

На правах рукописи



ТОЛОКНОВ Денис Андреевич

**РАЗРАБОТКА ОСНОВ ПРОЦЕССА ТЕРМОЭКСТРАЦИИ НИКЕЛЯ ИЗ
СУЛЬФИДНЫХ РАСПЛАВОВ**

Специальность 05.16.02 – Metallургия черных, цветных и редких металлов

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Екатеринбург – 2014

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:

Михайлов Геннадий Георгиевич, доктор технических наук, профессор, ФГБОУ ВПО «Южно-Уральский государственный университет» (НИУ), заведующий кафедрой физической химии

Скопин Дмитрий Юрьевич, кандидат технических наук, ООО «Медногорский медно-серный комбинат», главный металлург

Ведущая организация

ОАО «Уралмеханобр»

Защита состоится «5» декабря 2014 года 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 «__» октября 2014 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор технических наук



Дмитриев Андрей Николаевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Сульфидные руды - основной источник сырья при производстве меди, цинка, никеля и свинца. Применяемые в настоящее время технологии переработки таких руд базируются на процессах обогащения с выделением концентратов цветных металлов. Последующая переработка концентратов сопряжена с окислением сульфидов кислородом (воздухом) и восстановлением металлов из оксидов. Используемые процессы неизбежно сопровождаются выделением сернистого ангидрида в газовую фазу и загрязнением окружающей среды, имеющем место даже при использовании автогенных плавильных агрегатов и современных газоочистных установок. Увеличение объёмов переработки сульфидных руд сдерживается ограниченным спросом на серную кислоту, гипс и элементную серу, как продуктов обезвреживания газов. На обогатительных фабриках накоплено большое количество пирит - пирротиновых концентратов, содержание цветных и драгоценных металлов в которых нередко превышает эти значения в перерабатываемых рудах.

В последнее время предпринимаются попытки по совершенствованию технологии переработки сульфидных руд, в том числе путем прямого восстановления сульфидов до металла. Предложен ряд способов, позволяющих вести термическую обработку сульфидов совместно с оксидами щелочноземельных металлов и последующим отделением металлической составляющей, концентрирующей цветные и благородные металлы. Одним из возможных направлений совершенствования таких процессов, применительно к высокожелезистым сульфидным расплавам $\text{FeS-Ni}_3\text{S}_2\text{-Cu}_2\text{S}$, является их металлизация путем введения кремния (ферросилиция) с последующим отделением продуктов, концентрирующих ценные металлы.

Цель исследования - Разработка процесса переработки пирит - пирротиновых концентратов, обеспечивающего сокращение объёмов образования сернистого ангидрида и термоэкстракцию ценных металлов из сульфидного расплава.

В задачи исследования входит:

- изучение структуры пирротиновых концентратов (Норильский ГМК) и руд (месторождение Шануч), оценка их термических свойств и образующихся фаз;

- термодинамическое моделирование металлотермического (Al, Si) восстановления сульфидов железа, никеля, меди и цинка;

- выбор фазы–коллектора для экстракции цветных металлов из сульфидных расплавов и определение показателей их межфазного распределения;

- разработка предложений по совершенствованию технологии переработки пирротиновых руд и концентратов.

Научная новизна исследования:

- определены термические свойства пирротиновых концентратов Норильского ГМК и руды месторождения Шануч, позволяющие прогнозировать фазообразование в ходе их металлургической переработки;

- впервые проведена термодинамическая оценка силикотермического восстановления металлов в системе $\text{FeS-Ni}_3\text{S}_2\text{-Cu}_2\text{S-CaO}$, показано, что процесс сопровождается образованием дисульфида кремния и интерметаллидов;

- подтверждено расширение области гомогенности оксисульфидного расплава $\text{FeS-Me}_x\text{S-SiO}_2$ при введении оксида кальция;

- определены коэффициенты распределения элементов между металлическим и оксисульфидным расплавами;

- предложены газодинамические уравнения, связывающие распад струи газа в барботажном плавильном агрегате со свойствами расплава, для описания разделения продуктов плавки.

Практическая значимость работы:

- обоснована возможность разделения меди и никеля при введении кремния (ферросилиция) в сульфидный расплав;

- предложен способ термоэкстракции цветных металлов из сульфидных и оксидно-сульфидных расплавов, определены его параметры (количество Fe-Si, CaO и температура), обеспечивающие извлечение никеля и металлов платиновых групп в металлическую фазу;

- предложена технологическая схема переработки пирротиновых концентратов, обеспечивающая извлечение ценных металлов при меньшем образовании сернистых газов.

Методы исследования: в работе использованы методы оптической микроскопии (Olympus), микрорентгеноспектрального (спектрометр Joel, приставка EDS), рентгенофазового (ДРОН-2, приставка УВД-2000), термического (NETZSCH STA 449C Jupiter), седиментационного (CIS100, ANKERSMIT) анализов. Содержание элементов в образцах определено методами атомно-абсорбционной спектроскопии (Hitachi-Z8000) и оптической эмиссионной спектроскопии (Spectroflame). Термодинамические расчёты выполнены на программном комплексе HSC-6.1, расшифровка рентгенографических данных - по базе данных PDF. Моделирование процессов выполнено на экспериментальных установках, основные элементы которых – нагревательные электропечи сопротивления.

На защиту выносятся:

- сведения о структуре, фазовом составе и термических свойствах пирротиновых концентратов Норильского ГМК и руды месторождения Шануч;

- результаты термодинамического и экспериментального моделирования силикотермического восстановления сульфидов железа, никеля, меди и цинка в системе $FeS-CaO-Me_xS$;

- данные о межфазном распределении элементов при расслаивании сульфидно-металлических расплавов;

- технологическая схема переработки пирротиновых концентратов, включающая их плавку с последующей экстракцией цветных металлов из оксидно-сульфидного расплава.

Апробация работы. Результаты работы доложены и обсуждены на российских и международных совещаниях: «Высокие технологии, исследования, промышленность» (С.Петербург, 2010), «Современные технологии в области производства и обработки цветных металлов» (Москва, 2010, 2011), «Рациональное природопользование и передовые технологии материалов» (Екатеринбург, 2010), «Современные металлические материалы и технологии» (С.Петербург, 2011), «Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов» (Екатеринбург, 2011), «Цветные металлы - 2012»

(Красноярск, 2012), Всероссийская конференция молодых ученых и аспирантов (Москва, 2012).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 4 статьи в журналах из перечня ВАК, 14 докладов и статей в прочих журналах и научных сборниках, получен патент на изобретение.

Личный вклад автора. Изложенные в работе результаты получены автором или при его непосредственном участии. Автором выполнены: анализ литературных данных, лабораторные эксперименты, обобщение и интерпретация результатов, подготовка материалов к опубликованию.

Работа выполнена в соответствии с планом научно-исследовательских работ ИМЕТ УрО РАН по теме № 01200957684, поддержана грантами РФФИ № 11-08-00367 и ФЦП № 02.740.11.0821.

Объём и структура диссертации: Работа состоит из введения, пяти глав, заключения и списка цитируемой литературы (115 наименований), изложена на 130 страницах текста, содержит 28 таблиц и 46 рисунков.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы её цель и задачи, показаны научная новизна и практическая значимость исследования.

В первой главе представлен обзор литературных данных по способам выделения меди и никеля в технологической цепи производства цветных металлов. Переработка сульфидных материалов с содержанием никеля и меди до 1 % (пирротиновые концентраты, руда месторождения Шануч) известными способами затруднительна, использование традиционной технологической схемы «обжиг – плавка – конвертирование» позволяет выделить штейн с низким (4–5 %) содержанием меди и никеля. Конвертирование таких штейнов неизбежно приводит к высоким потерям цветных и благородных металлов.

Представляют интерес экстракционные методы выделения металлов из сульфидных расплавов, в основе которых лежит жидкостная несмешиваемость фаз и их расслаивание. Экстрагирующая фаза может быть сформирована в расплаве как в результате взаимодействия сульфидных продуктов с восстановителем, так и путем введения реагентов, являющихся коллектором ценных металлов.

Анализ литературных данных указал на возможность использования сплавов на основе железа в качестве фазы-коллектора для цветных и благородных металлов, большой интерес из которых представляют ферросплавы, отличающиеся относительно невысокими температурами плавления. Согласно диаграммам состояния, ферросплавы образуют несмешивающиеся фазы с расплавом сульфида железа уже при 1470 К. Достаточно высокая плотность ферросплава позволяет проводить экстракцию путем его загрузки на поверхность сульфидного расплава, с последующим выделением донной металлической фазы.

Вторая глава посвящена изучению термических свойств пирротиновых концентратов (образцы 1-3) и руды месторождения Шануч (образец 4), содержащих, %:

образец	Cu	Ni	Co	Fe	S	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO
1	1.76	4.12	0.11	18.3	11.7	22.4	8.9	4.8	-
2	0.18	1.7	0.06	50.5	31.1	3.8	2.4	1.8	-
3	0.07	0.88	0.02	55.6	32.8	4.9	1.7	1.3	-
4	1.4	6.2	0.14	28.1	20.7	26.3	-	3.7	5.8

Согласно данным сидементационного анализа пирротиновых концентратов, диаметры частиц масса которых составляет 10, 50, 90 % (D_{10} , D_{50} , D_{90}), а также средний (D_{cp}) и соответствующий максимальному распределению (D_{max}) имеют следующие значения, мкм:

Образец	D_{10}	D_{50}	D_{90}	Медиана	D_{cp}	D_{max}	Отклонение
1	5.2	18.9	46.6	33.0	33.7	18.8	16.4
2	2.8	16.1	46.3	35.2	35.1	46.3	18.1
3	2.7	17.2	59.0	43.8	44.1	48.8	22.0

По данным рентгенофазового анализа (РФА) и минераграфии, взятые концентраты состоят из пирротина, пентландита, магнетита, силикатов кальция, халькопирита, пирита, кальцита и кварца. Составы этих соединений (рис. 1, табл. 1), определённые методом микрорентгеноспектрального анализа (МРСА), указали на концентрирование цветных металлов в сульфидных фазах.

В отличие от концентратов, руда месторождения Шануч имеет повышенное содержание никеля, в ней обнаружены (рис.2): пентландит - $(Ni,Fe)_9S_8$, виоларит – $NiFe_2S_4$, пирротин – $Fe_{(1-x)}S$, пирит – FeS_2 , халькопирит – $CuFeS_2$, а также нерудные минералы - SiO_2 , $MgSi_{1.5}O_{4.0}$, $NaAlSi_{3.4}O_{9.3}$,

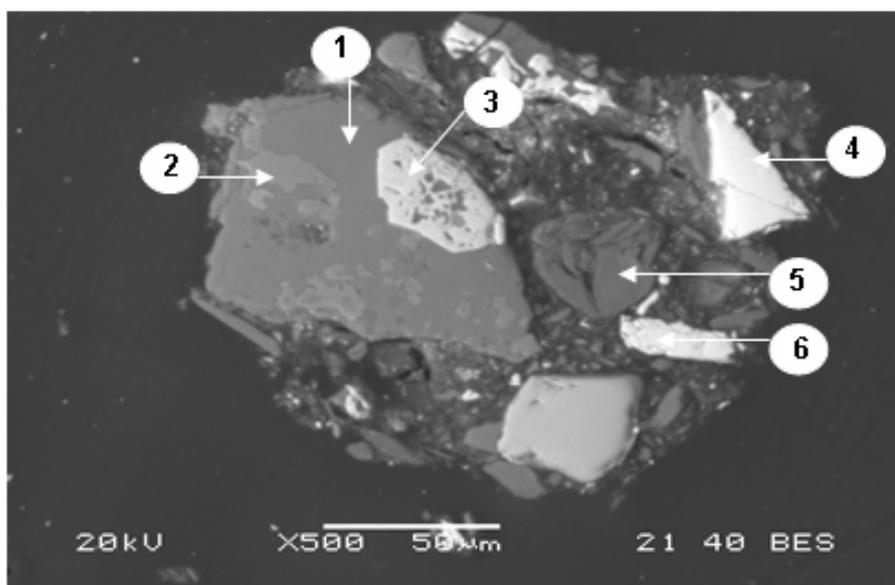


Рисунок 1 – Вид частиц пирротинового концентрата (образец 2)

Таблица 1 – Результаты МРСА частиц пирротинового концентрата (по рис.1)

№ фазы	Содержания, мас.%									Состав
	Fe	Ni	S	Cu	Si	Ca	Al	Mg	O	
1	0.6	-	-	-	21.0	20.2	13.1	0.2	44.5	$\text{CaAlSi}_{1.5}\text{O}_{5.5}$
2	9.6	-	-	0.3	23.0	16.2	1.1	6.1	42.9	$\text{Ca}_{1.6}\text{MgSi}_{3.2}\text{O}_9$
3	43.0	1.2	52.2	-	-	0.2	-	0.1	-	$\text{FeS}_{2.1}$
4	29.6	33.2	34.0	0.4	-	0.1	-	-	-	$(\text{Ni,Fe})_9\text{S}_8$
5	6.6	0.3	-	0.2	29.2	0.1	-	16.4	47.2	$\text{MgSi}_{1.5}\text{O}_4$
6	31.2	17.2	34.2	14.8	0.4	0.1	-	0.5	-	CuFeS_2 , $(\text{Ni,Fe})_9\text{S}_8$

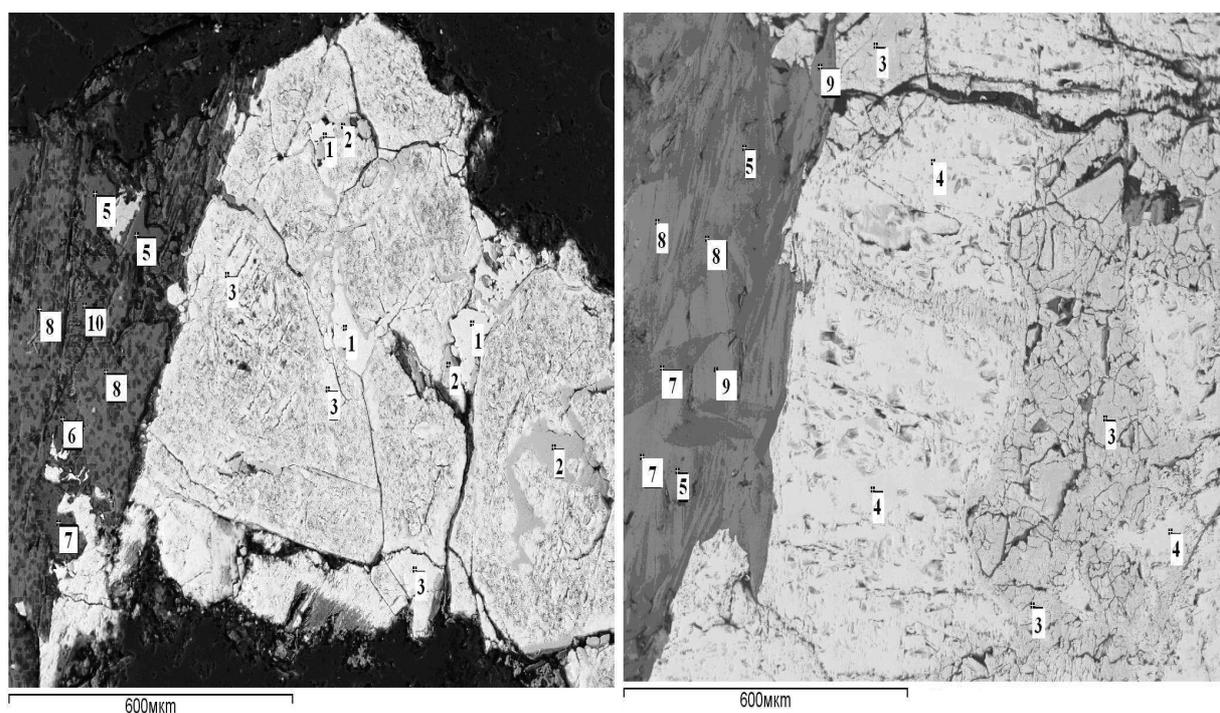


Рисунок 2 - Структура руды месторождения Шануч

$\text{FeAl}_{1.3}\text{Mg}_{1.9}\text{Si}_{2.9}\text{O}_{10.7}$, $\text{CaMg}_{2.4}\text{Si}_{4.8}\text{O}_{13}$, $\text{FeMg}_{4.8}\text{Si}_{7.2}\text{O}_{20.2}$ (табл. 2). Никель распределён между виоларитом и пентландитом, что является характерной особенностью этого типа руд. В составе виоларит – пентландитных ассоциаций идентифицированы кобальт и медь. Содержание никеля в оксидных фазах колеблется в пределах 0.4 – 0.8 %, меди 0.1 – 0.3, а кобальта 0.1 - 0.4 %.

Таблица 2 - Результаты МРСА сульфидных и оксидных составляющих руды месторождения Шануч (по рис.2)

№	Содержание, мас.%, %						Формула
	Fe	S	Ni	Cu	Co		
1	30.3-31.0	34.2-34.6	0.3-0.4	34.3 -34.8	0.1 – 0.2		$\text{CuFeS}_{1.96}$
2	42.4-43.1	52.0-52.1	4.3-5.2	0.1 -0.2	0.1 - 0.5		$\text{FeNi}_{0.1}\text{S}_{2.1}$
3	26.6-29.1	40.5-41.5	28.6-30.2	0.3 -0.4	0.8 -1.4		$(\text{Ni,Fe})_9\text{S}_8$, Ni_2FeS_4
4	56.4-58.7	38.9-40.3	1.5-2.5	0.1 - 0.2	0.3 – 0.6		$\text{FeS}_{1.16}$
	Na	Ca	Al	Mg	Si	Fe	
5	-	-	0.1-0.2	-	45.8 -46.1	0.5 -7.6	SiO_2
6	0.3	0.1	1.3	15.8	27.1	7.6	$\text{FeMg}_{4.8}\text{Si}_{7.2}\text{O}_{20.1}$
7	-	0.1	1.1	16.4-17.3	29.0-29.5	3.7-4.6	$\text{MgSi}_{1.5}\text{O}_{3.9}$
8	0.5-1.0	7.6	2.7-6.1	9.7-11.1	22.8-25.5	6.7-7.1	$\text{CaMg}_{2.4}\text{Si}_{4.8}\text{O}_{13}$
9	-	-	7.5- 8.2	10.7-11.2	18.3-19.3	9.4-12.4	$\text{FeAl}_{1.3}\text{Mg}_{1.9}\text{Si}_{2.9}\text{O}_{10.7}$
10	7.6	0.3	10.1	0.11	31.6	0.92	$\text{NaAlSi}_{3.4}\text{O}_{9.3}$

Оценка процессов при нагреве и плавлении образцов проведена с использованием данных термического, высокотемпературного рентгенофазового и микрорентгеноспектрального анализов, сочетание которых позволило пояснить механизм образования продуктов взаимодействия. Так образец 3 состоит в основном из гексагонального пирротина – Fe_{1+x}S . При отжиге в гелии его состав меняется: до температур 600 К величина x возрастает, а дальнейшее повышение температуры отжига ($T_{\text{отж}}$) ведет к приближению состава к троилиту:

$T_{\text{отж}}$, К	d_{102} , нм	Fe, ат.%	x
298	0,2066	47,16	0,057
578	0,2062	46,82	0,064
873	0,2075	47,79	0,044
1063	0,2091	48,99	0,020

Результаты термического анализа руды месторождения Шануч (рис. 3) позволили выявить на кривой теплового потока (ДСК) ряд эндотермических

эффектов с началом/максимумами при 592/595, 718/750, 1105/1123 и 1165/1175 К. Нагрев образца сопровождается убылью массы (2.1%), вызванной удалением воды и разложением гидратов, напр., серпентинов, с образованием силикатов магния. Эндотермический эффект при 718/750 К соответствует разложению пирита до пирротина с выделением элементарной серы в газовую фазу, что обуславливает дальнейшее снижение массы образца. Эффект при 789/791 связан с изменением состава пентландита в сторону повышения соотношения в нем Fe/Ni и переводом некоторого количества серы в газ. Последующие эффекты отвечают температурам плавления сульфидных фаз.

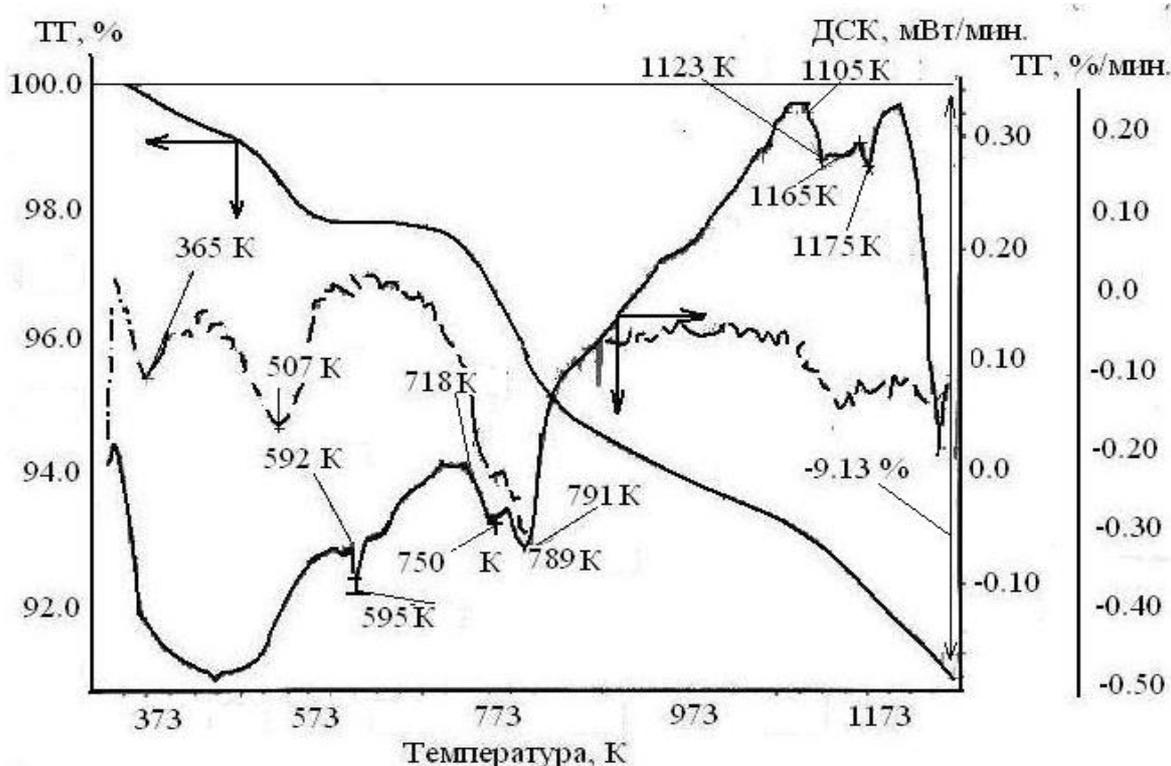


Рисунок 3 – Термограмма руды Шануч в гелии

Бесфлюсовая плавка исходных концентратов и руды ведет к образованию шлака и штейна (табл. 3). Содержание цветных металлов в штейне коррелирует с их количеством в исходных образцах. Нагрев и сплавление образцов, отличающихся повышенной долей сульфидов железа, с 15-20% оксида кальция приводит к образованию гомогенного оксисульфидного расплава (образцы 2 и 3). Сложность получения гомогенного оксисульфидного расплава при плавке образцов 1 и 4 связана с высоким содержанием в них диоксида кремния.

Таблица 3 – Результаты переплава (1473 К) образцов 1-4

Образец	CaO, %	Масса, % от исх.		Содержание в штейне, %				
		шлак	штейн	Fe	S	Cu	Ni	SiO ₂
бесфлюсовый переплав								
1	-	59.7	28.4	45.4	31.3	5.6	9.9	1.7
2	-	11.8	82.5	61.3	34.4	0.2	1.6	1.6
3	-	11.8	84.1	62.0	34.4	0.1	0.8	1.4
4	-	31.3	48.7	52.0	34.0	2.1	11.2	0.7
переплав с оксидом кальция								
1	15.0	63.6	26.1	44.7	34.8	4.50	10.9	-
2	20.0	гомогенный расплав		43.9	28.5	0.2	1.5	3.3
3	20.0	гомогенный расплав		47.5	28.2	0.1	0.7	4.2
4	15.0	36.6	53.2	51.7	34.5	2.35	11.0	0.4

Исходя из особенностей формирования и свойств оксисульфидного расплава системы FeS-FeO-CaO-SiO₂ следует, что область его существования в гомогенном состоянии в первую очередь определяется долей диоксида кремния и меняется с содержанием CaO и FeO. По своему составу и свойствам оксисульфидный расплав близок к бедным штейнам цветной металлургии.

В главе 3 представлены результаты термодинамического моделирования (ТДМ) газового и металлотермического восстановления металлов из сульфидов меди, никеля, железа и цинка. В качестве восстановителей взяты - водород, монооксид углерода, природный газ, алюминий и кремний. Величины энергии Гиббса (ΔG) реакций восстановления Cu₂S, Ni₃S₂, ZnS, FeS газами (CO, H₂, CH₄) свидетельствуют о невозможности ($\Delta G \gg 0$) выделения металлов из сульфидов в температурном интервале до 1800 К. Введение в рабочее тело оксида кальция снижает значения ΔG и повышает вероятность формирования металлических фаз. Для реакций алюмо- и силикотермического восстановления металлов из рассматриваемых сульфидов:



значения ΔG имеют отрицательные значения (рис. 4) в существенно больших температурных интервалах.

Согласно данным ТДМ (рис. 5), в рабочем теле, отвечающем системе Cu₂S-Si, вероятно взаимодействие с образованием меди и сульфидов – SiS, SiS₂. При снижении температуры количество металлической меди уменьшается и достигает минимума (25 %) при 1300 К. Дальнейшее снижение температуры

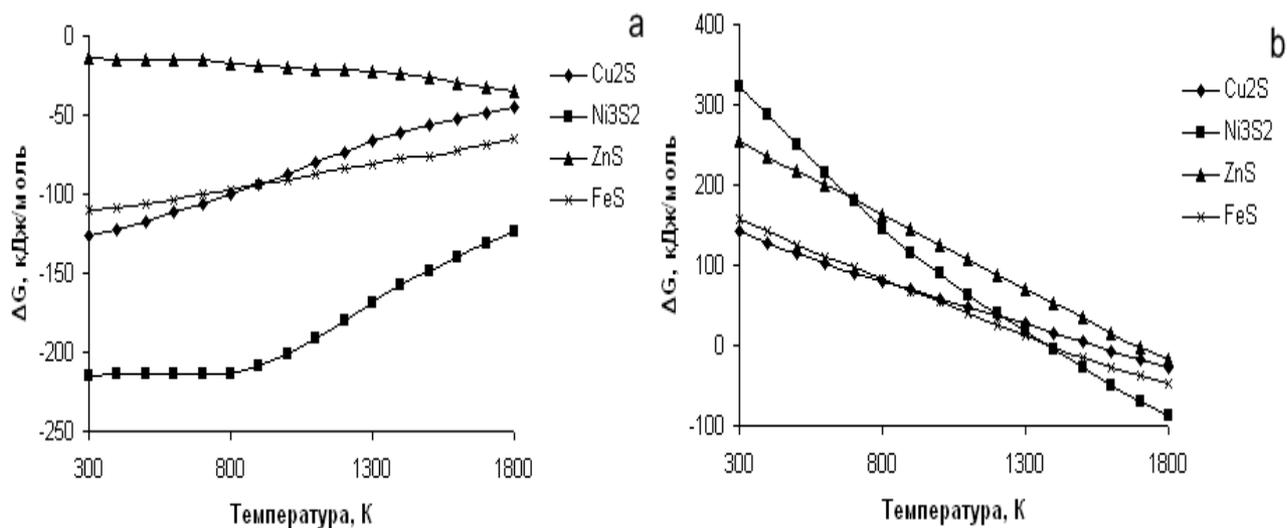


Рисунок 4 – Изменение ΔG реакций алюмо- (а) и силикотермического (б) восстановления сульфидов

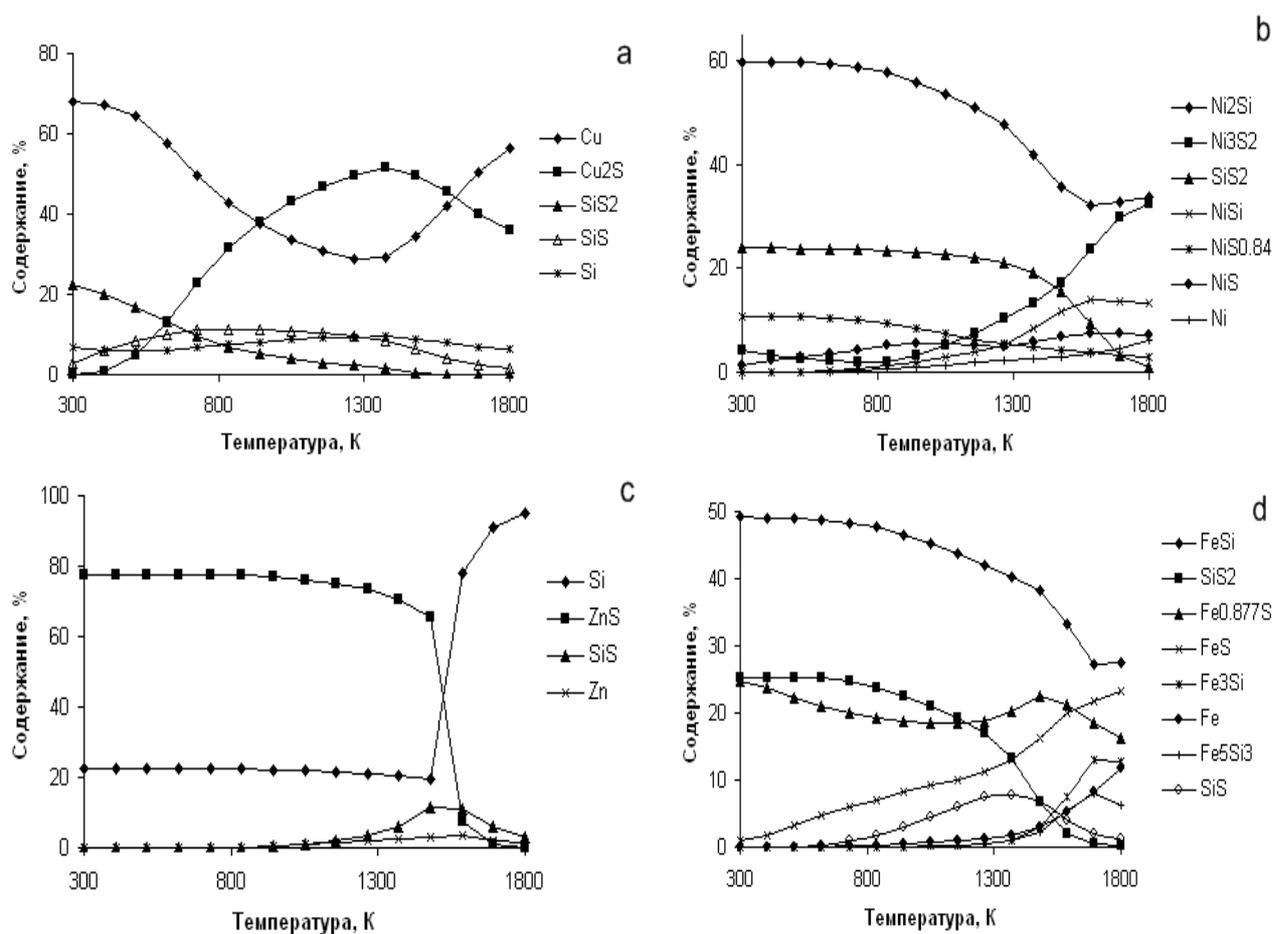


Рисунок 5 – Доли равновесных фаз по данным ТДМ в системе Me_xS-Si , где Me_xS : Cu_2S (а), Ni_3S_2 (б), ZnS (с), FeS (д)

ведёт к повышению доли меди и SiS_2 .

В системе $\text{Ni}_3\text{S}_2\text{-2Si}$ в области высоких температур металлическая составляющая представлена никелем и его силицидами - Ni_2Si , NiSi , а сульфидная - Ni_3S_2 , $\text{NiS}_{0.84}$, NiS , SiS_2 . Охлаждение рабочего тела ведет к перераспределению никеля между сульфидами и силицидами, при этом доля металла уменьшается вплоть до значений менее 0.5% при одновременном повышении доли интерметаллидов. Кремний в конденсированной фазе находится в виде SiS_2 , доля которого в диапазоне 1800–1300 К достигает 22 % и не изменяется при охлаждении.

В системе ZnS-Si , доля конденсированной фазы при повышенных температурах незначительна, продукты взаимодействия предпочтительно находятся в газовой фазе, представленной цинком (кипение при 1180 К) и SiS (1403 К). Ниже 1500 К происходит взаимодействие сульфидов с парами цинка, который переходит в конденсированный продукт в виде ZnS . В конденсированном состоянии продукты представлены ZnS и Si , доли которых составляют 78 и 22 %.

В системе FeS-Si также образуется большое число фаз, в которых железо распределено между силицидами – FeSi , Fe_3Si , Fe_5Si_3 , металлом и сульфидами – $\text{Fe}_{0.877}\text{S}$, FeS . Охлаждение рабочего тела ведет к перераспределению железа между силицидами и сульфидами, при этом повышается доля FeSi , а Fe_3Si , Fe_5Si_3 и Fe - монотонно снижаются. При 300 К в равновесии находится 50 % Fe и по 25% SiS_2 и $\text{Fe}_{0.877}\text{S}$.

Для оценки силикотермического восстановления металлов в сложных сульфидных системах взято рабочее тело на основе FeS с 5% Ni_3S_2 и 5% Cu_2S . Нагрев рабочего тела $\text{FeS-Ni}_3\text{S}_2\text{-Cu}_2\text{S}$ с 10% ферросилиция (32% Si), приводит к формированию трёх фаз - газовой, сульфидной и металлической. Никель предпочтительно переходит в интерметаллиды (Ni_2Si , NiSi , Ni), а медь остаётся в сульфидах (Cu_2S , CuS).

В системе $\text{FeS-Ni}_3\text{S}_2\text{-Cu}_2\text{S}$ с добавками по 10% CaO и ферросилиция, помимо формирования металлов и сульфидов вероятно образование оксидной фазы, за счёт взаимодействия CaO с сульфидными составляющими рабочего тела. Добавка CaO не только снижает парциальные давления серосодержащих газов, но и способствует переходу никеля из силицидов (Ni_2Si , NiSi) в элементное состояние.

Результаты ТДМ силикотермического восстановления цветных металлов и железа из их сульфидов указывают на высокую вероятность реакций, сопровождающихся образованием сульфидов кремния и интерметаллидов. Обработка оксисульфидного расплава ферросилицием (25-35% Si) позволяет перевести никель в металлическое (интерметаллид) состояние.

В 4 главе приведены результаты моделирования термоэкстракции фазой-коллектором (ферросилицием) цветных металлов из синтезированных сульфидных расплавов, а также продуктов плавки пирротиновых концентратов и руды.

Плавка концентрата, отличающегося повышенным содержанием SiO_2 (образец 1), с оксидом кальция (15 %) ведёт к образованию шлака и штейна. При этом большая доля введённого в шихту оксида кальция переходит в шлак, основными фазовыми составляющими которого являются силикаты - $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$, $\text{Ca}_3\text{Al}_{1.3}\text{Fe}_{0.7}\text{Si}_3\text{O}_{11.7}$, CaSiO_3 и CaSi_2O_5 . В штейне (рис. 6, табл. 4) выявлены троилит (FeS), пирротин ($\text{Fe}_{1-x}\text{S}_x$), пентландит ($\text{Ni}_{4.2}\text{Fe}_{4.8}\text{S}_8$), сульфид кальция (CaS), и железо-кальциевый оксисульфид ($\text{Ca}_3\text{Fe}_4\text{S}_3\text{O}_4$).

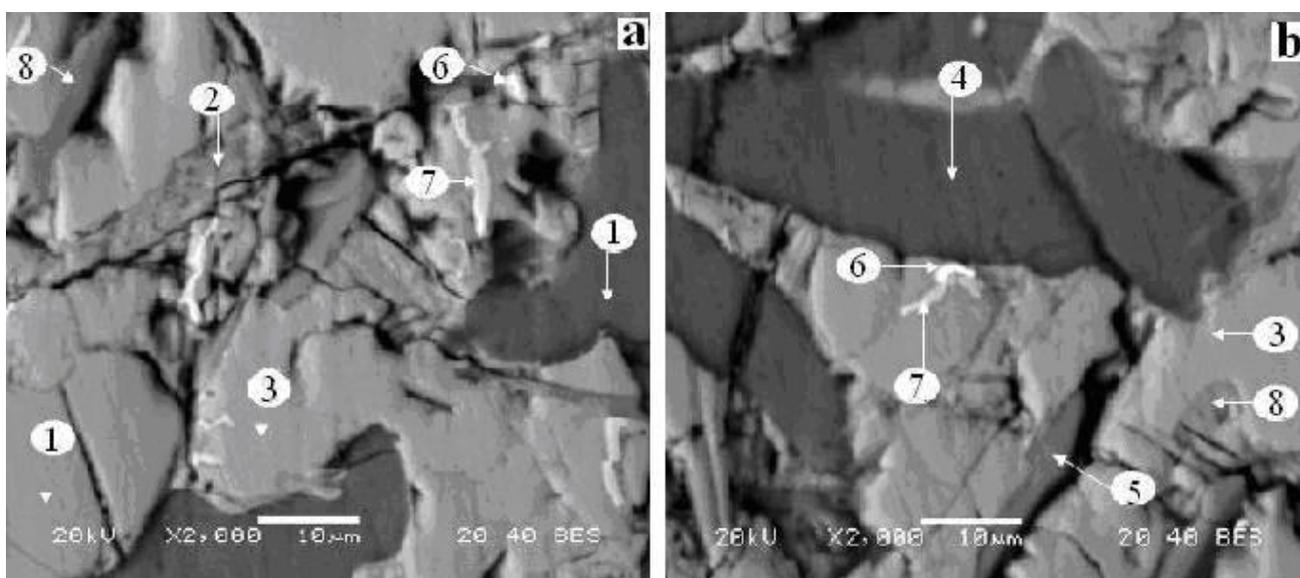


Рисунок 6 – Микроструктура штейна и точки локального зондирования фаз

Основные фазы штейна - моносulfидный твердый раствор (mms) и троилит занимают 38 и 32% площади шлифа, образуют сплошные массивные выделения, с которыми тесно срастаются пластинообразные вкрапления железокальциевого оксисульфида, доля которого составляет 3.5%. Доля

пирротин – борнитовой ассоциации (Bn_{ss} - Po_{ss}) не превышает 9.1%. Сульфид кальция (53% Ca и 42.8% S) представлен массивными (более 100 мкм) фрагментами (до 12%), которые окружены троилитом и оксисульфидом.

Таблица 4 – Результаты РСМА штейна от переплава пирротинового концентрата с CaO (по рис. 6)

№	Содержание, мас. %					Состав фазы
	Fe	Ni	S	Cu	Ca	
1	58.2 – 59.5	2.4 – 3.6	36.3 – 37.1	0.6 – 0.7	0.2	$FeS_{1.1}$
2	23.5 – 24.7	0.8	30.1 – 31.2	41.2 – 42.0	-	$Cu_{1.5}FeS_{2.2}$
3	41.2 – 41.8	20.6-21.2	34.1 – 34.3	2.7 – 3.1	0.1	$Fe_{2.1}NiS_{6.1}$
4	1.7 – 1.8	0.3 – 0.4	42.8	0.4 – 0.6	52.1 – 53.6	CaS
5	43.5 – 44.6	2.4 – 4.0	19.9	3.6 – 5.1	18.1 – 19.9	$CaFe_{1.6}S_{1.3}O_{1.2}$
6	24.2 – 29.1	23.1-23.5	5.3	2.1 – 2.9	1.0 – 2.0	Fe - Ni
7	31.3 – 32.7	53.3-60.0	5.5 – 8.8	2.5 – 2.6	0.1 – 1.3	Fe - Ni
8	40.7	0.8	19.9	0.8	22.2	$CaFe_{1.3}S_{1.1}O_{1.7}$

Вкрапления (до 2%) металла содержат Fe, Ni и Pt. Эти вкрапления выявлены на границе зерён пентландита в виде тонких (1 x 20 мкм) фрагментов, свидетельствующих о снижении растворимости металлов в оксисульфидном расплаве и их выделению как самостоятельной фазы при охлаждении.

Оксисульфидные составляющие представлены как $CaFeSO$, так и $Ca_3Fe_4S_3O_6$ в виде пластинчатых образований (5 x 50 мкм) внутри троилита. Выявлены различия в растворимости цветных металлов в указанных оксисульфидах: в $CaFeSO$ содержание как меди, так и никеля достигает 4–5 %, а в $Ca_3Fe_4S_3O_6$ – не превышает 1 %. Коэффициенты распределения меди и никеля между фазовыми составляющими штейна имеют следующие значения:

	Me/(Ni,Fe) ₉ S ₈	Me/FeS	Me/CaFeSO	Me/Ca ₃ Fe ₄ S ₃ O ₆
K_{Ni}	2.7	18.7	17.8	69.1
K_{Cu}	0.9	4.0	0.6	3.2

Так как в штейне количество пентландита существенно превышает долю металла, он является основной никельсодержащей фазой. Медь в образце штейна сконцентрирована, в основном, в борнитовом твёрдом растворе, где её содержание достигает 42%. Относительно небольшое (около 0.8 %) содержание никеля в этой фазе позволяет рассматривать её как коллектор меди. Медленное охлаждение штейна способствует переводу меди в оксисульфид и формированию металлической составляющей обогащённой никелем. Таким образом, направленной кристаллизацией оксидно-сульфидного расплава можно

сформировать фазы, обеспечивающие селекцию металлов при последующем использовании методов обогащения, что является предметом самостоятельного исследования.

Металлизированный продукт (рис. 7, табл. 5), выделенный при обработке ферросилицием (ФС 25) троилитового штейна (от плавки пирротинового концентрата с оксидом кальция), состоит из интерметаллида (Fe_5Si_3) и твердого раствора Fe_2Si - Fe_3Si . В металле выявлены единичные вкрапления сульфидной фазы. Никель в металле не образует самостоятельных фаз и растворён, как и платиноиды, в интерметаллидах.

Результаты опытов по плавке пирротинových концентратов с последующей обработкой ферросилицием сульфидного расплава подтвердили гипотезу о концентрировании никеля и драгоценных металлов в металлической составляющей, а меди в сульфидной.

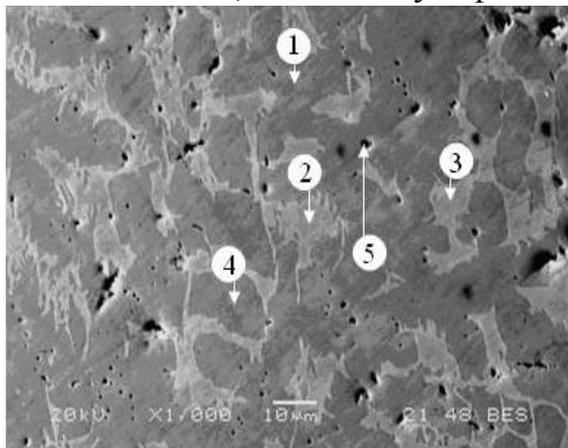


Рисунок 7 – Микроструктура металла, образованного после обработки ферросилицием троилитового штейна

Таблица 5 – Состав металлизированного продукта от обработки ферросилицием троилитового штейна (по рис. 7)

№ точки	Содержание элементов, масс. %					Фазы
	Fe	Ni	Si	Cu	S	
1	74.7	1.6	23.1	0.6	-	Fe_5Si_3
2	79.8	3.3	16.0	0.3	-	Fe_2Si , Fe_3Si
3	80.2	3.3	16.2	0.2	-	Fe_2Si , Fe_3Si
4	74.1	1.6	23.3	0.6	-	Fe_5Si_3
5	30.5	0.9	7.1	30.8	21.9	Cu_{2-x}S , FeS

Коэффициенты распределения металлов между штейном (окисульфидом) и фазой-коллектором составляют:

образец	1	2	3	4
K_{Ni}	0,45	0,9	0,2	0,34
K_{Cu}	2,6	3,5	0,2	1,4

В 5-й главе приведено обоснование основных процессов предполагаемой технологической схемы переработки пирротиновых концентратов. Головными операциями технологии являются плавка сульфидного сырья в печи Ванюкова на шлак и штейн (или гомогенный оксисульфидный расплав) с последующим отделением никеля непосредственно из штейна (оксисульфида) путём термоэкстракции ферросилицием.

Формирование и разделение расплавов в печи Ванюкова связано с комплексом реакций и процессов, скорости протекания которых определяются циркуляцией газо-жидкостных потоков. Скорости потоков газа и расплава влияют на расслаивание продуктов и осаждение капель штейна. Полагая, что движущей силой при барботаже является вдуваемый газ, его параметры, в совокупности со свойствами расплава, определяют интенсивность перемешивания и, следовательно, полноту расслаивания расплава на шлак и штейн.

Для расчёта параметров конвективных потоков выделены (рис. 8) гидродинамические зоны, характеризующиеся сплошностью газовой струи (1), её деформацией (2), разрывом (3), образованием неустойчивых пузырей (4), их дроблением (5) и всплыванием на поверхность расплава (6). В основу расчетов положены уравнения баланса энергии сил в дифференциальной форме. Балансовые уравнения составлены со следующими допущениями: газовый поток является сплошным, коэффициент динамической вязкости расплава принят постоянным, движение газа происходит в ламинарном режиме, скорость газа по направлению перпендикулярному оси потока меняется по квадратичной зависимости, вращательная составляющая газового потока не учитывается, взаимное влияние соседних струй пренебрежимо мало. В этом случае значения продолжительности существования газа в виде сплошного потока ($\Delta\tau$) составляет:

$$\Delta\tau_{кр} = \frac{\rho_r}{\beta} \left[V_1 \ln \left[\frac{\frac{\beta}{\rho_z V_{1r}} 171.7 (Fr)^{0.96} \cdot \left(\frac{\rho_z}{\rho_{ил}}\right)^{0.7}}{\sqrt[3]{1 + \left(\frac{\beta u_0}{g V_{1r} (\rho_{ил} - \rho_r)}\right)^2}} \cos \frac{\alpha}{2}} - 1 \right] - V_2 \ln \left[\frac{\frac{\beta}{\rho_r V_{2r}} 171.7 (Fr)^{0.96} \cdot \left(\frac{\rho_z}{\rho_{ил}}\right)^{0.7}}{\sqrt[3]{1 + \left(\frac{\beta u_0}{g V_{2r} (\rho_{ил} - \rho_r)}\right)^2}} \cos \frac{\alpha}{2}} - 1 \right] \right] \quad (3)$$

а продолжительность существования струи и значения мгновенной скорости потока определяется выражениями:

$$\tau_{кр} = \frac{\rho_r V_r}{\beta} \cdot \ln \left[\left(\sqrt[3]{ \frac{\frac{\beta}{\rho_r V_r} 171.7 (Fr')^{0.96} \cdot \left(\frac{\rho_z}{\rho_{шл}} \right)^{0.7}}{1 + \left(\frac{\beta u_0}{g V_r (\rho_{шл} - \rho_r)} \right)^2} \cos \frac{\alpha}{2}} - 1 \right) \right], \quad (4)$$

$$v = \sqrt{ \left(1 + \left(\frac{\beta u_0}{g V_r (\rho_{шл} - \rho_r)} \right)^2 \right) \cdot \left(\left(1 + \exp \left[\frac{\beta \tau}{\rho_r V_r} \right] \right)^2 - 1 \right) }, \quad (5)$$

где Fr – модифицированный критерий Фрунда, определяемый из соотношения $\rho_r u_0^2 / \rho_{шл} g$; α - угол раскрытия струи; $d_{пуз}$ – диаметр пузыря; u_0 - начальная скорость вдувания; ρ_a - плотность газа; V_a - расход газа; $\rho_{шл}$ - плотность среды (шлака); β - коэффициент сопротивления среды (шлака);

$$V_1 = 0.5 \cdot V_{EFBC'} = 0.042 \pi [EF^2 + EF \cdot BC + BC^2] EF = d_0; d_{кр} = d_{пуз} \cos 0.5 \alpha \sqrt[3]{0.75 \operatorname{tg} 0.5 \alpha};$$

$$0.17 \pi d_{пуз}^3 = V_{ABC} = 0.5 \pi AC^2 h = 0.125 \pi d_{кр}^3 \sin 0.5 \alpha \cos^2 0.5 \alpha;$$

$$V_1 = 0.042 \pi L [d_0^2 + d_0 d_{\dot{\epsilon} \dot{\delta}} + d_{\dot{\epsilon} \dot{\delta}}^2] \Rightarrow d_{\dot{\epsilon} \dot{\delta}} = d_{\dot{\iota} \dot{\sigma} \dot{\zeta}} \operatorname{nos} 0.5 \alpha \sqrt[3]{0.75 \operatorname{tg} 0.5 \alpha}; V_2 = 0.042 \pi d_0^2 L.$$

Используя выражения (3)–(5), при известном коэффициенте сопротивления среды, рассчитаны значение Δt (продолжительность процесса до разрыва струи) и скорость движения цельной струи в расплаве.

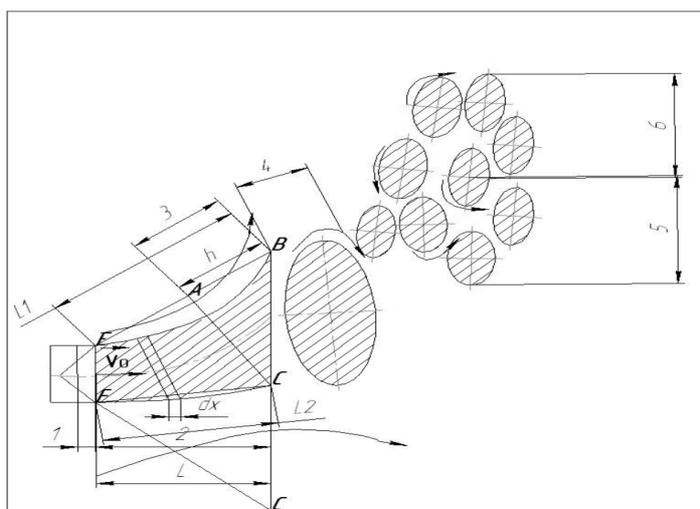


Рисунок 8 - Распад газовой струи в штейно–шлаковом расплаве

Выполненные математические выкладки позволили оценить скорость конвективных потоков в барботируемой зоне в пределах 0,8-1,0 м/с. Эти

значения использованы для оценки расслаивания штейно-шлаковой эмульсии по формуле Стокса с поправками Адамара-Рибчинского. В связи с незначительными различиями в плотности и вязкости шлака с высоким содержанием оксидов железа по сравнению со штейном с низким содержанием цветных металлов, для расслаивания эмульсии необходимо снижение производительности агрегатов на 10-30 %.

Для проведения процесса термоэкстракции металлов из сульфидных (оксисульфидных) расплавов предложено использовать ферросилиций (25% Si), как относительно легкоплавкий материал, не смешивающийся с оксисульфидными расплавами и, благодаря достаточно высокой плотности, формирующий донную фазу. В ходе балансовых экспериментов по экстракции цветных и драгоценных металлов (табл. 6) из штейна от плавки пирротинового концентрата (образец 1) установлено, что дробное введение фазы-коллектора позволяет достичь высоких (до 80 - 90 %) показателей по извлечению Ni, Pt, Pd. При трехстадийной экстракции и расходе ферросилиция на каждой стадии 5 %, суммарное сквозное извлечение (ε_{Σ}) определено из выражения:

$$\varepsilon_{\Sigma} = \varepsilon_1 + \varepsilon_2(1 - \varepsilon_1) + \varepsilon_3[1 - \varepsilon_2(1 - \varepsilon_1)], \quad (6)$$

где ε_1 , ε_2 , ε_3 – извлечение металла на каждой стадии процесса, доли единицы.

Объединение всех выделенных металлических составляющих ведёт к формированию суммарного продукта с 20.2 % Ni, 1.0% Cu, 149 г/т Pt, 257 Pd, 1.9 Au и 9,9 г/т Ag. Предполагается, что такой материал может быть переработан в цикле конвертирования медно-никелевого штейна с последующим разделением всех элементов по известной технологии.

Таблица 6 - Результаты трёхступенчатой экстракции (ФС 25) металлов из сульфидного расплава от плавки пирротинового концентрата (образец 1)

Продукты		Содержание, %, г/т								
фаза	доля, %	Ni	Cu	Fe	S	Si	Au	Ag	Pt	Pd
Штейн I	33.8	8.9	6.1	52.8	34.6	0.8	1.4	55.8	8.4	53.0
Шлак I	40.1	0.1	-	1.8	1.2	24.7	<0.1	<0.2	<1.5	<0.5
Металл I	5.2	29.4	1.0	53.4	1.0	15.5	3.8	11.8	420	420
Штейн II	89.8	4.0	4.7	42.1	26.2	3.6	0.6	54.8	2.5	21.2
Металл II	21.0	19.9	1.0	62.7	0.7	13.4	1.7	8.5	49.9	240
Штейн III	88.5	3.1	6.0	56.8	34.9	2.6	0.5	47.2	1.5	9.3
Металл III	16.3	11.1	0.9	70.6	0.6	14.2	0.2	9.9	7.7	110

На основании выполненных исследований предложена последовательность процессов (рис. 9) обеспечивающая извлечение никеля и МПГ из пирротинового сырья с низким содержанием цветных металлов: плавка в ПВ на окисульфидный расплав и последующем выделением ценных металлов обработки его ферросилицием.

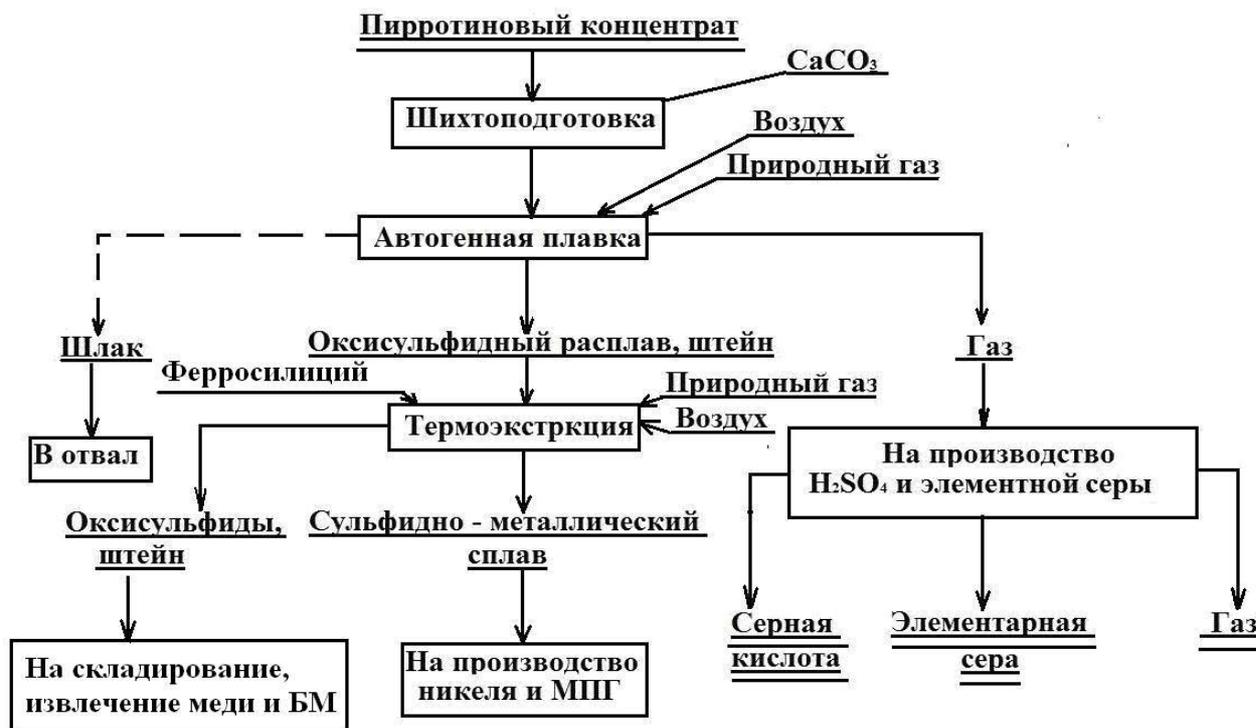


Рисунок 9 – Принципиальная технологическая схема переработки пирротинových концентратов

Экономическая оценка предлагаемой технологии, с учётом энергозатрат на процессы и стоимость извлекаемых металлов, определена рентабельность переработки концентратов содержащих не менее 2 г/т платиновых металлов или 1-7 % никеля и меди. Сравнение объёмов образования сернистого ангидрида по предлагаемой технологии с известными указало 3-5-кратное их сокращение за счет исключения операции конвертирования бедного штейна.

Предлагаемая технология позволяет вовлечь в переработку пирротинových концентраты, в настоящее время складированные в хвостохранилищах обогатительных фабрик. Процесс термоэкстракции обеспечивает извлечение ценных металлов при минимальном (около 20 %) переводе серы в газ.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. Подтверждены минералогические составы пирротиновых концентратов Норильского ГМК и руды месторождения Шануч, установлены термические свойства и фазовые превращения при их нагреве и плавлении. Определены составы оксидного и сульфидного расплавов, как продуктов плавки исходных образцов, так и их смеси с оксидом кальция. Добавка оксида кальция в шихту плавки концентратов, отличающихся низким содержанием диоксида кремния, ведет к гомогенизации расплава, причем соотношение $\text{SiO}_2/(\text{FeO}+\text{CaO})$ является определяющим фактором расслаивания системы на шлак и штейн.

2. Методами термодинамического моделирования выявлена возможность силико- и алюмотермического восстановления меди, никеля, железа и цинка из их сульфидов. Показано, что продуктами силикотермического восстановления Ni_3S_2 , Cu_2S , FeS являются металлы, интерметаллиды и сульфид кремния. Определены коэффициенты распределения и степени перехода цветных металлов в металлическую фазу при введении ферросилиция в рабочие тела $\text{FeS-Ni}_3\text{S}_2\text{-Cu}_2\text{S}$ и $\text{FeS-Ni}_3\text{S}_2\text{-Cu}_2\text{S-CaO}$. Для термоэкстракции цветных металлов из сульфидных расплавов предложен ферросилиций с 25-35 % Si как материал обладающий необходимой плотностью и температурой плавления для формирования жидкой донной фазы при 1600 К.

3. Установлены параметры термоэкстракции ($T - 1573\text{-}1673$ К, $\tau - 20$ мин.) цветных металлов из сульфидного (оксисульфидного) расплава при использовании ферросилиция как фазы-коллектора. Определены коэффициенты распределения меди, никеля и МПГ между сульфидным и металлическим расплавами. Экспериментально установлена возможность концентрирования никеля и МПГ в металле, а серы, железа, меди и благородных металлов – в сульфидном (оксисульфидном) расплаве. Дробная подача фазы-коллектора в сульфидный расплав позволяет повысить показатели термоэкстракции и довести извлечение никеля до 80 - 90 %.

4. Предложены математические уравнения для расчёта параметров движения и распада газового потока в барботируемом расплаве печи ПВ. Расчётные скорости конвективных потоков в барботажном агрегате достигают 1 м/с, их учет при оценке расслаивания штейно-шлаковой эмульсии позволяет обосновать производительность агрегата.

5. Предложена технологическая схема переработки пирротиновых руд и концентратов, включающая плавку шихты в печи Ванюкова с последующей обработкой ферросилицием оксисульфидного расплава. Образующийся металлический продукт, концентрирующий никель и МПГ, предполагается конвертировать совместно с медно–никелевым штейном с последующим разделением ценных металлов по известной технологии. Используемые процессы обеспечивают ингибирование выделения сернистых газов и формирование удобного для складирования сульфидного продукта. Укрупненная эколого-экономическая оценка предлагаемых технических решений указала на их эффективность для пирротиновых руд и концентратов с повышенным содержанием никеля (более 0.8%) и МПГ (> 2 г/т).

Основное содержание работы изложено в следующих печатных работах:

В научных изданиях, рекомендованных ВАК:

1. Толокнов, Д. А. Формы нахождения цветных металлов в троилитовом штейне, насыщенном оксидом кальция [Текст] / Д. А. Толокнов, Е. Н. Селиванов, Р. И. Гуляева, Н. И. Сельменских // Расплавы. – 2012. – № 6. – С. 43–48.

2. Толокнов, Д. А. Термодинамическое моделирование металлотермического восстановления сульфидов. Часть 1. Алюмотермия [Текст] / Д. А. Толокнов, Е. Н. Селиванов, Р. И. Гуляева // Бутлеровские сообщения. – 2012. – Т. 29. – № 1. – С. 84–88.

3. Толокнов, Д. А. Термодинамическое моделирование металлотермического восстановления сульфидов. Часть 2. Силикотермия [Текст] / Д. А. Толокнов, Е. Н. Селиванов, Р. И. Гуляева // Бутлеровские сообщения. – 2012. – Т. 29. – № 1. – С. 89–92.

4. Селиванов, Е. Н. Структура продуктов хлорирующего и сульфат-хлорирующего обжига никелевого фанштейна [Текст] / Е. Н. Селиванов, Р. И. Гуляева, Д. А. Толокнов, А. С. Авдеев, С. В. Книсс // Известия ВУЗов. Цветная металлургия. – 2013. – № 5. – С.17–22.

В других изданиях:

5. Селиванов, Е. Н. Осаждение магнетита при плавке медно-цинковых концентратов в печи Ванюкова [Текст] / Е. Н. Селиванов, Р. И. Гуляева, Д. А. Толокнов // Цветная металлургия. – 2010. – № 7. – С. 3–10.

6. Толокнов, Д. А. Термоэкстракция цветных металлов из сульфидных расплавов [Текст] / Д. А. Толокнов, Е. Н. Селиванов, Р. И. Гуляева, Л. Ю. Удоева // Цветная металлургия. – 2010. – № 11. – С. 42–43.
7. Селиванов, Е. Н. Перспективы плавки оксидных и сульфидных руд на медно-никелевый штейн [Текст] / Е. Н. Селиванов, Д. А. Толокнов, В. М. Чумарев // Цветная металлургия. – 2011. – № 11. – С. 41–43.
8. Толокнов, Д. А. Термодинамические закономерности восстановления сульфидов меди и цинка в среде монооксида углерода [Текст] / Д. А. Толокнов, Е. Н. Селиванов, Р. И. Гуляева // Труды XI Российского семинара «Компьютерное моделирование физико-химических свойств стекол и расплавов». Курган: КГУ, 2012. – С. 48–50.
9. Толокнов, Д. А. Оценка эффективности порционной экстракции ферросилицием сульфидного расплава [Текст] / Д. А. Толокнов, Е. Н. Селиванов // Сборник трудов IX Российской конференции молодых учёных и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов». М.: ИМЕТ РАН, 2012. – С. 100–101.
10. Толокнов, Д. А. Расчет сплошности газового потока при барботаже штейно-шлакового расплава [Текст] / Д. А. Толокнов, Е. Н. Селиванов // Сборник докладов IV международного конгресса «Цветные металлы – 2012». Красноярск: Версо, 2012. – С. 92–95.
11. Селиванов, Е. Н. Фазовые превращения при взаимодействии сульфидов железа, никеля и меди с оксидом кальция [Текст] / Е. Н. Селиванов, Р. И. Гуляева, А. Д. Вершинин, Д. А. Толокнов // Труды XI российского семинара «Компьютерное моделирование физико-химических свойств стекол и расплавов». Курган: КГУ, 2012. – С. 38–40.
12. Толокнов, Д. А. Процессы прямого восстановления сульфидов и перспективы их использования в металлургии [Текст] / Д. А. Толокнов, Е. Н. Селиванов, Р. И. Гуляева // Труды 11 международной науч.-техн. конференции «Современные металлические материалы и технологии», Санкт-Петербург: СПбГПУ, 2011. – С. 167–168.
13. Гуляева, Р. И. Фазовый состав и формы нахождения металлов в никель-пирротиновых продуктах обогащения медно-никелевых руд [Текст] / Р. И. Гуляева, Е. Н. Селиванов, Л. Ю. Удоева, А. Д. Вершинин, Д. А. Толокнов // Материалы 16 международной науч.-техн. конференции «Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья». Екатеринбург: Форт Диалог Исеть, 2011. – С. 326–330.
14. Толокнов, Д. А. Исследование микроструктуры руды месторождения Шануч [Текст] / Д. А. Толокнов, Е. Н. Селиванов, А. Д. Вершинин, А. А. Панкратов // Сборник трудов совещания ЦКП «Рациональное

природопользование и передовые технологии материалов», Екатеринбург: ИМЕТ УрО РАН, 2010. – С. 92–97.

15. Toloknov, D. A. Thermodynamic simulation of the inter phase distribution of metals in system FeS-Cu₂S-Ni₃S₂-[Fe-Si] [Электронный ресурс] / D. A. Toloknov, E. N. Selivanov, L. Y. Udоеva // Abstract book of 7th International Conference on Diffusion In Solids and Liquids – DSL-2011, Algarve, Portugal, 2011. – P. 127. – (CD-ROM).

16. Толокнов, Д. А. Алюмотермическое восстановление сульфидов никеля и железа [Текст] / Д. А. Толокнов, Е. Н. Селиванов, Р. И. Гуляева // Труды XIII российск. конференции «Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов», Екатеринбург: УрО РАН, 2011. – Т. 2. – С. 56–58.

17. Гуляева, Р. И. Восстановление монооксидом углерода сульфидов никеля и железа с участием оксида кальция [Текст] / Р. И. Гуляева, Д. А. Толокнов, Е. Н. Селиванов // Труды международной научн. конференции «Физико-химические основы металлургических процессов». – М.: ИМЕТ РАН, 2012. – С. 87.

18. Селиванов, Е. Н. Термоэкстракционное извлечение цветных металлов из сульфидных расплавов [Текст] / Е. Н. Селиванов, Р. И. Гуляева, Д. А. Толокнов, Е. С. Корепанова, Д. В. Блинков / Труды 9 междунар. науч.-практ. конференции «Исследование, разработка и применение высоких технологий в промышленности». С.Петербург: СПбГПУ, 2010. – С. 337–339.

19. Пат. 2501867 Российская Федерация, МПК С22В11/02, С22В5/04, С22В9/22. Способ переработки сульфидных медно-никелевых материалов, содержащих металлы платиновой группы [Текст] / Селиванов Е. Н., Удоева Л. Ю., Толокнов Д. А., Чумарев В. М., Гуляева Р. И.; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук (ИМЕТ УрО РАН) (RU); заявл. 24.09.12; опубл. 20.12.13, Бюл. № 35.

Бумага писчая. Плоская печать. Усл. печ. л. 1,0

Усл. изд. л. 1,0. Тираж 110 экз. Заказ

Ризография НИЧ УрФУ

620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19