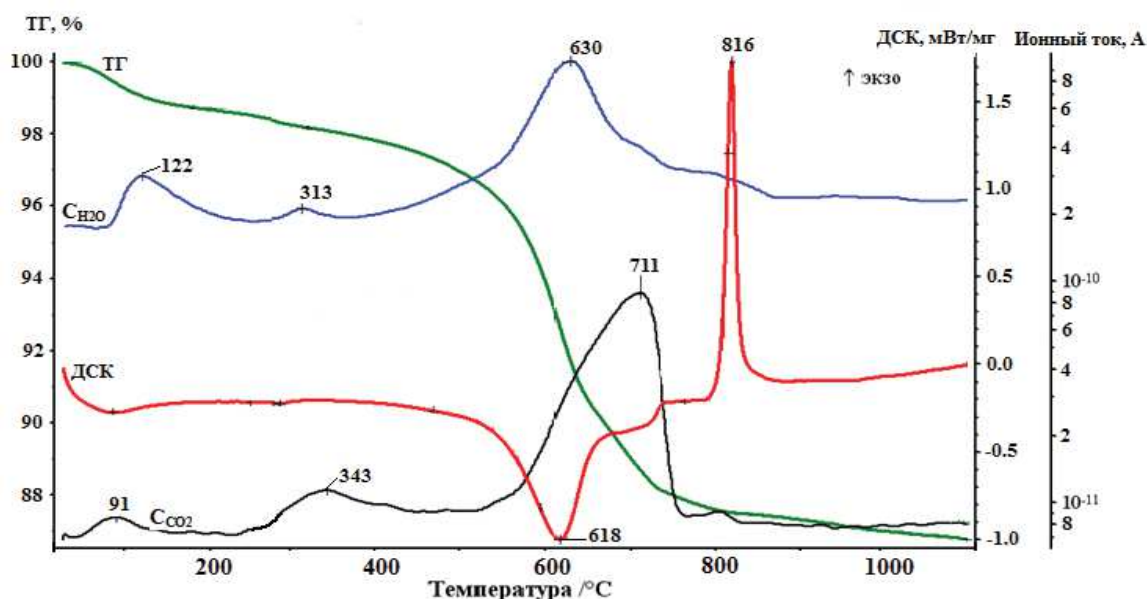


Рисунок 4 – Термограмма руды Серовского месторождения

Обобщенные данные термического анализа остальных типов руд представлены в Таблице 2. Как следует из полученных данных, отличия термических свойств образцов связаны лишь с долей минеральных составляющих, в то время как основные реакции (1) – (4) характерны для всех типов руд.

Таблица 2 – Термические эффекты руд в инертной среде

Руда	Изменение массы, %	Эндотермические эффекты, °С	Экзотермический эффект, °С	Максимумы ионных токов, °С	
				CO ₂	H ₂ O
Серовская	13,2	87, 618	816	343, 711	122, 630
Сахаринская	17,4	108, 272, 574	807	397, 645	131, 290
Буруктальская	7,8	99, 271, 677	833	345, 490	128, 287
Куликовская	12,2	114, 647	825	373, 621	189, 664

Таким образом, сочетанием данных термического, микрорентгеноспектрального и высокотемпературного рентгенофазового анализов, пояснен механизм образования продуктов взаимодействия и разложения руд уральских месторождений.

В главе 3 представлены результаты анализа процессов в рудах при их нагреве в восстановительной среде, а также данные по восстановительному обжигу рудных брикетов.

Преобразования, происходящие при нагреве руды в среде CO (60%) – Ar, оценены методами термического анализа в интервале до 1300⁰С (Рисунок 5 а и б). Кривые ТГ указывают на потерю массы образца за счет испарения воды и

дегидратации серпентина. Удаление кристаллогидратной воды связано с потерей массы образцов на 8% и распадом минералов. Этот процесс наиболее интенсивно протекает в интервале температур 400 – 700⁰С. По аналогии с экспериментами в нейтральной среде, экзотермический эффект при 779 – 826⁰С пояснен кристаллизацией форстерита и энстатита. Последующее снижение массы образцов можно пояснить разложением карбонатов магния и кальция. Восстановление оксидов железа имеет место выше 600⁰С, однако в связи с незначительностью их количества в свободном состоянии, этот процесс развит слабо. Лишь выше 1100⁰С начинается заметное восстановление оксидов железа и никеля из минералов. Рентгенофазовым анализом образцов, после их нагрева до 1300⁰С в среде СО, установлены фазы энстатита и α -Fe.

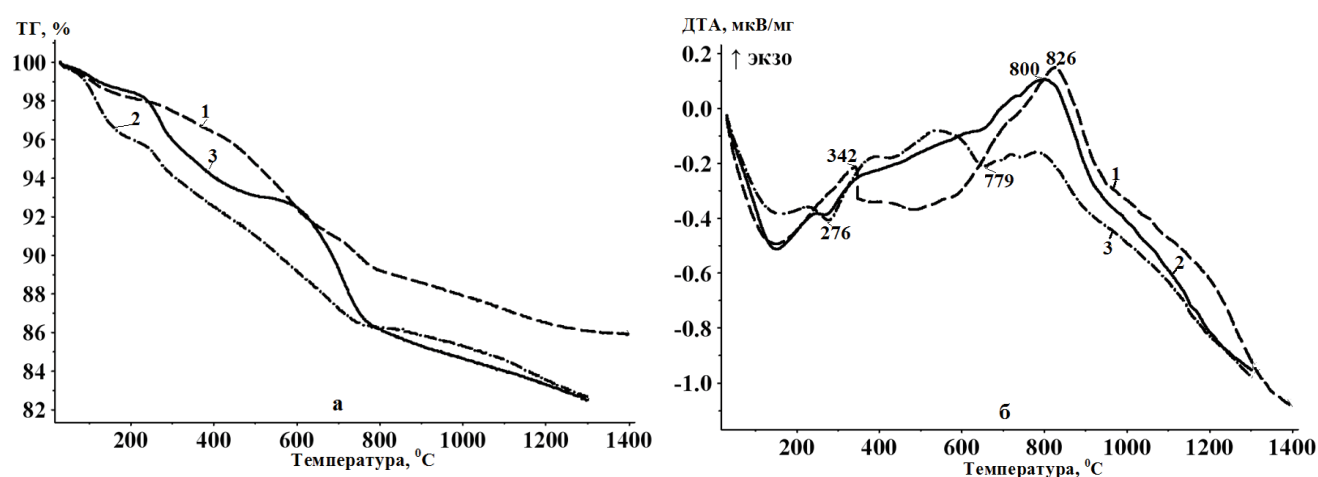


Рисунок 5 – Кривые ТГ (а) и ДТА (б) термограмм руд Серовского (1), Сахаринского (2) и Буруктальского (3) месторождений при нагреве (20 град/мин) в среде СО – Ar

Превращения, происходящие при нагреве Серовской руды и кокса (Рисунок б), оценены в температурном интервале до 1400⁰С. Добавки кокса практически не влияют на поведение основных составляющих руды при нагреве до 1000 – 1200⁰С. Помимо эффектов, выявленных при нагреве руды без кокса, зафиксированы изменения, характерные для реакций восстановления. Так выше 1000⁰С имеет место убыль массы образца, возрастают содержания (ионные токи) СО₂ (выше 800⁰С) и СО (выше 1100⁰С) в газообразных продуктах взаимодействия, что указывает на протекание реакций газификации углерода и восстановления оксидов железа и никеля. Сравнение кривых изменения масс, полученных при нагреве исходной руды и ее смесей с коксом, указывает на значимые изменения в области повышенных температур для образцов с восстановителем.

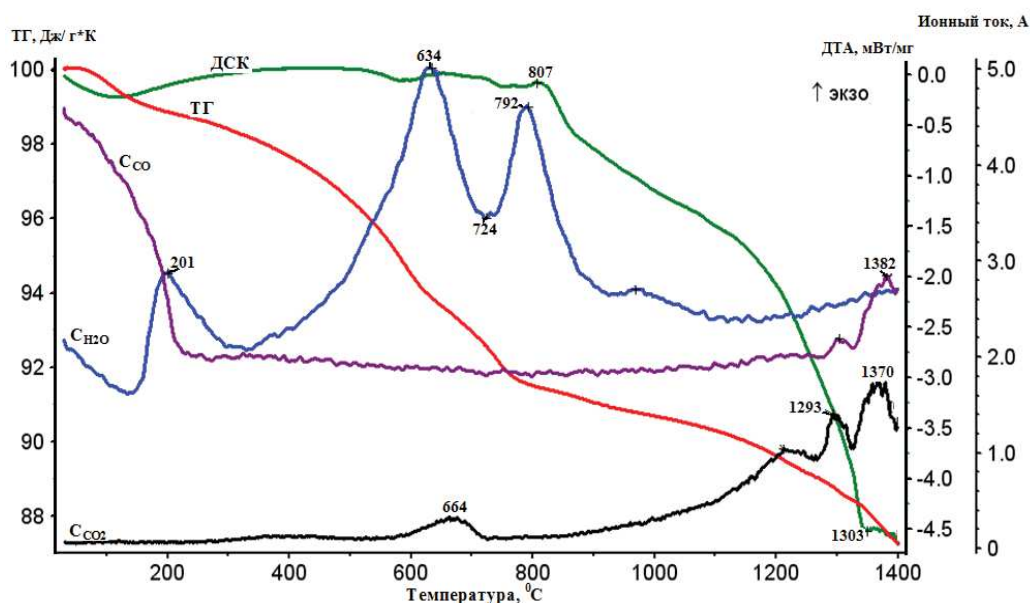


Рисунок 6 – Термограммы смеси руды Серовского месторождения с коксом при нагреве (10 град/мин) в токе аргона и данные масс-спектрометрии газов

Обобщенные данные термического анализа остальных типов руд с коксом представлены в Таблице 3. Как видно из полученных данных, при добавке кокса к рудам при температуре выше 1200⁰С возрастают ионные токи CO₂ и CO.

Таблица 3 – Термические эффекты руд в восстановительной (кокс) среде

Руда	Эндотермические эффекты, °С	Экзотермический эффект, °С	Максимумы ионных токов, °С		
			CO ₂	H ₂ O	CO
Серовская	109, 1349	807	664, 1293, 1370	201, 634, 792	1303, 1382
Сахаринская	126, 273, 1258	802	375, 662, 1258	131, 290	1258
Буруктальская	281, 1248	804	829, 1224	195, 319, 743	1279
Куликовская	115, 642	824	366, 615, 1362	215, 660	-

Согласно данным рентгенофазового анализа (Рисунок 7) продуктов взаимодействия руды с восстановителем (5%), нагрев до 1200⁰С сопровождается образованием незначительного количества металлической фазы. Следует отметить, что пары воды, выделяющиеся в ходе разложения гидратных соединений при 600 – 700⁰С способны окислить как металлические фазы, образовавшиеся на ранних стадиях восстановления руды, так и кокс.

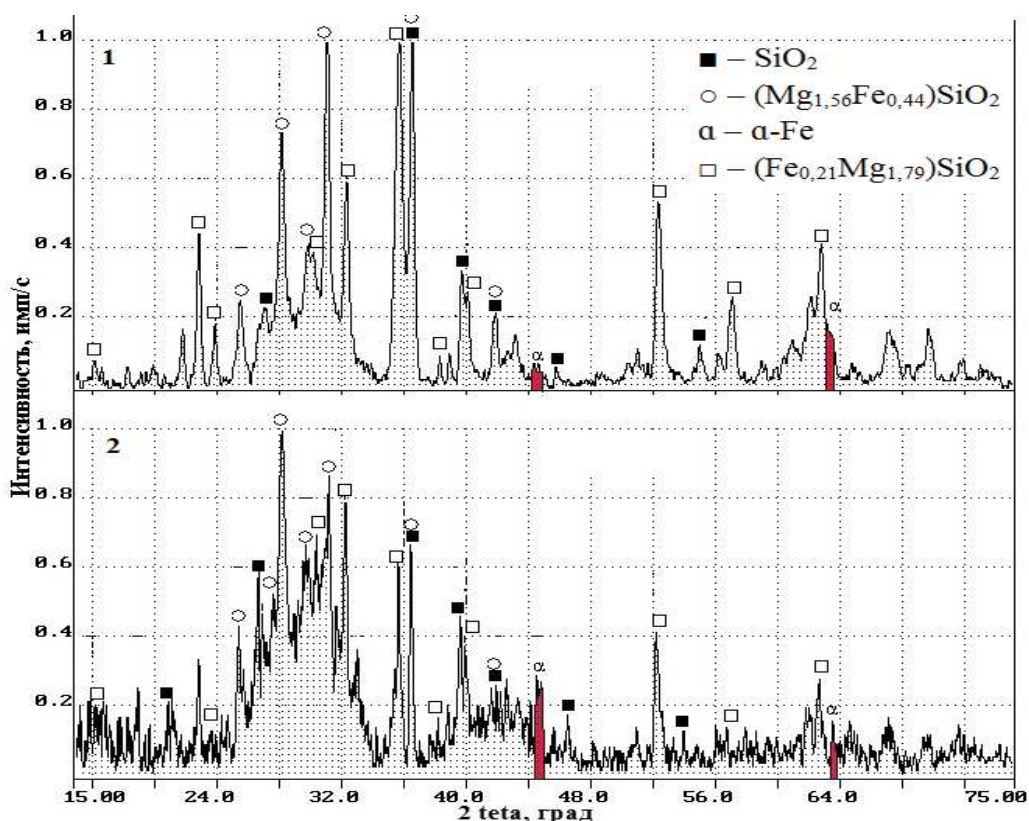
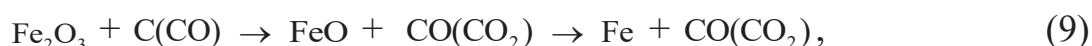


Рисунок 7 – Дифрактограммы продуктов нагрева ($10^0\text{C}/\text{мин}$) смеси руды с 5 (1) и 10% (2) кокса до 1200^0C (1) и 1400^0C (2)

Увеличение доли кокса в шихте и температуры нагрева до 1400^0C приводит к формированию $\alpha\text{-Fe}$. Можно полагать, что первоначально протекает восстановление железа из его оксидов, затем – никеля и железа из продуктов разложения серпентинитов, с последующим укрупнением и формированием частиц ферроникеля:



Высокомагнезиальная серпентинитовая руда восстанавливается, по показателям степеней металлизации (α) и восстановления (β), существенно хуже других типов окисленных никелевых руд. Восстановление руды коксом начинается выше 1200^0C и интенсивно протекает при температурах более 1400^0C .

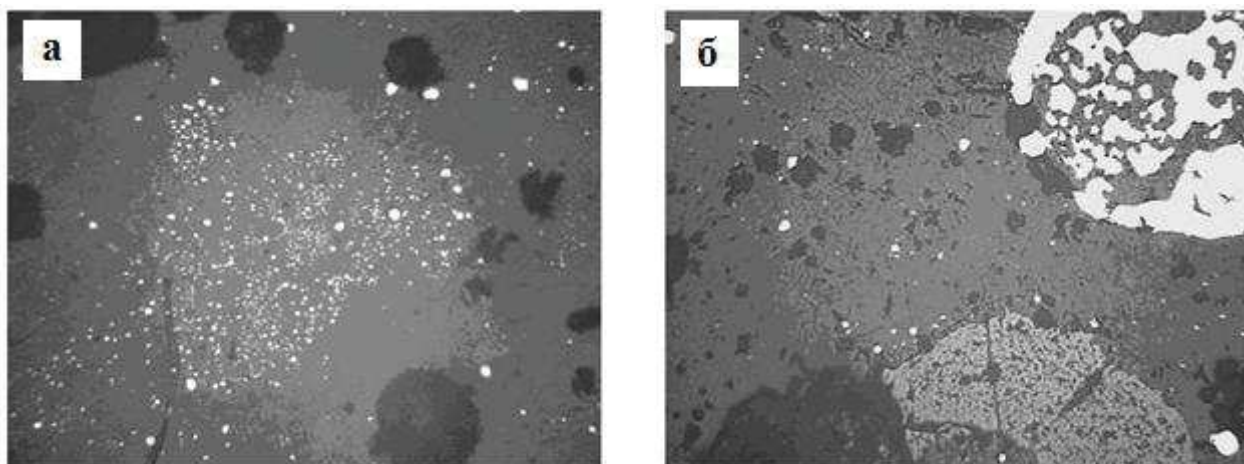
Восстановительный обжиг Серовской руды проведен в электропечи сопротивления с углеграфитовым нагревателем. Перед обжигом руду или ее смесь с углем брикетировали. Брикеты помещали в алундовые тигли со слоем восстановителя (кокс или уголь), устанавливали в печь, и нагревали до температуры (T_{H}) $800 - 1250^0\text{C}$ со скоростью 10 град/мин. Продукты взаимодействия охлаждали, измельчали ($0,125$ мм) и подвергали магнитной сепарации ($40 - 80$ кАм $^{-1}$) на универсальном электромагните УЭМ – 1.0.

Нагрев рудных брикетов (Таблица 4) в нейтральной среде сопровождается снижением их массы на 8,8 – 10,3% при 800 – 1200⁰С, что связано с разложением карбонатных и гидроксидных минералов. Повышение α и β при обжиге брикетов руды достигнуто введением восстановителя (уголь 5%) в шихту брикетирования. В этом случае степень металлизации при нагреве до 950⁰С составляет 10,5% и возрастает до 57,8% при 1250⁰С.

На микрошлифах (Рисунок 8) образцов, полученных восстановлением руды при нагреве до 1150 и 1250⁰С, четко видны вкрапления металла в продуктах обжига. В образце обожженном при 1150⁰С металлические сферические частицы расположены группами и имеют размер 1,5 – 30 мкм. Редко отмечены крупные сферические частицы металла размером 100 – 120 мкм. В образце, полученном обжигом при 1250⁰С, основная масса металлических частиц имеет размер 30 – 80 мкм, а некоторые достигают 300 – 800 мкм. Мелкие частицы (1,5 – 30 мкм) встречаются редко и располагаются плотными группами.

Таблица 4 – Результаты опытов по обжигу брикетированной руды в восстановительной среде

№ опыта	V, °С/мин	T _н , °С	Δm , %	Содержание, %				β , %	α , %
				Fe _{общ}	Fe _{мет}	FeO	Fe ₂ O ₃		
Нагрев брикетов в инертной среде									
1	20	800	8,8	13,7	0,1	-	-	-	0,8
2	20	1000	9,4	14,3	0,2	0,2	20,4		1,5
3	20	1200	10,3	15,0	0,3	0,2	20,8		2,3
Нагрев брикетов на слое кокса									
4	15	800	15,9	14,3	0,2	3,0	16,8	2,9	1,4
5	15	1000	18,9	15,3	0,2	10,2	10,4	14,3	1,4
6	15	1200	18,9	15,1	0,8	14,0	4,9	27,3	5,5
Нагрев брикетов на слое угля									
7	15	800	8,9	13,9	0,2	3,3	16,0	1,2	1,5
8	15	1000	12,8	15,4	0,1	5,4	12,5	6,7	0,7
9	15	1200	18,9	15,7	1,2	13,1	6,2	24,1	8,2
Нагрев брикетов с углем (5%) на слое угля									
10	15	950	16,5	14,3	1,5	9,9	7,3	28,0	10,5
11	20	1050	16,9	15,2	4,2	8,2	6,5	38,6	29,3
12	15	1150	18,2	14,9	7,0	4,8	5,9	54,5	48,1
13	20	1250	17,1	13,6	8,3	3,3	3,9	81,0	57,8



x 100

Рисунок 8 – Микроструктура руды после восстановительного обжига при 1150 (а) и 1250⁰С (б)

Сухой магнитной сепарацией продуктов (0,125 мм) восстановительного обжига (Таблица 5) руды Серовского месторождения показано, что повышение температуры процесса и напряженности поля влияют на количество и составы выделяемых фракций. Наиболее высокие из достигнутых показателей отвечают обжигу при 1250⁰С. В этом случае, магнитная фракция обогащена никелем в 1,5 раза (в сравнении с исходной рудой), а в немагнитной его содержание составляет 0,40%. Извлечение никеля в магнитную фракцию находится на уровне 60 – 65%.

Таблица 5 – Результаты магнитной сепарации руды, подвергнутой восстановительному обжигу

Температура обжига, ⁰ С	950		1050		1150		1250	
Напряженность поля, кАм ⁻¹	40	80	40	80	40	80	40	80
Доля магнитной фракции, %	46,6	80,0	66,1	84,2	16,7	42,6	25,9	31,5
Содержание в магнитной фракции, %								
- никель	1,84	1,81	1,62	1,59	2,37	1,58	1,57	1,63
- железо	17,3	15,8	18,2	17,1	18,3	13,2	12,3	12,8
Содержание в немагнитной фракции, %								
- никель	1,06	0,96	0,94	0,87	0,62	0,50	0,40	0,42
- железо	12,2	9,32	12,3	10,2	8,7	8,4	6,3	6,2

Столь низкое извлечение никеля можно пояснить мелкой вкрапленностью магнитных фаз (Fe₃O₄ и Fe_{мет}) в массе шлакообразующих оксидов и плохой коагуляцией металлической фазы в ходе обжига, даже при повышенной температуре. Такие особенности обжига характерны для серпентинитовых руд,

поэтому проведение операции их восстановительного обжига нецелесообразно в связи с низкими показателями по степени восстановления. В этом случае предпочтительна плавка обожженной, с целью разложения кристаллогидратов, серпентинитовой руды.

Для оценки показателей по восстановительной плавке руд проведены эксперименты по ее нагреву до 1550 – 1670⁰С с добавками кокса 2 – 10% и оксида кальция 10% (Таблица 6). Полученные данные указывают на практически полное восстановление никеля в рассматриваемых условиях. Образовавшийся ферроникель содержал, %: 5,8-7,7 Ni, 4,7-5,0 С, 0,02-0,05 S, 0,8-3,0 Si, 0,15-0,19 Со. Восстановительная плавка руды с практически полным восстановлением оксидов железа позволяет получать ферроникель, содержащий менее 10% Ni. Для выделения ферроникеля с 15 – 20% никеля необходимо регулировать восстановление железа из оксидов руды и поддерживать остаточное содержание FeO в шлаке на уровне 10%. Показана возможность бесфлюсовой плавки руды при температурах около 1550⁰С при отношении (MgO + CaO)/SiO₂ в шлаке близком к 0,7. Потери никеля со шлаком не превышают 0,06%.

Таблица 6 – Результаты переплава (1550 – 1670⁰С) руды в индукционной печи

№	Состав шихты, %			Фаза	Масса, % от руды	Содержание, %					
	руда	С	CaO			Ni	FeO	CaO	MgO	SiO ₂	Со
1	100	10	10	металл	13,9	6,08	-	-	-	-	0,28
				шлак	76,6	0,02	1,4	10,9	26,0	42,2	-
2	100	2	-	металл	8,7	7,71	-	-	-	-	0,19
				шлак	71,0	0,06	3,6	0,63	35,7	50,1	-
3	100	3	-	металл	10,5	5,80	-	-	-	-	0,15
				шлак	65,0	<0,02	1,7	0,63	35,7	51,9	-
4	100	4,5	-	металл	8,0	7,30	-	-	-	-	0,18
				шлак	68,7	<0,02	3,7	0,61	35,9	51,2	-

В четвертой главе представлены результаты опытно-промышленных испытаний переработки руд Серовского и Куликовского месторождений на ферроникель, а также предложена и обоснована технологическая схема получения ферроникеля с 15 – 20% Ni в печи постоянного тока.

Опытно-промышленные испытания по обжигу руды проведены на ЗАО Режевский механический завод, а по плавке огарка – на ОАО «Режникель». Прокалку руд (Таблица 7) вели при 700 – 900⁰С в нагревательной электропечи сопротивления СШО–11,15/10,5. Плавка шихты, составленной из обожженной

руды, известняка (55,1% CaO) и коксика (79,1% C, 0,3% S) проведена в электропечи ДСП-3М (1800 кВА).

Таблица 7 – Химический состав руд Куликовского и Серовского месторождений

Наименование руды	Содержание элементов и соединений, %											
	Ni	Co	Cu	Fe	Cr ₂ O ₃	S	P	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	W
Куликовская	1,01	0,027	0,005	11,5	0,75	0,02	0,03	39,9	0,81	26,8	6,5	17,4
Серовская	1,10	0,046	0,001	16,8	1,10	н/о	н/о	42,1	1,5	14,8	2,7	24,6

Расчет шихты проведен на остаточные содержания железа в шлаке 10% и соотношения (CaO+MgO)/SiO₂ в пределах 0,7 – 0,9, что обеспечивало температуру плавления оксидного расплава в пределах 1450 – 1500⁰С. Возятой для испытаний пробе руды Куликовского месторождения соотношение суммы щелочноземельных оксидов к диоксиду кремния равно 0,65 – 0,70, поэтому в состав шихты флюс не вводили.

В ходе испытаний (Таблица 8) выплавлен ферроникель содержащий, %: 8,9 – 15,5 Ni, 1,09 – 1,16 Cr, 0,17 Co, 0,1 S, 0,067 P, 0,1 C.

Таблица 8 – Результаты электроплавки окисленных руд на ферроникель

Наименование	Содержание, %									
	Ni	Co	C	Fe	S	P	SiO ₂	MgO	CaO	
Загружено:										
Руда Серовская	1,16	0,047	-	16,8	-	-	42,1	14,8	1,5	
Известняк	-	-	-	-	-	-	-	-	50,1	
Коксик	-	-	79,0	-	0,2	-	-	-	-	
Руда Куликовская	1,04	0,03	-	11,5	0,02	0,01	39,9	26,8	0,8	
Коксик	-	-	79,0	-	0,2	-	-	-	-	
Получено:										
Шлак от Серовской руды	0,056	0,004	-	10,8 (FeO)	-	-	47,7	18,5	13,4	
Ферроникель 1	8,93	0,17	0,10	89,2	0,1	0,067	-	-	-	
Шлак Куликовской руды	0,048	0,004	-	9,9 (FeO)	-	-	50,0	31,9	3,2	
Ферроникель 2	15,46	0,17	0,10	82,9	0,1	0,067	-	-	-	

Остаточное содержание никеля в шлаках составляло 0,05 – 0,06%, а оксида железа – 9,9 – 10,8%. По содержанию S, P и C ферроникель близко отвечал требованиям потребителей, однако для снижения содержания примесей в промышленных условиях требуется его рафинирование, напр., путем обработки

синтетическими шлаками в агрегате печь-ковш. Удельный расход электроэнергии на плавку Куликовской руды составил 1520 кВт-ч/т сухой руды, а Серовской – 2290 кВт-ч/т сухой руды.

На основании данных, полученных в ходе опытно-промышленных испытаний, составлен технологический регламент по переработке 0,5 млн т руды Куликовского месторождения с получением 4,7 тыс т никеля в ферроникеле. Сквозное извлечение никеля из руды в рафинированный ферроникель составляет 90%, а кобальта – 41%.

Технология переработки окисленной никелевой руды (Рисунок 10) с получением ферроникеля с 15 – 20% Ni отвечающего ISO 6501:1988 предполагает использование печи постоянного тока в качестве базового агрегата и включает:

- частичное удаление свободной влаги из руды и полное обезвоживание углеродистого восстановителя (антрацита) сушкой нагретым воздухом;
- обжиг подсушенной руды и доломита без введения восстановителя, полное удаление свободной влаги, кристаллизационной и структурной воды, а также разложение карбонатов с получением горячего огарка (800 °С);
- углетермическое восстановление оксидов никеля, железа и кобальта обожженной руды с получением черного ферроникеля в ходе плавки в электропечи постоянного тока;
- использование доломита для получения жидкотекучего шлака с повышенным содержанием оксида магния и температурой плавления, обеспечивающей перегрев ферроникеля;
- рафинирование черного ферроникеля от примесей (C, S, Si, P, Cr) путем обработки расплава синтетическим шлаком в ковше;
- разливку или грануляцию рафинированного ферроникеля;
- максимальное использование физического и химического тепла газов электроплавки и обжига.

Для реализации технологии предложено следующее основное оборудование: барабанные прямоточные печи для сушки антрацита, трубчатая вращающаяся противоточная печь для обжига руды и флюсов, руднотермическая печь постоянного тока мощностью 40 МВА, с 2 графитированными электродами диаметром 350 мм, установка типа «ковш-печь» марки АКП-12 для рафинирования расплавов с мощностью трансформатора – 5 МВА и тремя графитированными электродами, диаметром по 250 мм для рафинирования расплавов.

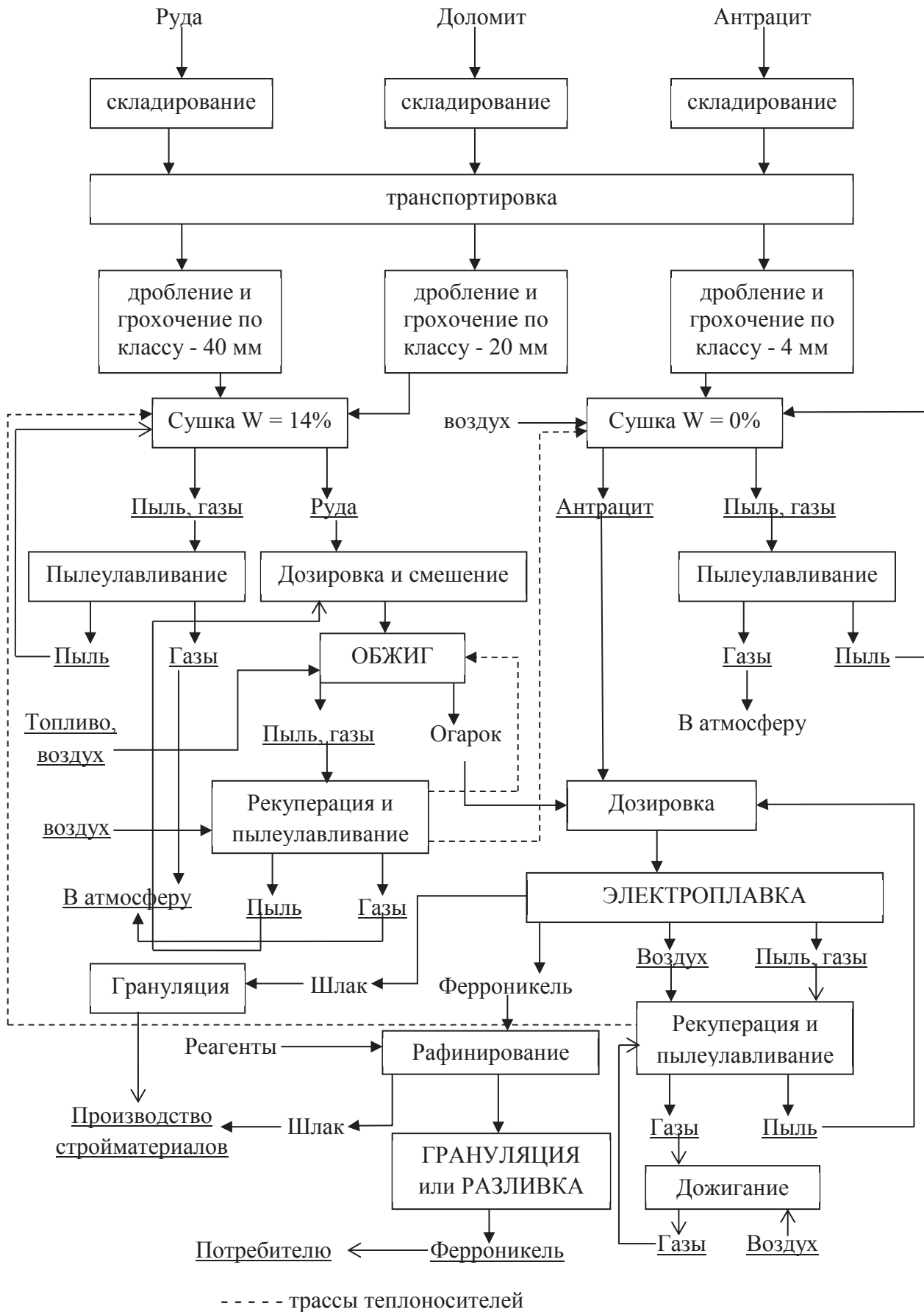


Рисунок 10 – Технологическая схема переработки окисленной никелевой руды

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. Получены новые данные о структуре руд уральских месторождений (Серовская, Сахаринская, Буруктальская и Куликовская). Основными фазовыми составляющими высокомагнезиальной никелевой руды являются серпентины, тальк, клинохлор и диоксид кремния. Никель сосредоточен преимущественно в серпентинах, в то время как в тальке его содержание существенно ниже. На содержание никеля в серпентине в большей мере влияет отношение Mg/Si , в тальке – содержание оксидов алюминия, а также включений хром-железистой шпинели, обогащенной кобальтом и никелем.

2. По данным о термических свойствах окисленных никелевых руд показано, что никель сосредоточен в решетке сложных водных силикатов магнезия (тальк, антигорит), которые при нагревании до $600 - 700^{\circ}C$ распадаются на безводные форстерит и энстатит. В ходе термической обработки руд, помимо разложения гидратов и карбонатов (до $650^{\circ}C$), происходит формирование силикатов магнезия, устойчивых при повышенных температурах. Определены температурные интервалы в рассмотренных образцах руд.

3. Установлены фазовые превращения в рудах при термообработке в восстановительной среде, температуры начала восстановления металлов из серпентинов. Нагрев руды с восстановителем выше $1200^{\circ}C$ приводит к образованию металлической фазы.

4. Высокомагнезиальные серпентинитовые руды восстанавливаются, по показателям степеней металлизации и восстановления, существенно хуже других типов окисленных никелевых руд. Для достижения приемлемых показателей по извлечению никеля необходимо вести обжиг смеси руды и восстановителя при температуре выше $1200^{\circ}C$. На этом основании сделано заключение о нецелесообразности восстановительного обжига, а также о значимости обжига при $800 - 900^{\circ}C$, обеспечивающего полное удаление кристаллогидратной влаги в технологии переработки руд.

5. Проведены промышленные испытания электроплавки прокаленных окисленных никелевых руд Куликовского и Серовского месторождений. Из Серовской руды получен ферроникель, содержащий, %: 8,9 Ni, 1,16 Cr, 0,17 Co, 0,1 S, 0,067 P. Из руды Куликовского месторождения получен ферроникель, содержащий, %: 15,5 Ni, 0,17 Co, 0,1 S, 0,067 P, 1,09 Cr, 0,1 C. Плавка руды Куликовского месторождения возможна в бесфлюсовом режиме, что улучшает технико-экономические показатели технологии. Извлечение никеля в ферроникель 96,1%, кобальта – 89,1%. В ходе электротермической плавки, режим которой определяется температурами плавления шлака системы $SiO_2 - MgO - FeO - CaO - Al_2O_3$ и ферроникеля, соотношение Ni/Fe в металлической фазе определяется расходом восстановителя (уголь, кокс).

6. Составлен технологический регламент рабочего проекта предприятия по производству ферроникеля из руд Куликовского месторождения. Для переработки 500 тыс. т руды в год рекомендован набор оборудования по получению 4,7 тыс. т никеля в ферроникеле. Благодаря использованию печей постоянного тока обеспечено содержание 20% Ni в ферроникеле, последующее рафинирование которого в агрегате «печь-ковш» позволяет выделить металл требуемого качества.

Рекомендации и перспективы дальнейшей разработки темы. В плане развития разрабатываемого направления предполагается изучение трансформации форм нахождения сопутствующих металлов и примесей, испытание электроплавки руд в печах постоянного тока, оценка процесса применительно к высокожелезистым рудам, а также работы по использованию тепла газов и шлаков для снижения энергозатрат технологии.

Полученные в настоящей работе результаты предлагается использовать для создания технологии переработки бедных окисленных никелевых руд, напр., на ОАО «Уфалейникель» и ОАО «Режникель». Результаты исследования целесообразно использовать в курсах подготовки бакалавров и магистров по специальности «Металлургия цветных металлов».

Основное содержание диссертации изложено в следующих печатных работах

В научных изданиях, рекомендованных ВАК РФ:

1. Селиванов Е.Н. Особенности восстановления высокомагнезиальной никелевой руды Серовского месторождения / Е.Н. Селиванов, С.В. Сергеева, Л.Ю. Удоева // Известия вузов. Цветная металлургия, 2010. – № 6. – С. 3 – 7.

2. Structure and thermal transformations hydrated magnesium silicates / E.N. Selivanov, S.V. Lazareva, L.Y. Udoyeva, R.I. Gulyaeva // Defect and diffusion forum, 2011. – P. 708 – 712.

3. Распределение никеля по фазовым составляющим окисленной никелевой руды Серовского месторождения / Е.Н. Селиванов, С.В. Сергеева, Л.Ю. Удоева, А.А. Панкратов // Обогащение руд, 2011. – № 5. – С. 46 – 50.

4. Опытные-промышленные испытания электроплавки на ферроникель руд Куликовского и Серовского месторождений / Е.Н. Селиванов, С.В. Сергеева, И.Н. Танутров, В.Н. Колмачихин // Электromеталлургия, 2015. – № 1. – С. 28 – 31.

5. Применение электропечей постоянного тока для переработки уральских окисленных никелевых руд / Е.Н. Селиванов, И.Н. Танутров, М.Н. Свиридова, С.В. Сергеева // Известия вузов. Цветная металлургия, 2015. – № 3. – С. 27 – 33.

6. Селиванов Е.Н. Фазовый состав и термические свойства окисленной никелевой руды Куликовского месторождения / Е.Н. Селиванов, С.В. Сергеева, Р.И. Гуляева // Цветные металлы, 2016. – № 1. – С. 20 – 25.

В других изданиях:

7. Селиванов Е.Н. Особенности восстановления высокомагнезиальных окисленных никелевых руд Серовского месторождения / Е.Н. Селиванов, С.В. Лазарева, П.А. Песков / Сб. тез. докл. конф. «Металлургия цветных металлов «Проблемы и перспективы». – Москва, 2009. – С. 44 – 45.

8. Селиванов Е.Н. Состояние и перспективы пирометаллургической переработки окисдных никелевых руд Серовского месторождения / Е.Н. Селиванов, С.В. Лазарева // Цветная металлургия, 2009. – № 4. – С. 13 – 19.

9. Термические свойства высокомагнезиальной никелевой руды Серовского месторождения / С.В. Лазарева, Е.Н. Селиванов, Л.Ю. Удоева, Р.И. Гуляева / Тр. Междунар. научно-техн. конф. «Современные металлические материалы и технологии (СММТ'2009)». – С.-Петербург, 2009. – С. 177 – 182.

10. Пути безотходной переработки высокомагнезиальных окисленных никелевых руд Серовского месторождения / С.В. Лазарева, Л.Ю. Удоева, Е.Н. Селиванов, В.М. Чумарев / Тр. Всероссийской конф. «Исследования в области переработки и утилизации техногенных образований и отходов». – Екатеринбург, 2009. – С. 344 – 349.

11. Удоева Л.Ю. Критерии эффективности кислотного извлечения никеля из серпентинитовых руд / Л.Ю. Удоева, Е.Н. Селиванов, В.М. Чумарев, С.В. Лазарева / Матер. 6-ой научн.-практ. конф. «Современные технологии в области производства и обработки цветных металлов». – Москва, 2009. – С. 22 – 23.

12. Перспективы совершенствования технологии на уральских никелевых заводах / Е.Н. Селиванов, С.В. Лазарева, Л.Ю. Удоева, В.М. Чумарев, С.Г. Ченчевич / Сб. трудов 9 Межд. научн.-практ. конф «Исследование, разработка и применение высоких технологий в промышленности». – С.-Петербург, 2010. – С. 317 – 322.

13. Лазарева С.В. Комбинированная технология переработки высокомагнезиальных окисленных никелевых руд Серовского месторождения / С.В. Лазарева / Матер. междунар. молодежного научного форума «Ломоносов - 2010». – Москва, 2010. – (эл версия) ISBN 978-5-317-03197-8

14. Сергеева С.В. Формы нахождения никеля в магнезиальной руде Серовского месторождения / С.В. Сергеева, Е.Н. Селиванов, А.А. Панкратов / Собрание персонала и пользователей ЦКП "Рациональное природопользование и передовые технологии материалов". – Екатеринбург, 2010. – С. 104 – 108.

15. Фазовый состав и термические свойства окисленной никелевой руды Буруктальского месторождения / Р.И. Гуляева, С.В. Сергеева, Е.Н. Селиванов, А.Д. Вершинин, С.В. Жидовинова / Сб. тр. Центр коллективного пользования "Рациональное природопользование и передовые технологии материалов". – Екатеринбург, 2011. – С. 31 – 33.
16. Sergeeva S.V. Formation of crystal structure by heating of $\text{SiO}_2\text{-FeO-CaO-MgO}$ amorphous slag systems / S.V. Sergeeva, R.I. Gulyaeva, E.N. Selivanov / DSL-2011. – Abstract book, 2011.– Algarve, Portugal. – P. 77 – 78.
17. Сергеева С.В. Особенности кристаллизации высокомагнезиальных силикатных шлаков / С.В. Сергеева, Р.И. Гуляева, Е.Н. Селиванов / Тр. XIII российск. конф. «Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов». – Екатеринбург, 2011. – Том 2. – С. 56 – 58.
18. Обоснование переработки окисленных никелевых руд в электропечах постоянного тока / Е.Н. Селиванов, И.Н. Танутров, М.Н. Свиридова, С.В. Сергеева / Матер. междунар. научно-практ. конф. «Проблемы и перспективы горно-металлургической отрасли: теория и практика». – Караганда, 2013. – С. 43 – 46.
19. Комбинированная технология переработки окисленных никелевых руд / Е.Н. Селиванов, Б.Д. Халезов, В.И. Жучков, С.В. Сергеева / Матер. XIX Междунар. научно-практ. конференции «Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья». – Екатеринбург, 2014. – С. 50 – 52.
20. Сергеева С.В. Минералогия рудных месторождений окисленных никелевых руд Урала / С.В. Сергеева, Е.Н. Селиванов / 4-ая Российская молодежная научно-практ. школа с международным участием «Новое в познании процессов рудообразования». – Москва, 2014. – С. 259 – 262.