

На правах рукописи

СИНЁВА Светлана Игоревна

**ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В
ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СУЛЬФИДНО-МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ
НИКЕЛЕВОГО И МЕДНО-НИКЕЛЕВОГО ПРОИЗВОДСТВА**

Специальность: 05.16.02. – Metallургия черных, цветных
и редких металлов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Санкт-Петербург – 2010

Работа выполнена в ООО «Институт ГИПРОНИКЕЛЬ»

Научный руководитель

доктор технических наук, профессор
Цымбулов Леонид Борисович

Официальные оппоненты:

доктор технических наук, профессор
Кзаков Александр Анатольевич

кандидат технических наук, доцент
Коновалов Георгий Владимирович

Ведущая организация: ГНЦ РФ «Институт Гинцветмет»

Защита состоится « 16 » декабря 2010г. в 16.⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 212.229.03 в Государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный политехнический университет» по адресу: 195251, г. Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 29, химический корпус, ауд. 51.

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке ГОУ ВПО Санкт-Петербургский государственный политехнический университет.

Автореферат разослан " ____ " _____ 2010г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 212.229.03
доктор технических наук, профессор

Кондратьев С.Ю.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

В большинстве технологических схем переработки сульфидного медного и медно-никелевого сырья, а также окисленных никелевых руд образуются металлические и сульфидно-металлические продукты, содержащие в качестве основных компонентов Fe, Ni, Cu и S.

Информация о фазовых превращениях при изменении температуры в системе Fe-Ni-Cu-S, а также в граничных трехкомпонентных системах Cu-Ni-Fe, Fe-Ni-S, Cu-Ni-S и Cu-Fe-S необходима для прогнозирования температур плавления и кристаллизации, фазового состава и состава фаз ряда металлургических полупродуктов. Результаты таких прогнозов важны при разработке новых и совершенствовании действующих процессов в металлургии меди и никеля. Зная изменение фазового состава и составов равновесных фаз при изменении составов и температур обсуждаемых трехкомпонентных систем, можно прогнозировать и предупреждать технологические проблемы, возникающие при изменении параметров металлургических процессов или состава перерабатываемого сырья. Примерами возможных технологических трудностей являются образование настывы в печных агрегатах, раскисление расплава на две жидкие фазы, гетерогенизация расплавов и проч.

В частности, трехкомпонентная система Fe-Ni-S лежит в основе штейнов, получаемых при восстановительно-сульфидирующей плавке окисленных никелевых руд или сульфидирования ферроникеля. Система Cu-Fe-S моделирует штейны, образующиеся в результате плавки медных концентратов. Система Cu-Ni-S лежит в основе фанштейнов медно-никелевого производства. Представления о закономерностях кристаллизации составов системы Cu-Ni-S важны для выбора режимов охлаждения фанштейнов. В рамках концепции развития ЗФ ОАО «ГМК «Норильский никель» особенно актуальным является прогнозирование температур фазовых превращений, фазового состава и состава фаз медистых фанштейнов (отношение Cu:Ni \approx 2:1), которые могут быть получены при переходе обогатительного производства на получение коллективного концентрата с аналогичным соотношением Cu:Ni. Определение температур ликвидус и солидус в системе Cu-Ni-Fe приобретает актуальность в связи с развитием процессов барботажного обеднения шлаков медно-никелевого производства без использования сульфидизатора (Ausmelt, двухзонная печь Ванюкова).

Закономерности изменения температур фазовых превращений при изменении состава обсуждаемых систем остаются недостаточно изученными и во многих случаях не могут быть определены расчетными методами. Построение указанных зависимостей требует проведения экспериментальных исследований.

Цель работы

Исследование фазовых превращений в трехкомпонентных системах Fe-Ni-S, Cu-Fe-S, Cu-Ni-S и Cu-Ni-Fe и использование полученных результатов для решения технологических задач в медном, медно-никелевом и никелевом производствах.

Методы исследований

Дифференциальный термический анализ (ДТА), растровая электронная микроскопия (РЭМ), рентгеноспектральный микроанализ (РСМА), методы химического анализа, термодинамический анализ, статистическая обработка данных.

Научная новизна

1. Получены экспериментальные данные о положении изотерм ликвидус в высокосернистой области системы Fe-Ni-S (выше 20% масс S). Уточнены температура (789°C) и состав (% масс): 37 Fe, 37 Ni и 26 S, протекания четырехфазного превращения II рода в системе Fe-Ni-S.

2. Представлены схема кристаллизации с указанием температур протекания трехфазных и четырехфазных равновесий, а также проекция поверхности солидус системы Cu-Ni-S. Дополнены данные о положении границ области расщавления, направлении конод и расположения критической точки несмешиваемости состава (% масс): 59 Cu, 24 Ni, 17 S.

3. Построена проекция поверхности солидус системы Fe-Cu-S с указанием характеристических температур превращений. Проведено уточнение температур, фазового состава и состава равновесных фаз при протекании трех четырехфазных реакций в трехкомпонентной системе Fe-Cu-S: эвтектической при 914°C (I рода), перитектической при 1070°C (II рода) и монотектической при 1074°C .

4. Определено положение области твердофазного расщавления в системе Cu-Ni-Fe, характер изменения температур солидус в пределах обсуждаемой области, а также температура (1123°C) и расположение (% масс): 40 Fe, 20 Ni и 40 Cu критической точки расщавления. Построены проекции поверхностей ликвидус и солидус металлической системы во всем диапазоне составов с использованием комплекса экспериментальных методов

Практическая значимость

1. Результаты исследований фазовых превращений в трехкомпонентных системах Cu-Ni-Fe, Fe-Ni-S, Cu-Ni-S и Fe-Cu-S могут быть использованы при составлении термодинамических баз данных, применяемых при работе различных программных пакетов, позволяющих моделировать диаграммы фазовых равновесий изученных систем.

2. На основании данных о поверхности ликвидус системы Fe-Ni-S даны рекомендации по изменению составов штейнов шахтных печей при изменении состава исходного сырья на комбинате "Южуралникель", позволяющие избежать образования металлизированной

подовой настыли.

3. На основании выявленных закономерностей кристаллизации составов системы Cu-Ni-S показано, что при получении медистых фанштейнов с соотношением Cu:Ni \approx 2:1 качественное флотационное разделение фанштейнов возможно только при содержании серы в них выше 20,5% масс.

4. Для реализации процесса переработки медных руд и концентратов в двухзонной печи Ванюкова с применением результатов исследований системы Fe-Cu-S установлена минимальная концентрация серы в штейне, позволяющая избежать расслоения штейна на сульфидный и металлический расплавы.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Результаты исследований фазовых превращений в металлической и сульфидно-металлических системах Cu-Ni-Fe, Fe-Ni-S, Cu-Ni-S и Fe-Cu-S.

2. Положения проекций поверхностей солидус исследованных трехкомпонентных систем.

3. Закономерности кристаллизации расплавов систем Fe-Ni-S, Cu-Ni-S и Fe-Cu-S, позволяющие прогнозировать изменение фазового состава и состава фаз полупродуктов никелевого и медно-никелевого производства при изменении температуры.

Апробация работы

Результаты работы докладывались и обсуждались на V Российской научно-практической конференции “Физические свойства металлов и сплавов” (Екатеринбург, ноябрь, 2009), на XI международной выставке “Высокие технологии XXI века” (Москва, апрель, 2010) и на конференции молодых специалистов ООО “Институт Гипроникель” (Санкт-Петербург, июнь, 2010).

Публикации

Основные положения диссертации опубликованы в 8 печатных трудах, из них 6 статей в изданиях, рекомендованных ВАК Министерства образования и науки РФ.

Автор выражает благодарность за научное руководство и творческую помощь в постановке задач исследования и обсуждении полученных результатов канд.техн.наук Старых Р.В.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована необходимость исследования фазовых превращений в трехкомпонентных системах Cu-Ni-Fe, Fe-Ni-S, Cu-Ni-S и Cu-Fe-S для решения ряда технологических задач в пирометаллургии меди и никеля.

1. Исследования фазовых превращений в трехкомпонентных сульфидно-металлических системах, а также двойных системах Me-Me и Me-S. Обзор литературы.

Выполнен обзор работ, посвященных исследованиям фазовых превращений в трехкомпонентных системах Cu-Ni-Fe, Fe-Ni-S, Cu-Ni-S и Cu-Fe-S, а также граничных двойных и псевдодвойных системах.

Достаточный объем литературных сведений о протекании фазовых превращений в двойных системах позволяет выбрать наиболее согласованные данные о температурах и составах фаз при протекании невариантных реакций. Обладая информацией о характере протекания фазовых превращений в двойных граничных системах, удастся спрогнозировать особенности протекания трехфазных и четырехфазных взаимодействий в трехкомпонентных системах и определить области составов, требующих детального экспериментального исследования.

В результате обзора работ, посвященных исследованиям фазовых превращений трехкомпонентных систем Cu-Ni-Fe, Fe-Ni-S, Cu-Ni-S и Fe-Cu-S показана различная степень изученности той или иной области составов обсуждаемых систем. Так, для металлической системы Cu-Ni-Fe установлено отсутствие экспериментальных данных об изменении температур ликвидус и солидус в широком диапазоне составов. Отмечено, что имеющиеся расчетные результаты характеризуются значительными расхождениями. Кроме того, ни в одной из рассмотренных работ не приведены линии моновариантных перитектических реакций, которые должны протекать в объеме трехкомпонентной системы, исходя из особенностей граничных систем Fe-Ni и Fe-Cu. Несмотря на значительный объем работ, посвященных изучению фазовых равновесий в трехкомпонентной системе Fe-Ni-S, существует ряд разногласий относительно характера, температуры и состава протекания невариантного равновесия II рода, наличие которого установлено в обсуждаемой системе. Как показал обзор литературы, исследование фазовых превращений в системах Cu-Ni-S и Fe-Cu-S сопряжено с рядом методических сложностей. К ним относятся высокое парциальное давление серы над сульфидными расплавами, и, как следствие, изменение состава образца в процессе его приготовления. Область жидкофазного расслаивания, занимающая значительную область составов систем Cu-Ni-S и Fe-Cu-S, затрудняет получение гомогенизированного образца целевого состава. Вероятно, указанные факторы обуславливают противоречия и недостаточный объем литературных данных о протекании трехфазных и четырехфазных превращений в исследуемых системах.

Кроме того, ни для одной из обсуждаемых систем не обнаружено сведений, отражающих положение изотерм солидус. Информация о поверхности солидус системы необходима для представления фазового состава и состава фаз при температурах кристаллизации.

Следует отметить, что исследование твердофазных превращений в рамках данной работы не проводилось, так как большую значимость при производстве цветных металлов представляет информация о протекании фазовых превращений в области равновесий “расплав – твердый раствор”.

В результате проведения обзора литературных источников установлены недостаточный объем литературных данных и ряд разногласий относительно протекания неинвариантных и инвариантных взаимодействий. Показана целесообразность исследований фазовых превращений в трехкомпонентных системах Fe-Ni-Cu, Fe-Ni-S, Cu-Ni-S и Fe-Cu-S.

2. Термодинамическое моделирование диаграмм фазовых равновесий систем Fe-Ni-Cu, Fe-Ni-S, Cu-Ni-S и Fe-Cu-S

В главе проведен анализ применимости существующих термодинамических моделей для построения диаграмм фазовых равновесий обсуждаемых систем. Термодинамическое моделирование проводилось с использованием программного обеспечения Factsage. Программный пакет Factsage включает в себя обширные базы термодинамических данных чистых веществ, двухкомпонентных и более сложных систем, отличается систематизацией и надежностью исходных данных, широким спектром возможностей для моделирования. Результаты моделирования двухкомпонентных граничных систем Me₁-Me₂ и Me-S в целом показали высокую согласованность расчетных и экспериментальных данных. Исключение составляет двухкомпонентная система Cu-S, диаграмма фазовых равновесий которой смоделирована в ограниченном диапазоне составов (до области гомогенности сульфида меди), а температуры протекания монотектического и эвтектического равновесий не согласуются с данными экспериментальных исследований. Сложности термодинамического моделирования обсуждаемой системы обусловлены, вероятно, резким изменением термодинамических свойств системы вблизи области расслаивания.

Построенная с применением программного пакета Factsage поверхность ликвидус системы Cu-Ni-Fe характеризуется высокой согласованностью с данными других расчетных работ. При построении диаграммы плавкости сульфидной системы Fe-Ni-S удалось получить надежные результаты о характере протекания трехфазных эвтектических равновесий и неинвариантного равновесия II рода. Тем не менее, в высокосернистой области составов (выше 20% масс S) обнаружено несоответствие расчетных и экспериментальных данных относительно природы протекания трехфазного перитектического превращения. Разногласия, в частности, обусловлены выбором различных сечений, ограничивающих систему Fe-Ni-S по содержанию серы. При моделировании трехкомпонентных сульфидных систем Cu-Ni-S и Fe-Cu-S основным ограничением для применения термодинамических моделей является

область жидкофазного расслаивания, занимающая значительный диапазон составов обсуждаемых систем. В связи с недостаточным объемом термодинамических данных в программном пакете Factsage, используемых при построении диаграмм фазовых равновесий обсуждаемых трехкомпонентных систем, показана целесообразность проведения экспериментальных исследований.

3. Материалы и методика проведения экспериментов

Основными методами, используемыми при проведении исследований, были выбраны дифференциально-термический анализ (ДТА), растровая электронная микроскопия (РЭМ) и рентгеноспектральный микроанализ (РСМА). Метод ДТА является наиболее информативным при определении характера и температурного диапазона физико-химических превращений, происходящих в веществе при нагревании (охлаждении) по заданной температурной программе. С применением методов РЭМ и РСМА определялись составы и строение экспериментальных образцов.

При выборе составов экспериментальных образцов использована схема лучевых сечений концентрационного треугольника. Полученная сетка составов наиболее полно охватывает исследуемые области трехкомпонентных систем. Дополнительно для исследования выбраны составы, находящиеся вблизи границ областей расслаивания, предполагаемого расположения линий моновариантных и точек невариантных равновесий. Всего для экспериментального исследования выбрано свыше 300 составов систем Cu-Ni-Fe, Fe-Ni-S, Cu-Ni-S и Cu-Fe-S.

Для приготовления образцов использовались металлы высокой чистоты и их сульфиды. Сульфиды получены путем сплавления металлов и серы в атмосфере аргона марки ВЧ. Предварительно поток аргона очищался от кислорода путем пропускания через печь, заполненную титановой стружкой и нагретую до температуры 750⁰С. Затем газ с целью осушения пропускался через камеру с перхлоратом магния. Составы приготовленных сульфидов оценивались методами химического и рентгенофазового анализов. Показано, что полученные составы находятся в пределах областей гомогенности сульфидов Cu_{2±x}S, Ni_{1±x}S, Fe_{1±x}S.

При приготовлении экспериментальных составов металлы и их сульфиды в заданном соотношении помещали в тонкостенные кварцевые ампулы и вакуумировали до остаточного давления ниже 10⁻² мм рт.ст., затем запаивали. Запаянные в ампулы навески массой 500 мг нагревали в индукционной печи до температур, на 100-150⁰С превышающих ориентировочную температуру ликвидус экспериментальных составов, выдерживали при заданной температуре в течение 20-30 минут, после чего ампулы с содержимым закачивали в воду.

Подобная система пробоподготовки необходима для получения однородной пробы, состав которой по всему объему отвечает заданному составу образца.

Термоаналитические исследования экспериментальных образцов выполнены с использованием термического анализатора Setsys Evolution – 1750 производства Setaram (Франция). Схематическое изображение термоанализатора представлено на рис. 1. Установка предназначена для проведения комплексного дифференциального термического и термогравиметрического анализов. Характеризуется широким температурным диапазоном работы (от комнатных температур до 1750⁰С), высокой чувствительностью к измеряемым величинам тепловых эффектов (0,3 – 1 мкВ/мВт), позволяет контролировать газовую фазу камеры печи, изменять скорости нагрева от 1 до 50 град/мин. После процесса калибровки рабочих термопар по температурам плавления металлов высокой чистоты погрешность определения температур ликвидус чистых веществ находится в пределах ±1-2⁰С. В связи со склонностью экспериментальных образцов к переохлаждению данные снимались на участке нагрева.

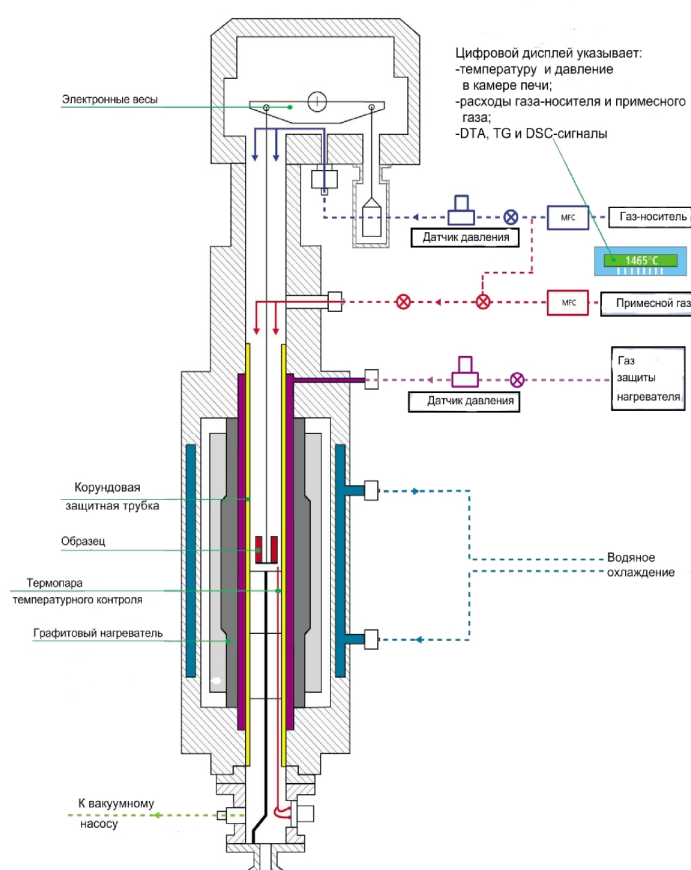


Рисунок 1 - Схематическое изображение термогравиметрического анализатора Setsys Evolution

При проведении термоаналитических экспериментов образцы массой 40-50 мг нагревались со скоростью 15⁰С/мин в атмосфере аргона марки ВЧ, предварительно очищенного от кислорода и влаги. Для обеспечения парциального давления кислорода, не допускающего окисления образца, камера печи вакуумировалась до остаточного давления 1,5 мм рт. ст.,

затем заполнялась аргоном до величины атмосферного давления. Указанная операция повторялась несколько раз. Для обеспечения удовлетворительного теплообмена эксперименты проводились в динамической атмосфере аргона, расход которого составлял 40-50 мл/мин. В качестве держателей образцов использовались корундовые тигли объемом 100мл.

Исследования составов и строения экспериментальных образцов проводились с использованием растрового электронного микроскопа Tescan 5130 (Чехия) с системой микроанализа PGT (США) на базе энергодисперсионного спектрометра.

При построении диаграмм фазовых равновесий трехкомпонентных систем Cu-Ni-Fe, Fe-Ni-S, Cu-Ni-S и Cu-Fe-S в качестве реперных точек использованы температуры ликвидус и солидус экспериментальных образцов, а также температуры фазовых превращений двойных граничных систем. Характер и температуры фазовых превращений определялись на основе расшифровки дифференциальных термических кривых, полученных в результате проведения термоаналитических экспериментов. На основе аппроксимации экспериментальных данных определены температуры ликвидус и солидус во всем диапазоне составов трехкомпонентных систем. На рис.2 графически представлена методика построения изотерм на основе экспериментальных данных.

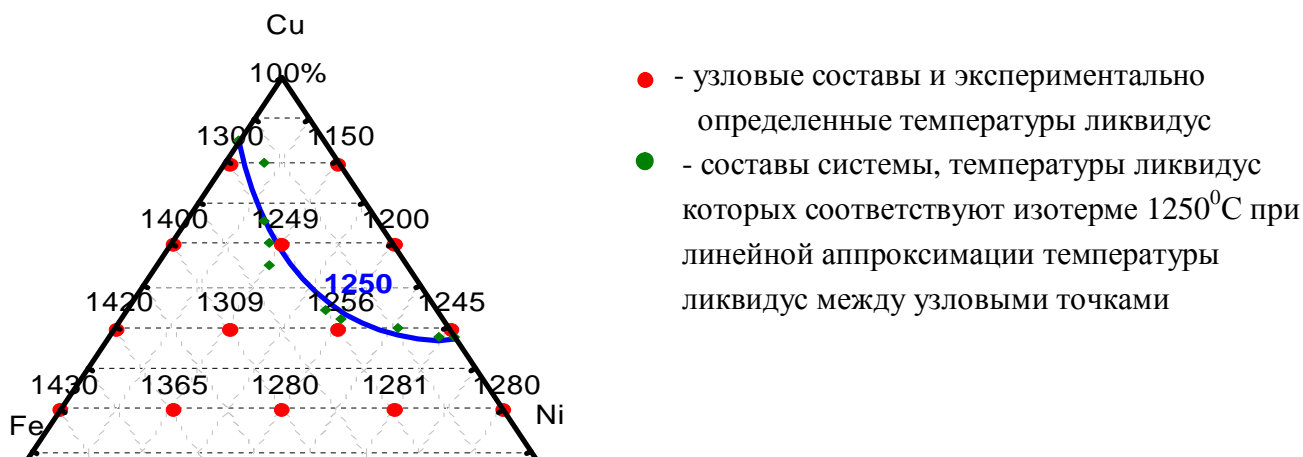


Рисунок 2 - Часть концентрационного треугольника Fe-Ni-Cu (> 60% масс Cu), иллюстрирующая методику построения изотерм

При построении изотерм ряд составов, характеризующихся выбранными температурами ликвидус или солидус, описывался полиномами третьей степени с использованием метода наименьших квадратов.

4. Диаграмма плавкости трехкомпонентной сульфидной системы Fe-Ni-S и вариант ее использования при коррекции составов штейнов никелевого производства

На рис. 3 приведена поверхность ликвидус трехкомпонентной системы, построенная с использованием комплекса описанных выше экспериментальных методов.

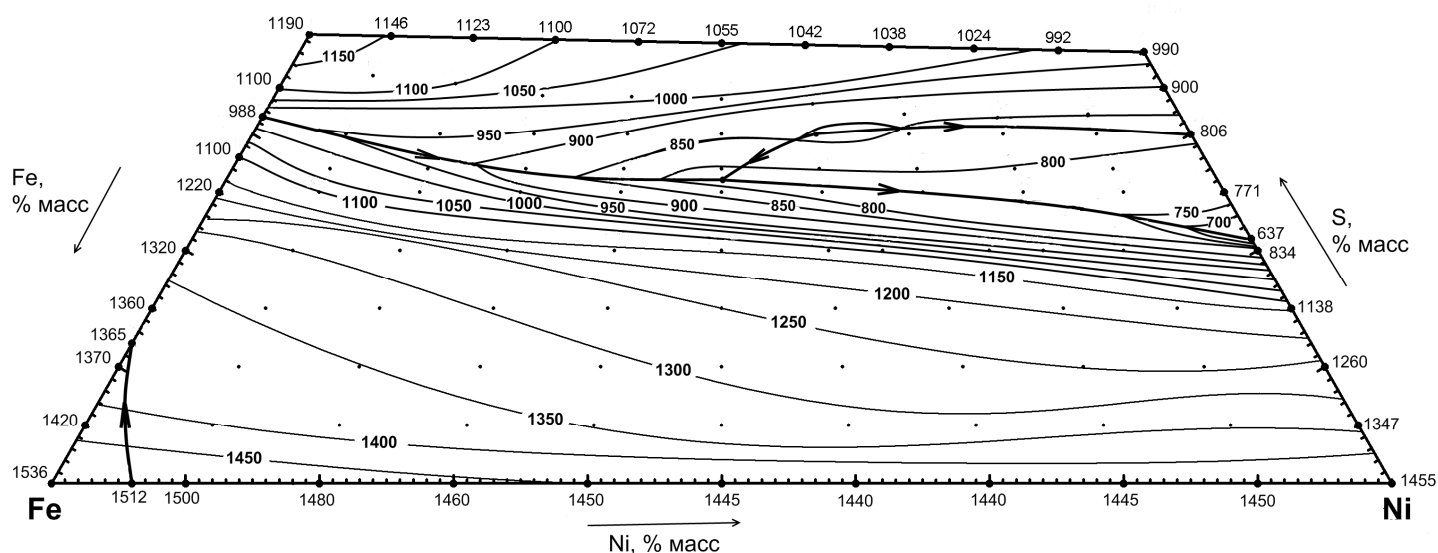
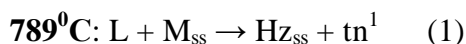


Рисунок 3 - Проекция поверхности ликвидус системы Fe-Ni-S

Определены схемы протекания моновариантных эвтектических и перитектического превращений, а также четырехфазного превращения II рода. Показано, что при температуре 789°C в системе Fe-Ni-S протекает невариантная реакция II рода по следующей схеме:



Для подтверждения корректности выбранной методики экспериментального исследования фазовых превращений в трехкомпонентных системах проведено сравнение изотерм ликвидус в области высокотемпературных равновесий жидкого расплава и металлического твердого раствора, определенных нами и авторами других исследований. Показана высокая согласованность полученных результатов. Максимальное отличие в положении изотерм наблюдается при температуре 1300°C и составляет менее 3% масс, что свидетельствует об адекватности выбранной методики проведения экспериментов.

Информация о проекции поверхности ликвидус системы Fe-Ni-S может быть использована в металлургии никеля. Изменение состава рудного сырья комбината «Южуралникель» обуславливает изменение составов штейнов шахтных печей. Увеличение содержания железа в штейнах приводит к росту температур их плавления и сопровождается увеличением вероятности формирования металлизированной настыви. В данном случае настывь – тугоплавкая фаза, представляющая металлический твердый раствор переменного состава (Fe-Ni); приводит к сложностям эксплуатации металлургического агрегата.

¹Расшифровка обозначения фаз и их составы (% масс):

L-расплав: 37 Fe- 37 Ni- 26 S;

M_{ss} – моносulfидный твердый раствор: 59,2 Fe- 4 Ni - 36,8 S ;

Hz_{ss} – хизлеудитовый твердый раствор на основе сульфида Ni_3S_2 , обладающий широкой областью гомогенности (от 23,5 до 30,5% масс S и до $\approx 35\%$ масс Fe);

tn – твердый раствор ферроникеля: 50 Fe - 49,5 Ni- 0,5 S.

На рис. 4 приведена область поверхности ликвидус системы Fe-Ni-S, отвечающая составам штейнов переработки окисленных никелевых руд.

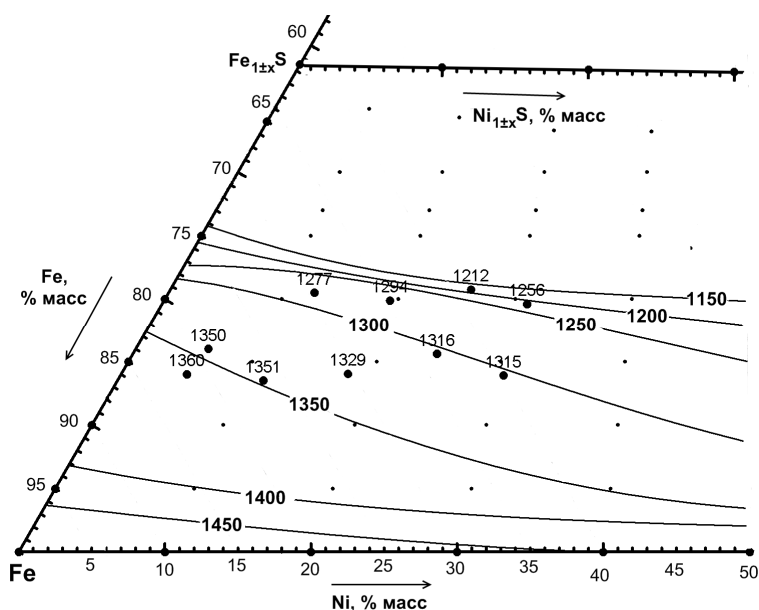


Рисунок 4 - Область поверхности ликвидус системы Fe-Ni-S, отвечающая составам промышленных штейнов переработки окисленных никелевых руд

Жирными точками отмечены составы промышленных штейнов с экспериментально определенными температурами ликвидус. Согласованность температур ликвидус промышленных штейнов и положения изотерм ликвидус системы Fe-Ni-S подтверждает возможность использования диаграммы плавкости обсуждаемой системы для прогнозирования температур плавления промышленных штейнов. Показано, что в обсуждаемой области составов значительное влияние на температуры ликвидус оказывает содержание никеля и серы. Установлено, что для недопущения формирования металлизированной настыви при снижении содержания никеля в штейнах необходимо увеличивать содержание в них серы и, соответственно, при увеличении содержания никеля содержание серы может быть снижено до 20% масс. Технологам плавильного цеха предлагается использовать следующую приближенную рекомендацию: на каждый процент изменения содержания никеля в штейне необходимо изменять в соответствующую сторону концентрацию серы в штейне на 0,4%.

5. Диаграмма плавкости трехкомпонентной сульфидной системы Cu-Ni-S и вариант ее использования при ведении процесса охлаждения медно-никелевых файнштейнов различного состава

Трехкомпонентная система Cu-Ni-S характеризуется областью жидкофазного расслаивания. Границы области расслаивания, определенные в настоящей работе (рис. 5) с использованием методом ДТА, РЭМ и РСМА, согласуются с данными других исследователей.

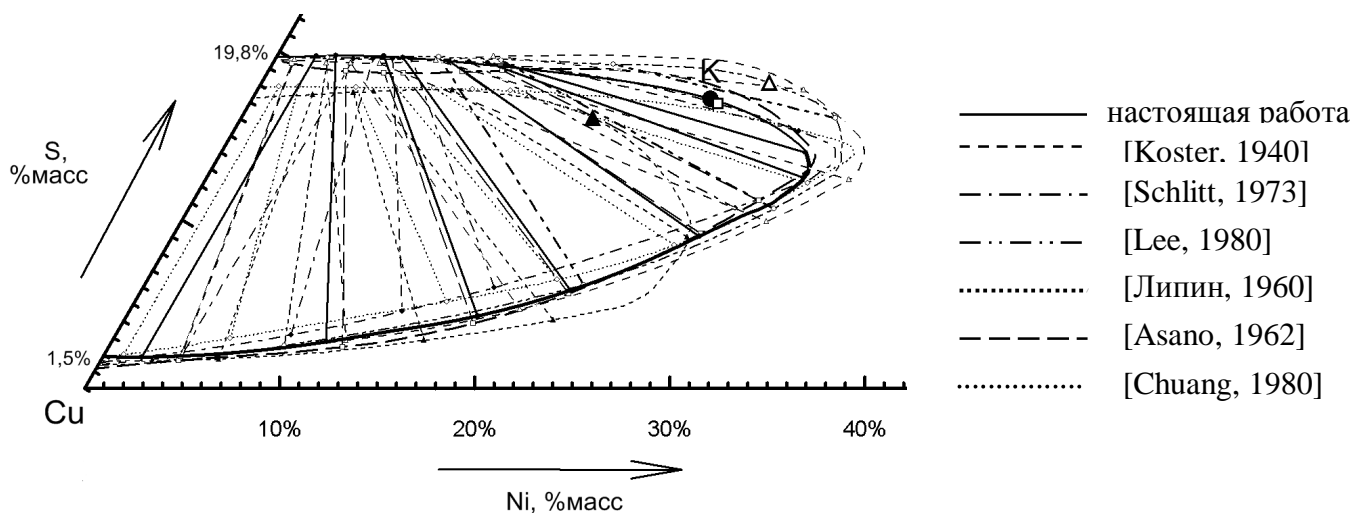
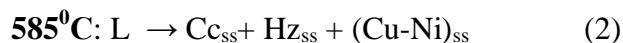


Рисунок 5 - Область расшлаивания в системе Cu-Ni-S

Более существенно различается направление конод в пределах области расшлаивания. Обнаруженные различия обусловлены, вероятно, сложностью установления равновесного состояния системы в областях с жидкофазным расшлаиванием и, следовательно, погрешностями различных экспериментальных и расчетных методов.

Исходя из особенностей граничных систем, в системе Cu-Ni-S протекают 2 четырехфазных превращения I и II рода при температурах 585 и 760⁰C по следующим схемам:



В результате проведения термоаналитических экспериментов проведено уточнение положения линий моновариантных и точек невариантных равновесий в обсуждаемой системе и построена проекция поверхности ликвидус системы Cu-Ni-S, представленная на рис. 6. Разработана схема протекания фазовых превращений в исследуемой системе с указанием характеристических температур.

На основе информации о температурах солидус экспериментальных образцов, данных о фазовом составе системы и составах равновесных фаз при кристаллизации системы построена проекция поверхности солидус системы Cu-Ni-S (рис. 7). Поверхность солидус системы характеризуется наличием двух трехфазных областей, образованных в результате протекания невариантных реакций I и II рода.

² Расшифровка обозначения фаз и их составы (% масс):

L-расплав реакции (2): 8,8 Cu – 70,7 Ni - 20,5 S; реакции (3): 14 Cu – 59,5 Ni - 26,5 S;

Cc_{ss} – халькозиновый твердый раствор на основе сульфида Cu_{2±x}S реакции (2): 77,8 Cu – 2 Ni - 20,2 S; реакции (3): 77,5 Cu – 2 Ni - 25,5 S;

H_zss – хизлеудитовый твердый раствор на основе сульфида Ni_{3±x}S₂ реакции (2): 5 Cu – 71 Ni - 24 S; реакции (3): 6,3 Cu – 67,7 Ni – 26 S;

Ni_{1-x}S – твердый раствор на основе моносульфида никеля реакции (3): 6,8 Cu – 58,7 Ni - 34,5 S;

(Cu-Ni)_{ss} – металлический твердый раствор реакции (2): 20 Cu – 79,7 Ni - 0,3 S;

Таблица 1 - Схемы кристаллизации фанштейнов с различным соотношением Cu:Ni

соотношение Cu:Ni	1:2	2:1
температуры и характер протекания эвтектических реакций	840⁰C – Cu _{2±x} S	1000⁰C – Cu _{2±x} S
	670 ⁰ C – Cu _{2±x} S + Ni _{3±x} S ₂	580 ⁰ C – Cu _{2±x} S + (Cu-Ni) _{ss}
	585 ⁰ C – Cu _{2±x} S + Ni _{3±x} S ₂ + (Cu-Ni) _{ss}	

Показано, что при кристаллизации медистых фанштейнов (Cu:Ni = 2:1), содержащих менее 20,5% масс S, протекает реакция двойной эвтектики с выделением значительного количества металлической фазы, переходящей в медный концентрат при флотации и затрудняющей его дальнейшую переработку. Медно-никелевые фанштейны действующего производства с соотношением Cu:Ni = 1:2 и содержанием серы в диапазоне 22-23% масс кристаллизуются по схеме, включающей двойную эвтектику с изотермическим выделением сульфидов меди и никеля. Для неизменности показателей флотационного разделения фанштейнов при увеличении в них содержания меди необходимо поддерживать содержание серы выше 20,5% масс. Кроме того, целесообразно снижать скорость охлаждения при протекании реакции двойной эвтектики сульфида меди и никеля, что приведет к образованию крупных фаз сульфидов с малоразвитой поверхностью.

6. Диаграмма плавкости трехкомпонентной сульфидной системы Fe-Cu-S и вариант ее использования при коррекции составов штейнов, получаемого в результате плавки рудного сульфидного медного концентрата

Значительный диапазон составов системы Cu-Fe-S занимает область жидкофазного расслаивания на сульфидную и металлическую составляющую. На рис. 8 представлена область расслаивания и проекция поверхности ликвидус системы Cu-Fe-S, построенные с использованием методов ДТА, РЭМ и РСМА.

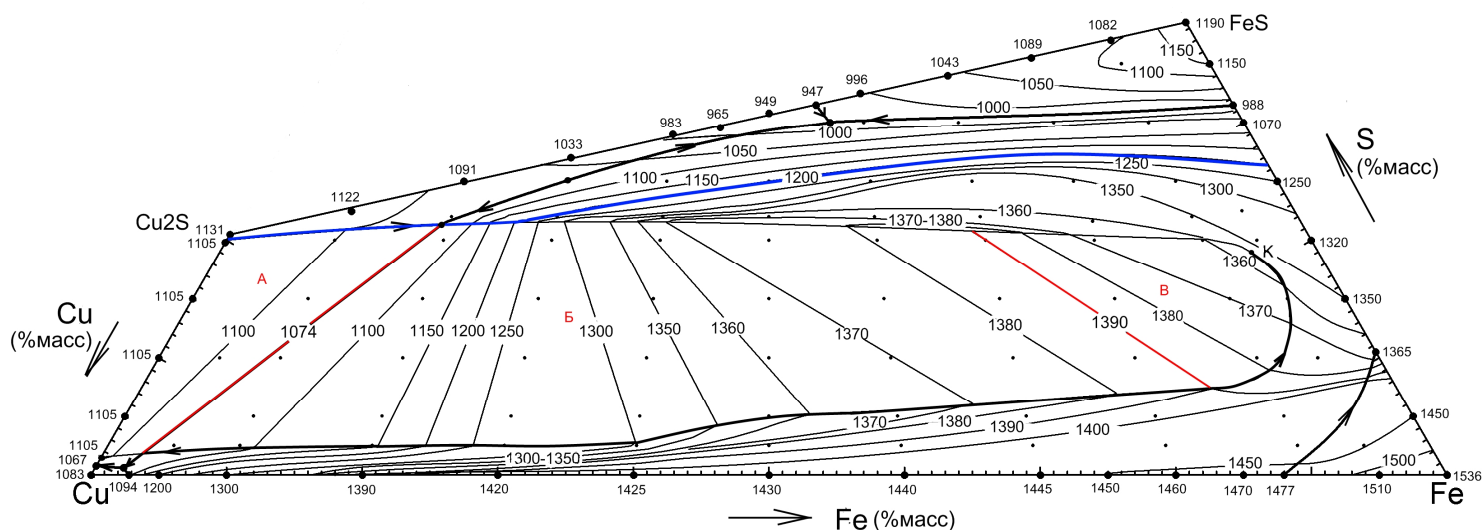


Рисунок 8 - Область расслаивания и проекция поверхности ликвидус системы Fe-Cu-S

Коноды в пределах области раслаивания являются одновременно изотермами монотектических реакций, при протекании которых в зависимости от исходного состава образцов в качестве первичной фазы выделяется либо борнитовый твердый раствор, либо металлический твердый раствор на основе железа. При температуре 1074⁰С протекает нонвариантная монотектическая реакция по следующей схеме:



Кроме указанного четырехфазного равновесия в системе Cu-Fe-S установлено протекание нонвариантных равновесий I и II рода при температурах 914 и 1070⁰С:



Для более полного анализа диаграммы фазовых равновесий и проверки взаимной согласованности реакции составлена схема реакций в системе Cu-Fe-S с указанием температур превращений.

Поверхность солидус системы (рис. 9) построена с использованием результатов термоаналитических экспериментов и данных РСМА-анализа экспериментальных образцов.

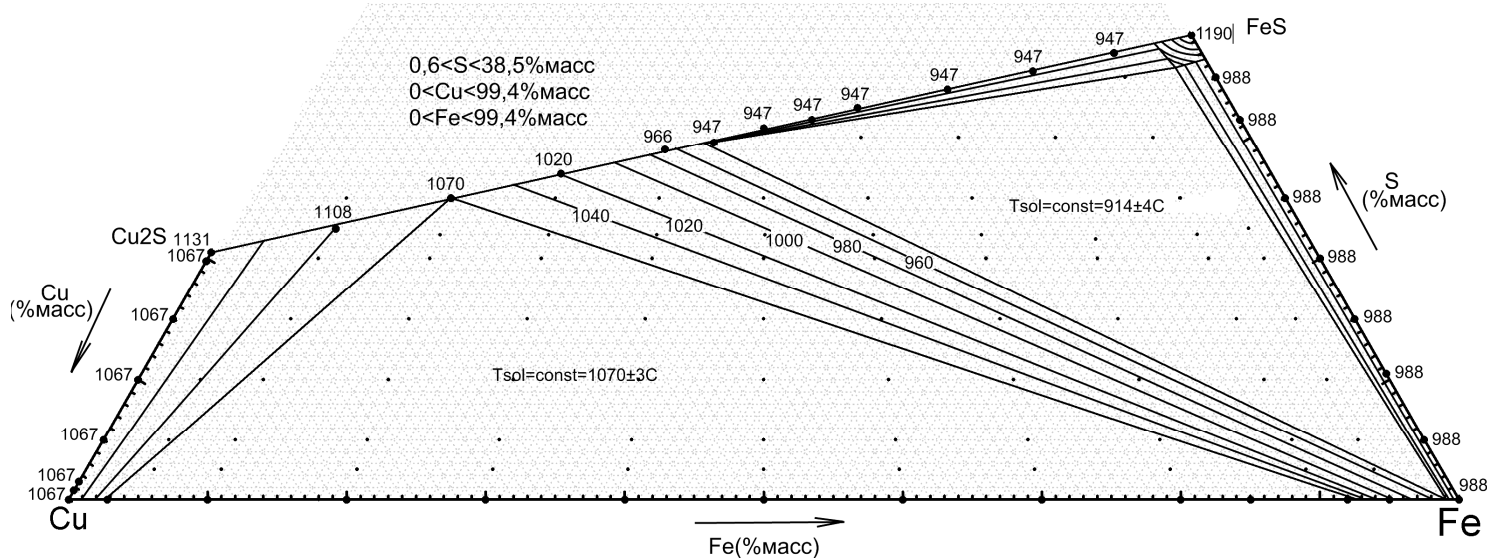


Рисунок 9 - Поверхность солидус системы Fe-Cu-S

Определено наличие двух трехфазных областей кристаллизации, образованных в результате протекания нонвариантных превращений I и II рода. Температуры солидус

³ Расшифровка обозначения фаз и их составы (% масс):

L₁- сульфидный расплав реакции (4): 63,5 Cu – 15,2 Fe - 21,3 S; (5): 30,5 Cu – 39,5 Fe – 30 S;

L₁- расплав на основе меди реакции (4): 95,4 Cu – 2,7 Fe - 1,9 S; (6): 97,3 Cu – 2,1 Fe – 0,6 S;

γ-Fe – твердый раствор на основе железа (4): 7,3 Cu – 92,7 Fe; (5): 0,9 Cu – 99,1 Fe; (6): 7,3 Cu – 92,7 Fe;

Bn_{ss} – борнитовый твердый раствор на основе Cu₄FeS_{3,08} реакций (4) и (6): 60 Cu – 15 Fe - 25 S; (5): 39,5 Cu – 31Fe – 29,5 S;

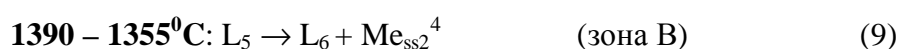
Po_{ss} – пиррогиновый твердый раствор на основе Fe_{1-x}S реакции (5): 2,5 Cu – 61,7 Fe – 35,8 S;

ε-Cu – твердый раствор на основе меди реакции (6): 94,4 Cu – 2,6 Fe;

составов системы Cu-Fe-S, находящихся в пределах указанных областей, постоянны и равны температурам соответствующих четырехфазных превращений. При кристаллизации ряда составов образуются четыре двухфазные области, в пределах которых температуры солидус изменяются при движении составов системы от температур невариантных равновесий до температур моновариантных равновесий в двойных граничных системах.

Составы медных штейнов, получаемых в результате автогенной плавки сульфидного медного сырья, моделируются диаграммой фазовых равновесий системы Cu-Fe-S. В частности, медные штейны двухзонной печи Ванюкова, в ряде случаев отвечающие составам обсуждаемой системы, склонны к расслаиванию на металлическую и сульфидную фазы. Кроме того, в обеднительной зоне печи возникает вероятность образования металлизированной настыли. Формирование настыли и расслоение штейна можно предупреждать, обладая информацией о зависимостях температуры ликвидус штейна от его состава, а также о границах области расслаивания в системе Cu-Fe-S.

Диаграмма фазовых равновесий системы Fe-Cu-S была условно разделена на три зоны с различными схемами кристаллизации составов в каждой из них (зоны А, Б и В на рис.8):



На рис. 8 обозначена нижняя граница составов штейнов, рекомендуемых при переработке сульфидного медного сырья. Граница проходит вдоль изотермы 1200⁰С, характеризующей среднюю температуру ведения окислительных плавов на штейн, затем вдоль верхней границы области расслаивания. В условиях тенденции получения более богатых штейнов установлена максимально возможная степень обогащения штейна по меди. Показана целесообразность получения штейна, содержащего около 65% масс Cu и 21% масс S, что позволит избежать расслоения штейна на сульфидный и металлический расплавы, а также выпадения металлизированной настыли.

7. Диаграмма плавкости трехкомпонентной металлической системы Cu-Ni-Fe

Поверхность ликвидус системы Cu-Ni-Fe (рис. 10,а) достаточно проста в описании, так как отсутствуют сложные многофазные взаимодействия. Тем не менее, протекающие в граничных бинарных системах перитектические реакции обуславливают существование

⁴Расшифровка обозначения фаз и их составы (% масс):

Bo_{ss} – борнитовый твердый раствор переменного состава;

Me_{ss1} – металлический твердый раствор на основе железа, содержащий 7 - 13,5 Cu и < 0,5 S;

Me_{ss2} - металлический твердый раствор на основе железа, содержащий 0,4 - 3,4 Cu и < 0,5 S;

двухфазной области равновесия Fe-Ni – твердого раствора и ϵ - Cu, называемой областью твердофазного расслаивания (рис.10,б). В рамках настоящей работы детально исследованы границы этой области, температура и положение критической точки несмешиваемости. Установлено, что температуры протекания перитектических реакций в области твердофазного расслаивания находятся в диапазоне 1094 - 1123⁰С.

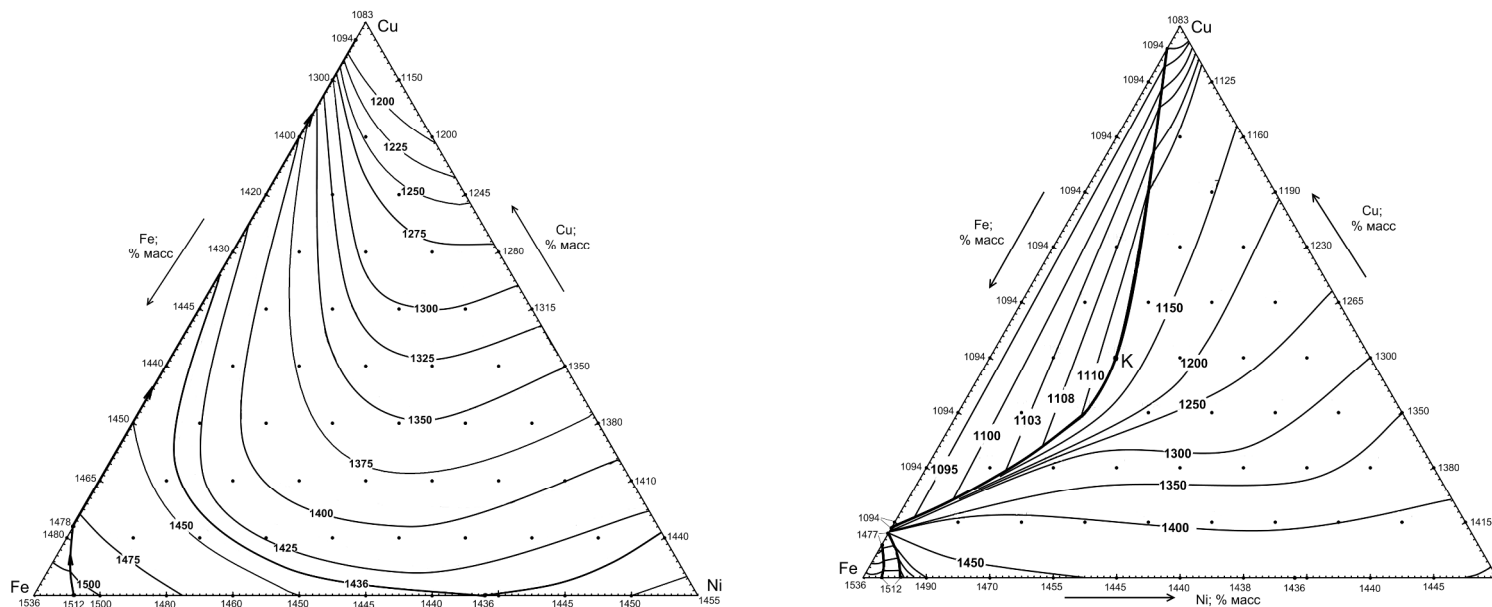


Рисунок 10 - Проекции поверхностей ликвидус (а) и солидус (б) системы Cu-Ni-Fe.

Система Cu-Ni-Fe наиболее корректно (среди всех обсуждаемых систем) моделируется с использованием термодинамических моделей, при этом данные расчетов не всегда согласуются между собой. В работе приведено пять изотермических сечений системы Cu-Ni-Fe в диапазоне 1200 - 1400⁰С, построенных на основе экспериментальных результатов и с использованием данных, полученных методами термодинамического моделирования. Показана высокая согласованность расположения изотерм ликвидус и солидус, полученных в результате проведения термоаналитических экспериментов, а также в результате их построения на основе программного обеспечения Factsage.

Информация о диаграмме фазовых равновесий системы Cu-Ni-Fe может быть использована при исследовании процессов восстановительного обеднения шлаков медно-никелевого производства. Для эффективного осаждения выделяющихся при восстановлении частиц металлической фазы необходимо поддерживать их в жидком состоянии. Информация о положении проекции ликвидус в обсуждаемой металлической системе позволит корректировать состав выделяющейся металлической фазы или температуру ведения процесса.

ВЫВОДЫ

1. Исследованы фазовые превращения и закономерности кристаллизации расплавов трехкомпонентных систем Cu-Ni-Fe, Fe-Ni-S, Cu-Ni-S и Fe-Cu-S.

2. Установлено, что фазовые равновесия в широком диапазоне составов обсуждаемых трехкомпонентных систем не могут быть корректно описаны только с использованием методов термодинамического моделирования.

3. Разработана методика экспериментального исследования и построения проекций ликвидус и солидус сульфидно-металлических систем, включающая синтез экспериментальных образцов, исследование их методами ДТА, РЭМ и РСМА и обработку полученных результатов. Надежность выбранной методики подтверждена путем построения и сравнения с литературными данными проекции поверхности ликвидус детально рассмотренной в литературе системы Fe-Ni-S, а также данными двойных граничных систем.

4. Исследованы закономерности кристаллизации расплавов сульфидно-металлических систем Fe-Ni-S, Cu-Ni-S и Cu-Fe-S, ограниченных содержанием серы в стехиометрических сульфидах Cu_2S , FeS и NiS, а также закономерности кристаллизации расплавов металлической системы Fe-Ni-Cu во всем диапазоне составов. Получены базовые термодинамические данные.

4.1. Описаны фазовые превращения в обширном диапазоне составов системы Fe-Ni-S. Получены новые данные о положении изотерм ликвидус в высокосернистой области составов (выше 20% масс серы). Установлены характер, температура (789°C) и состав жидкой фазы (% масс): 37 Fe, 37 Ni и 26 S протекания четырехфазного превращения II рода.

4.2. Проведено широкомасштабное исследование системы Cu-Ni-S с указанием температур ликвидус составов в пределах области расслаивания, положения и температур линий моновариантных и точек невариантных равновесий. Построена проекция поверхности солидус системы Cu-Ni-S.

4.3 Построены проекции поверхностей ликвидус и солидус системы Cu-Fe-S с указанием механизма протекания и температур четырехфазных превращений: эвтектического при 914°C (I рода), перитектического при 1070°C (II рода) и монотектического при 1074°C . Проведено исследование границ и расположения конод в области жидкофазного расслаивания. Рассмотрены механизмы кристаллизации составов системы Cu-Fe-S.

4.4. Определены границы твердофазного расслаивания в системе Cu-Ni-Fe. Определено изменение температур солидус составов в пределах обсуждаемой области, установлены температура (1123°C) и расположение (% масс): 40 Fe, 20 Ni и 40 Cu критической точки расслаивания. С использованием комплекса экспериментальных методов построены проекции поверхностей ликвидус и солидус во всем диапазоне составов.

5. Установленные в работе закономерности фазовых превращений, сопровождающих кристаллизацию расплавов трехкомпонентных сульфидно-металлических систем, позволили дать практические рекомендации для предупреждения ряда технологических проблем в металлургии меди и никеля.

5.1. В связи с изменением составов перерабатываемых на комбинате “Южуралникель” окисленных никелевых руд на основе данных о поверхности ликвидус системы Fe-Ni-S даны рекомендации по изменению состава штейнов шахтных печей, позволяющие избежать образования металлизированной настыви.

5.2. На основе данных о фазовых превращениях в системе Cu-Ni-S проанализировано изменение фазового состава и состава фаз при кристаллизации медно-никелевых фанштейнов ОАО «ГМК «Норильский никель» с различным соотношением Cu:Ni. Показано, что следует ожидать резкого ухудшения показателей флотационного разделения фанштейнов при содержании в них серы ниже 20,5% масс независимо от соотношения Cu:Ni.

5.3. Для процесса переработки медных рудных концентратов в двухзонной печи Ванюкова с использованием информации о диаграмме фазовых равновесий системы Fe-Cu-S указаны области составов штейна, не формирующие при температуре 1200⁰С металлизированную настывь. Определена минимальная концентрация серы в штейне, позволяющая избежать расслоения штейна на сульфидный и металлический расплавы.

Основное содержание диссертации опубликовано в работах:

1. Лозицкий В.Ю., Синёва С.И., Цымбулов Л.Б., Старых Р.В. Исследование температур ликвидус штейнов шахтных печей комбината “Южуралникель”// Цветные металлы. 2008. № 11. С. 38 - 41.
2. Синёва С.И. Старых Р.В., Фроленкова М.В., Захряпин С.Б. Исследование поверхностей ликвидус и солидус четырехкомпонентной системы Fe-Ni-Cu-S. Часть 1. Построение диаграммы плавкости трехкомпонентной системы Fe-Ni-Cu. // Металлы. 2009. № 3. С. 99-106.
3. Старых Р.В., Синёва С.И., Фроленкова М.В., Захряпин С.Б. Исследование поверхностей ликвидус и солидус четырехкомпонентной системы Fe-Ni-Cu-S. II. Построение диаграммы плавкости трехкомпонентной сульфидной системы Fe-Ni-S. // Металлы. 2009. № 5. С. 93-100.
4. Синёва С.И. Старых Р.В. Влияние экспериментальных факторов на результаты определения температур фазовых превращений методом термического анализа // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2009. № 11. С. 27-33.

5. Синёва С.И. Старых Р.В. Исследование температур ликвидус трехкомпонентных систем Fe-Ni-Cu, Fe-Ni-S и Cu-Ni-S методом термического анализа // ФСМС-5. Пятая Российская научная конференция “Физические свойства металлов и сплавов”. Сб. тезисов. Екатеринбург, УГТУ – УПИ. 2009. С. 92.
6. **Синёва С.И. Старых Р.В., Захряпин С.Б. Исследование поверхностей ликвидус и солидус четырехкомпонентной системы Fe-Ni-Cu-S. III. Построение диаграммы плавкости и определение границы области раслаивания трехкомпонентной сульфидной системы Cu-Ni-S. // Металлы. 2010. № 3. С. 92-100.**
7. **Старых Р.В., Синёва С.И., Захряпин С.Б. Исследование поверхностей ликвидус и солидус четырехкомпонентной системы Fe-Ni-Cu-S. IV. Построение диаграммы плавкости и определения границ области раслаивания трехкомпонентной сульфидной системы Fe-Cu-S. // Металлы. 2010. № 6. С. 98-106.**
8. Старых Р.В., Синёва С.И. Исследование фазовых превращений и построение диаграммы плавкости трехкомпонентной сульфидной системы Fe-Ni-S // Материалы научно-практической конференции "Научные исследования и инновационная деятельность" 15-17 июня 2010 г. Санкт-Петербург. СПбГПУ. С.77-81