

На правах рукописи

Фокеева Ирина Георгиевна

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ
ФАЙНШТЕЙНОВ С ПОВЫШЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ МЕДИ

Специальность 05.16.02 - «Металлургия черных, цветных и редких металлов»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Санкт-Петербург - 2006

Работа выполнена в ОАО «Институт Гипроникель»

Научный руководитель:

докт. технических наук

Цымбулов Леонид Борисович

Официальные оппоненты:

докт. технических наук, профессор

Белоглазов Илья Никитич

канд. технических наук, доцент

Серебряков Вячеслав Федорович

Ведущая организация: ОАО «Кольская горно-металлургическая компания»

Защита состоится «___» _____ 2006 г. в ___ час. ___ мин.

на заседании диссертационного совета Д 212.229.14 при Государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный политехнический университет» по адресу: 195251, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 29, хим. корпус, ауд. 51.

Факс (для отзывов): (812) 335-31-26

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

Автореферат разослан _____ 2006 г.

Ученый секретарь

доктор технических наук,

профессор

Кондратьев С. Ю.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Главным переделом технологии переработки медно–никелевых фанштейнов на предприятиях ОАО «ГМК «Норильский Никель» в настоящее время является флотационное разделение на медный и никелевый концентраты. Поскольку на всех, в том числе зарубежных, предприятиях использующих технологию флотации, перерабатываются фанштейны с преобладающей долей сульфида никеля, усилия исследователей были направлены на изучение закономерностей кристаллизации фанштейнов именно этих составов. При этом удается достичь весьма высокого качества разделения.

Одним из перспективных направлений развития Заполярного филиала ОАО «ГМК «Норильский никель» (Норильского комбината) является переход на получение коллективного рудного концентрата с соотношением меди к никелю $\sim 2/1$ и переработкой этого концентрата с получением фанштейна с аналогичным отношением металлов, значительно превышающим это отношение в фанштейнах существующего производства.

Ранее исследовалась возможность переработки фанштейнов с повышенным содержанием меди как по технологии быстрого охлаждения с последующим отжигом при определенных температурах, так и длительного охлаждения с постоянной скоростью. В обоих случаях удавалось достичь весьма приемлемых результатов, но для их достижения требуются высокие капитальные и эксплуатационные расходы, что делает эти методы получения высокомедистых фанштейнов экономически нецелесообразными.

В связи с этим весьма актуальным является изучение особенностей кристаллизации фанштейнов с повышенным содержанием меди и выбор оптимального режима охлаждения, который, с одной стороны, не потребует значительных капиталовложений и эксплуатационных затрат, а, с другой стороны, обеспечит получение структуры требуемого для высоких показателей флотационного разделения качества. В случае реализации на Норильском комбинате схемы получения коллективного рудного концентрата основной технологией переработки медистых фанштейнов принят процесс сернокислотного выщелачивания. Однако разработка технологии охлаждения и флотационного разделения актуальна для переходного периода. Кроме того, комбинат «Североникель», перерабатывающий значительную часть фанштейна Норильского комбината, использует в настоящее время также технологию флотационного разделения.

Цель работы

Изучение закономерностей кристаллизации медно–никелевых фанштейнов с повышенным содержанием меди и оптимизация на основе полученных данных режима охлаждения, обеспечивающего показатели флотационного разделения на уровне показателей для фан-

штейнов с преобладающей долей никеля.

Научная новизна

1. Экспериментально показано, что с изменением отношения Cu/Ni в файнштейнах и изменением содержания в них серы происходит изменение порядка кристаллизации. Установлены границы областей кристаллизации.
2. Определены составы основных структурных составляющих файнштейнов с повышенным содержанием меди вплоть до отношения Cu/Ni ~ 2,5/1. Показана взаимосвязь отношения Cu/Ni в файнштейнах и содержания в них серы с составами, размерами и морфологией структурных составляющих. Установлен факт однозначного влияния «предыстории» охлаждения файнштейна в высокотемпературной области на состав его структурных составляющих при низких температурах.
3. Определены температуры кристаллизации фаз и эвтектоидных превращений, происходящих при охлаждении высокомедистых файнштейнов. Установлены тепловые эффекты кристаллизации тройной эвтектики рассматриваемых файнштейнов и эвтектоидных превращений.
4. Для высокомедистых сильнометаллизированных файнштейнов выявлен ранее не зафиксированный тип эвтектоидного превращения: $(Me_1)_{SS} \rightarrow (Me_2)_{SS} + (Cc-Bn)_{SS} + (Hz)_{SS}$.*
5. Установлено, что сульфидная фаза меди в файнштейнах представлена в основном джарлеитом ($Cu_{1,96}S$). Халькозин (Cu_2S) присутствует лишь в незначительных количествах.

Методы исследования

Эксперимент в лабораторном, крупномасштабном и промышленном масштабах. Для исследований использовались: методы химического анализа, оптической микроскопии (Leica), растровой электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа (Cam-Scan-4, MV 2300, Tescan 5130 MN), термогравиметрии (Setsys Evolution 1750), рентгенофазового анализа (Дрон-6), математические методы обработки результатов экспериментов.

Практическая ценность работы

1. Оптимизирован режим охлаждения высокомедистых файнштейнов общей продолжительностью 82 часа, обеспечивающий качество получаемых концентратов на существующем в настоящее время уровне. Для его реализации предложен вариант усовершенствованной схемы охлаждения слитков файнштейна в изложницах, заключающийся в использовании теплоизоляционных крышек, футерованных хромитопериклазовым огнеупором.

• $(Me)_{SS}$ – металлический твердый раствор; $(Cc-Bn)_{SS}$ – халькозин – борнитовый твердый раствор; $(Hz)_{SS}$ – хизлевудитовый твердый раствор.

2. На основании выполненных исследований разработан технологический регламент охлаждения файнштейнов с повышенным содержанием меди, который был использован для выполнения ТЭР экономической эффективности внедрения на Норильском комбинате технологической схемы их получения и флотационного разделения.

На защиту выносятся:

1. Результаты исследований строения и состава фаз файнштейнов в зависимости от размера кристаллизующегося слитка.
2. Закономерности кристаллизации файнштейнов в зависимости от отношения меди к никелю.
3. Результаты исследования файнштейнов с повышенным отношением меди к никелю методом ТГМ.
4. Результаты исследований структуры и фазового состава высокомедистых файнштейнов в зависимости от выбранного режима охлаждения.
5. Закономерности кристаллизации файнштейнов с повышенным содержанием меди в зависимости от содержания в них серы.

Апробация работы

Работа докладывалась на заседаниях научно-технического совета ОАО «Институт Гипроникель» и научно-технического совета ОАО «ГМК «Норильский Никель», а также на Всероссийской научно-практической конференции «Новые технологии в металлургии, химии, обогащении и экологии» СПГГИ, 26 – 27 октября 2004.

Публикации

По теме диссертации опубликовано 4 печатные работы.

Структура диссертации

Диссертация состоит из введения, 6 глав и выводов, изложена на 198 страницах, в том числе 118 рисунков, 34 таблицы, список литературы из 95 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность изучения закономерностей кристаллизации файнштейнов с повышенным содержанием меди.

1. Современное состояние исследований закономерностей кристаллизации и способов охлаждения медно-никелевых файнштейнов (литературный обзор)

Выполнен обзор литературных данных по технологии охлаждения медно-никелевых файнштейнов, а также по исследованиям закономерностей их кристаллизации.

В настоящее время на всех предприятиях использующих технологию флотационного разделения перерабатывается фاینштейн с преобладающей долей никеля. Ранее были выполнены подробные исследования свойств таких фاینштейнов и закономерностей их кристаллизации. При разработке технологии охлаждения и флотации медистых фاینштейнов все исследователи приходили к выводу, что с увеличением отношения меди к никелю показатели флотационного разделения ухудшаются, а для получения приемлемых показателей необходимо существенно увеличить время охлаждения слитка, либо использовать иные дорогостоящие технологии.

Исследователями ранее не был определен состав структурных составляющих фاینштейнов с преобладающей долей сульфида меди. Также не был определен порядок кристаллизации высокомедистых фاینштейнов. Температурные диапазоны кристаллизации структурных составляющих не установлены. По всей вероятности, отсутствие данных о температурных характеристиках кристаллизации фаз заставило авторов ряда исследовательских работ прибегать к медленному охлаждению фاینштейна во всем температурном диапазоне. Однако, получить фاینштейн, обладающий фазовой структурой, приводящей к высоким результатам флотационного разделения можно, если производить медленное охлаждение только на ответственных участках кристаллизации.

На основании выполненного аналитического обзора намечены основные направления исследований.

2 Изучение влияния размеров слитка на структуру фاینштейна с повышенным содержанием меди

Для изучения влияния геометрических размеров слитка на состав фаз и размер структурных составляющих фاینштейна в лабораторных условиях были исследованы пробы фاینштейнов, охлажденные в одном и том же режиме с отношением меди к никелю приблизительно равным 2/1. Диаметр слитков составлял: 0,021 м, 0,054 м и 0,070 м.

Фاینштейны с отношением Cu/Ni ~ 2/1 были синтезированы из промышленного фاینштейна Надеждинского металлургического завода Норильского комбината и химически чистых сульфидов меди, железа, кобальта, никеля и железа металлического. Состав синтезированного фاینштейна следующий, % масс: Fe – 3,4, Co – 0,9, Ni – 24,2, Cu – 49,0, S – 21,6.

Фاینштейны нагревали до 1200 °С, выдерживали при данной температуре в течение 30 минут, а затем медленно охлаждали в заданном режиме. Образцы фاینштейнов исследовали методами оптической микроскопии (ОМ), растровой электронной микроскопии (РЭМ) и рентгеноспектрального микроанализа (РСМА).

Установлено, что основными структурными составляющими исследованных фанштейнов являются (рис. 1):

- сульфид меди, по составу близкий халькозин (джарлеит)-борнитовому твердому раствору $(\text{Cu-Bi})_{\text{SS}}$, представленный преимущественно в виде дендритов;

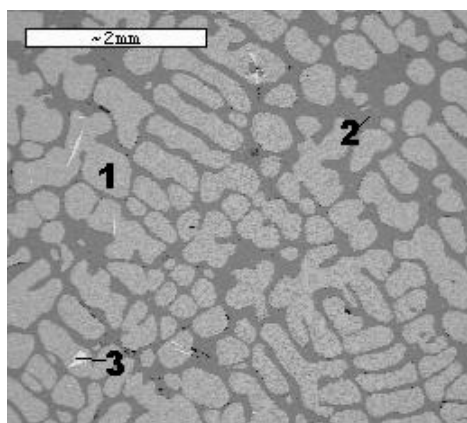
- сульфид никеля, по составу близкий хизлевудитовому твердому раствору $(\text{Ni})_{\text{SS}}$, являющийся в пробах фанштейна матричной фазой;

Таблица 1 – Средний состав фаз фанштейнов

Фаза	Содержание % масс				
	S	Fe	Co	Ni	Cu
$(\text{Cu-Bi})_{\text{SS}}$	21,7-22,4	4,2-5,1	-	0,06-0,07	72,7-73,7
$(\text{Ni})_{\text{SS}}$	25,9-26,9	0,12-0,21	2,2-2,4	68,8-69,7	1,2-1,9
$(\text{Me})_{\text{SS}}$	-	13,6	3,9	75,6	6,9

- металлический твердый раствор $(\text{Me})_{\text{SS}}$, представленный в основном плоскогранными кристаллами, ассоциированными с дендритами $(\text{Cu-Bi})_{\text{SS}}$.

Средний состав структурных составляющих представлен в таблице 1.



1- $(\text{Cu-Bi})_{\text{SS}}$; 2- $(\text{Ni})_{\text{SS}}$; 3- $(\text{Me})_{\text{SS}}$.

Рис. 1 - Типичная микроструктура медистого фанштейна

температурном режиме. Толщина дендритов $(\text{Cu-Bi})_{\text{SS}}$ в рассматриваемых пробах составляет 400-800 мкм, в редких случаях до 1200 мкм, плоскогранных кристаллов $(\text{Me})_{\text{SS}}$ - до 200 мкм.

Следующей стадией исследований было изучение структуры фанштейна на слитке, массой ~ 1,3 т. Размеры слитка представлены на рис. 2. Для получения слитка была смонтирована специальная печь для нагрева и контролируемого охлаждения фанштейна (рис.2). Конструкция позволяет задавать различные режимы охлаждения фанштейна с помощью специально встроенных нагревателей.

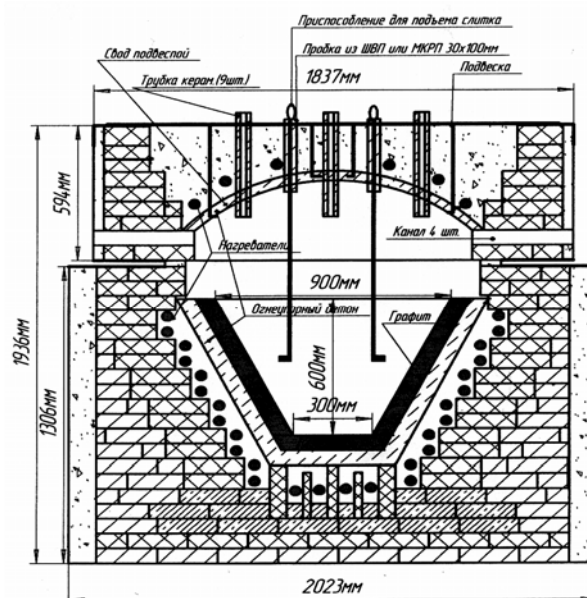


Рис. 2 - Схематическое изображение печи для контролируемого охлаждения фанштейна

Исходными материалами для получения высокомедистого фанштейна служили: богатый медный штейн (белый матт) Медного завода и фанштейн Надеждинского металлургического завода Норильского комбината. После расплавления шихты, состоящей из смеси указанных материалов был получен фанштейн содержащий % масс: Fe – 3,04; Ni – 25,9; Cu - 46,3; S – 22,1. Скорость охлаждения слитка фанштейна была практически идентична скорости охлаждения слитков в лабораторных опытах. После охлаждения слитка были отобраны пробы из верхней, центральной и донной части слитка и исследованы методами ОМ, РЭМ и РСМА. На основании выполненных исследований установлено, что, несмотря на существенную разницу в масштабах укрупненного и лабораторных слитков, размер и состав структурных составляющих практически идентичны.

Исследования по изучению влияния размера слитка на крупность и состав структурных составляющих были продолжены на слитках промышленного масштаба на комбинате «Печенганикель». Состав фанштейна следующий:

% масс.: Ni - 47,34; Cu - 23,64; Co – 0,973; Fe – 2,86; S – 24,9.

Исследования выполнены на слитках двух типоразмеров (условно названные малый и большой слитки). Малый типоразмер соответствует традиционной изложнице - масса 14,7 т, размеры 2,7×1,7×0,87 м., большой типоразмер - масса 28,5 т, размеры 2,5×1,3×1,35 м. Режим охлаждения каждого слитка контролировался системой термопар, расположенных в одной вертикальной плоскости «сечения» расплава на разных заданных уровнях, что давало возможность определить средневзвешенные скорости охлаждения фанштейнов на определенных температурных участках. Для расчета скоростей охлаждения использовался метод интерполяции данных полиномом второй степени с последующим дифференцированием. В местах расположения термопар были отобраны пробы фанштейна для определения структуры и состава фаз в зависимости от скорости охлаждения фанштейна в указанных точках. Пробы исследованы методами РЭМ и РСМА. Установлено, что основными структурными составляющими являются: (Hz)_{SS}; (Cc-Bn)_{SS}; (Me)_{SS}.

Для окончательного определения зависимости структуры фанштейна от размеров слитка был проведен сравнительный анализ структур в промышленном слитке и в слитке, полученном в лабораторных условиях, но охлажденных с той же скоростью. Установлено, что вне зависимости от того, имеем мы дело с образцом из промышленного слитка или лабораторным образцом, уступающим в размере в несколько десятков раз промышленному слитку, толщина дендритов (Cc-Bn)_{SS} составляет от 100 до 500 мкм, преобладающий размер (Me)_{SS} - 100-200 мкм при схожести составов структурных составляющих.

Следовательно, изучение структур в лабораторном и, тем более, в укрупненно-лабораторном масштабах позволяет с высокой степенью достоверности прогнозировать структуру промышленного слитка. Важно лишь обеспечить равные скорости охлаждения слитка при разном масштабе эксперимента.

3. Исследование влияния отношения меди к никелю в фанштейне на его строение и закономерности кристаллизации

Для выяснения причин изменения структуры фанштейнов с повышением отношения в них меди к никелю и определения состава образующихся фаз было проведено исследование образцов методами ОМ, РЭМ и РСМА с отношением Cu/Ni, изменяющимся от 0,7/1 до 2,5/1, охлажденных в режиме, близком к существующему для промышленных слитков фанштейна с преобладающей долей сульфида никеля. Продолжительность режима охлаждения была определена экспериментально на слитке фанштейна массой 28,5 т и составляла 63 часа.

Исследованиями установлено, что составы структурных составляющих с увеличением отношения Cu/Ni от 0,7/1 до 2,5/1 изменяются в пределах (% масс.): (Cc-Bn)_{SS}: Cu – 70,2-73,7; Ni – 0,01-1,0; Fe – 4,9-4,0; S – 21,4-22,2; (Hz)_{SS}: Cu – 0,87-1,4; Ni – 62,3-69,8; Fe – 4,9-0,11; S – 27,4-25,6; (Me)_{SS}: Cu – 6,9-9,4; Ni – 74,0-77,2; Fe – 14,5-11,7; S – до 1,4. При сравнении был обнаружен ряд изменений строения фанштейнов. С увеличением отношения меди к никелю объемная доля (Cc-Bn)_{SS} возрастает с 15–25 до 65-75%, доля (Hz)_{SS} снижается с 75–80 до 15-20 % соответственно. Отметим, что с увеличением объемной доли (Cc-Bn)_{SS} растет размер дендритных ветвей от 90 до 350 мкм, соответственно. Однако с увеличением отношения меди к никелю происходит не только увеличение степени разветвленности дендритов (Cc-Bn)_{SS} и их толщины: меняется характер расположения металлической фазы. Если в фанштейне с преобладающей долей сульфида никеля (Me)_{SS} ассоциирован с (Hz)_{SS}, то при преобладании доли (Cc-Bn)_{SS} он ассоциирован, главным образом, с этой структурной составляющей (рис.3).

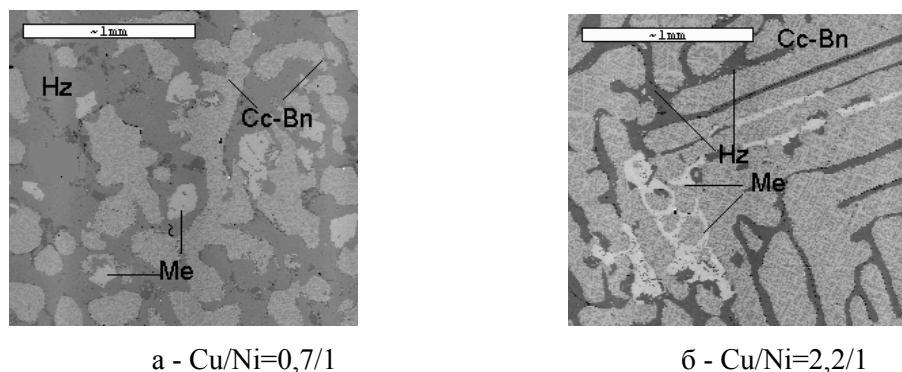


Рис. 3 - Типичная микроструктура фанштейнов

Ассоциации $(Me)_{SS}$ с $(Сс-Вn)_{SS}$ в высокомедистых файнштейнах объясняются не столько увеличением объемной доли $(Сс-Вn)_{SS}$, сколько изменением порядка кристаллизации. Если для файнштейнов с преобладающей долей сульфида никеля характерен порядок кристаллизации: $(Сс-Вn)_{SS}$ - двойная эвтектика: " $(Сс-Вn)_{SS}-(Hz)_{SS}$ " - тройная эвтектика " $(Сс-Вn)_{SS}-(Hz)_{SS}-(Me)_{SS}$ ", то для высокомедистых файнштейнов порядок кристаллизации следующий: $(Сс-Вn)_{SS}$ - двойная эвтектика: " $(Сс-Вn)_{SS}-(Me)_{SS}$ " - тройная эвтектика " $(Сс-Вn)_{SS}-(Hz)_{SS}-(Me)_{SS}$ ". Такой вывод сделан на основании анализа диаграмм фазовых равновесий в системе Cu-Ni-S. (рис. 4, 5).

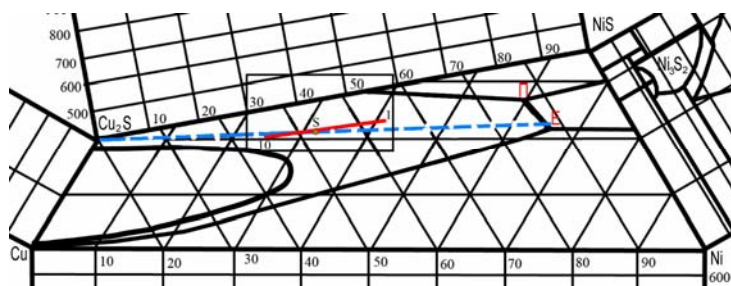


Рис. 4 - Фрагмент проекции поверхности ликвидус диаграммы состояния Cu-Ni-S

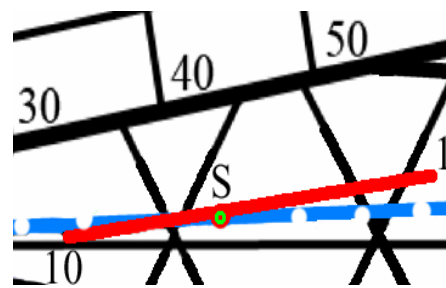


Рис. 5 - Увеличенный участок проекции

Линия $Cu_2S - E$ на рис. 4 разграничивает области порядка кристаллизации файнштейна в зависимости от его состава.

Чтобы сопоставить результаты наших исследований с диаграммой состояния Cu-Ni-S необходимо нанести на плоскость составов диаграммы пересчитанные составы исследованных файнштейнов (всего 10 составов) как это показано на рис. 4. Линия 1-S-10 обозначает диапазон изменения составов изучаемых нами файнштейнов. Для большей наглядности увеличим размер этого участка диаграммы (рис. 5). Из рис. 5 отчетливо видно, что при изменении отношения Cu/Ni наблюдается смена порядка кристаллизации. Это происходит при соотношении Cu/Ni, соответствующем точке пересечения линии 1-10 и линии, соединяющей вершину Cu_2S с точкой тройной эвтектики: « $(Сс-Вn)_{SS}-(Hz)_{SS}-(Me)_{SS}$ » (точка E). Выше и правее точки S (Cu/Ni $\approx 1,6/1$) наблюдается порядок кристаллизации: « $(Сс-Вn)_{SS}$ - двойная эвтектика: « $(Сс-Вn)_{SS}-(Hz)_{SS}$ » - тройная эвтектика: « $(Сс-Вn)_{SS}-(Hz)_{SS}-(Me)_{SS}$ ». Ниже и левее точки S наблюдается порядок кристаллизации: « $(Сс-Вn)_{SS}$ - двойная эвтектика: « $(Сс-Вn)_{SS}-(Me)_{SS}$ » - тройная эвтектика: « $(Сс-Вn)_{SS}-(Hz)_{SS}-(Me)_{SS}$ ». Соответственно, отношение Cu/Ni $\approx 1,6/1$ является граничным.

Таким образом, становится понятной причина ухудшения качества концентратов при флотации медистых файнштейнов, охлажденных в режиме, соответствующем режиму охлаждения слитка с преобладающей долей сульфида никеля. Образование эвтектики « $(Сс-Вn)_{SS}-(Me)_{SS}$ », имеющей структуру плотных сростков, приведет к загрязнению медного концентрата никелем, входящим в состав $(Me)_{SS}$, а также никелевого концентрата за счет

сульфида меди, ассоциированного с металлической фазой, переходящим в никелевую ветвь при дальнейшей переработке файнштейна. Показатели разделения файнштейнов, полученных при стандартном режиме охлаждения ухудшаются при увеличении в них массовой доли меди. Сумма загрязняющих металлов (Cu в $(\text{Hz})_{\text{SS}}$ и Ni в $(\text{Cc-Bn})_{\text{SS}}$) в полученных концентратах возрастает от 6,85 % (отношение меди к никелю 0,7/1) до 12,37 % (отношение меди к никелю 2/1). Следовательно, для улучшения показателей флотационного разделения требуется снизить скорость охлаждения на участках, где происходит кристаллизация $(\text{Cc-Bn})_{\text{SS}}$ и эвтектики « $(\text{Cc-Bn})_{\text{SS}}-(\text{Me})_{\text{SS}}$ ». Благоприятно на показателях флотации должно сказаться и снижение степени металлизации медистых файнштейнов.

4. Исследование файнштейнов с повышенным отношением меди к никелю методом термогравиметрии

С целью определения температур фазовых превращений и особенностей кристаллизации файнштейнов с отношением Cu/Ni ~ 2/1 выполнены исследования ряда образцов методом ТГМ. Исследования выполнены на термогравиметрическом анализаторе. Исследовались файнштейны с различным содержанием серы. Составы файнштейнов представлены в таблице 3.

Данные по температурам фазовых превращений в процессе охлаждения файнштейнов и величины тепловых эффектов приведены в таблице 4, термограмма - на рис. 6.

Таблица 3 - Составы файнштейнов

№ п/п	Состав, % масс.				
	S	Fe	Co	Ni	Cu
1	19,2	1,9	0,4	26,0	52,7
2	21,1	1,7	0,9	25,5	50,9
3	21,8	2,8	0,6	25,9	48,9
4	22,4	3,0	0,4	24,9	49,3

Закономерности изменения температур фазовых превращений с изменением содержания серы в файнштейнах объяснены с помощью проекции ликвидус на плоскость составов системы Cu-Ni-S.

На рис. 7 представлена проекция указанной системы, на которую нанесены линии, соединяющие пересчитанные составы исследованных файнштейнов с вершиной Cu_2S (линии 1, 2, 3 и 4).

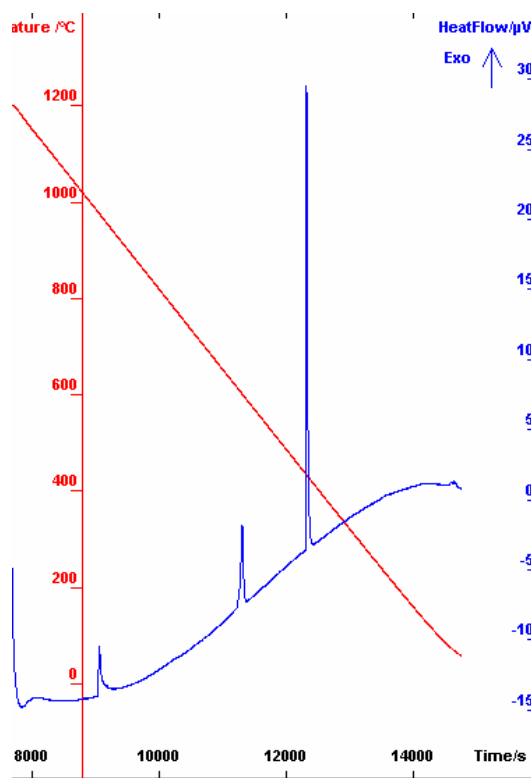


Рис. 6 - Термограмма файнштейна с содержанием серы 21,1 % масс.

Таблица 4 - Температуры фазовых превращений и тепловые эффекты в медистых фанштейнах с различной степенью металлизации

Содержание S, % масс.	Температуры фазовых превращений, °C						ΔH , J/mg тройная эвтектика	ΔH , J/mg эвтектоид
	1*	2*	3*	4*	5*	6*		
19,2	975	729	587	486	-		-0,02	-0,07
21,1	966	-	598			414	-0,02	-0,04
21,8	960	661	596			412	-0,007	-0,04
22,4	965	678	610		420		-0,03	-0,07

В таблице приняты обозначения: 1* - температура начала кристаллизации первичного сульфида меди; 2* - температура начала кристаллизации двойных эвтектик; 3* - температура кристаллизации тройной эвтектики; 4*, 5*, 6* - температуры эвтектоидных превращений.

На рис. 8 представлен увеличенный фрагмент диаграммы, на котором показаны точки пересечения указанных линий с линиями кристаллизации двойных эвтектик.

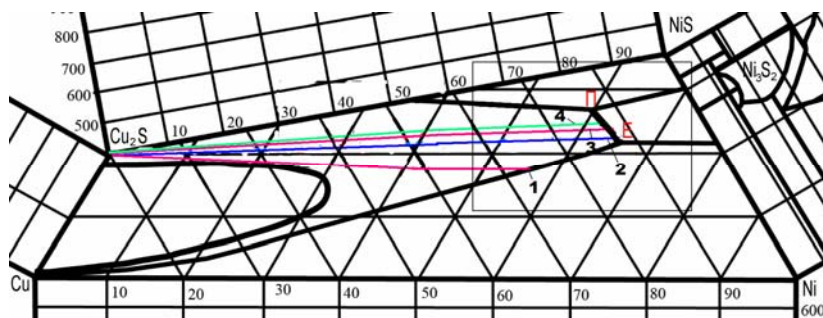


Рис. 7 - Фрагмент проекции поверхности ликвидус на плоскость составов системы Cu-Ni-S

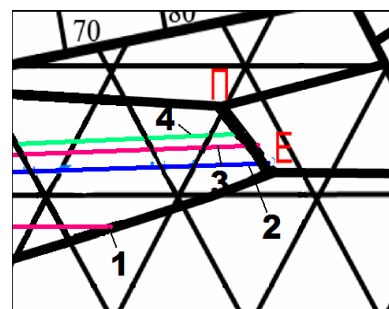


Рис. 8 - Укрупненный участок диаграммы Cu-Ni-S

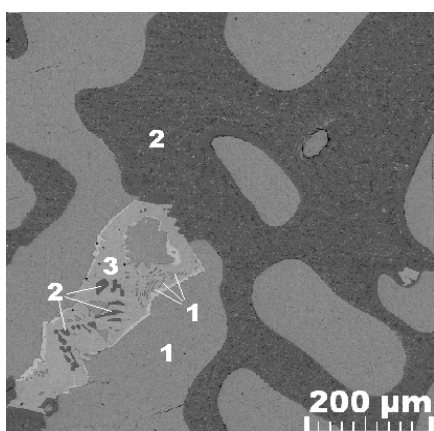
Линия 1, соединяющая состав с содержанием серы 19,2 % и вершину Cu_2S , пересекает линию кристаллизации двойной эвтектики: «(Cс-Bn)_{SS}-(Me)_{SS}» (линия Cu – E). Следовательно, для этого фанштейна наблюдается следующий порядок кристаллизации: «(Cс-Bn)_{SS} - двойная эвтектика: «(Cс-Bn)_{SS}-(Me)_{SS}» - тройная эвтектика: «(Cс-Bn)_{SS}-(Hz)_{SS}-(Me)_{SS}». Точка пересечения отстоит довольно далеко от точки тройной эвтектики (E), что определяет относительно высокую температуру начала кристаллизации двойной эвтектики для расплава данного состава. Линия 2, соединяющая состав с содержанием серы 21,1 % с вершиной Cu_2S попадает практически сразу в точку тройной эвтектики, что и объясняет отсутствие “пика” двойной эвтектики на кривой ДТА для этого состава (см. таблицу 4 и рис. 6, 8).

Фанштейны с содержанием серы 21,8 и 22,4 % масс. кристаллизуются уже по иному механизму, так как линии 3 и 4 пересекают линию кристаллизации двойной эвтектики (линию П – E): «(Cс-Bn)_{SS}-(Hz)_{SS}» (рис. 7 и 8). Следовательно, для данных фанштейнов порядок кристаллизации следующий: «(Cс-Bn)_{SS} – двойная эвтектика: «(Cс-Bn)_{SS}-(Hz)_{SS}» - тройная эвтектика: «(Cс-Bn)_{SS}-(Hz)_{SS}-(Me)_{SS}». При этом точка пересечения для более высокосер-

нистого фاینштейна отстоит дальше от точки тройной эвтектики, что и определяет более высокую температуру начала кристаллизации двойной эвтектики этого состава (таблица 4). Таким образом, у фاینштейнов с Cu/Ni ~2/1 смена порядка кристаллизации происходит при содержании S ≈ 21%.

Эвтектоидные превращения в медистых фاینштейнах с различным содержанием серы отличаются не только температурами фазовых превращений, но и характером образующихся ассоциаций. Наиболее традиционным для фاینштейнов с большим содержанием серы (22,4 % масс.) является эвтектоидный распад: $(\text{Hz}_1)_{\text{SS}} \rightarrow (\text{Hz}_2)_{\text{SS}} + (\text{Me})_{\text{SS}} + (\text{Cc-Bn})_{\text{SS}}$ (1)

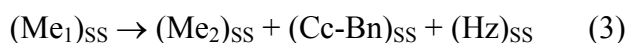
Фاینштейнам с содержанием серы 21,1 и 21,8 % масс. свойственен эвтектоидный распад иного характера: $(\text{Me}_1)_{\text{SS}} \rightarrow (\text{Me}_2)_{\text{SS}} + (\text{Cc-Bn})_{\text{SS}}$ (2)



1 - $(\text{Cc-Bn})_{\text{SS}}$; 2 - $(\text{Hz})_{\text{SS}}$; 3 - $(\text{Me})_{\text{SS}}$.

Рис. 9 - Эвтектоидные включения сульфидов меди и никеля в металлическом твердом растворе, содержание S = 19,2 %

Низкотемпературные твердофазные превращения в фاینштейне с содержанием серы 19,2 % масс. соответствуют эвтектоидному распаду в $(\text{Me})_{\text{SS}}$ с образованием зерен $(\text{Cc-Bn})_{\text{SS}}$ и $(\text{Hz})_{\text{SS}}$ (рис. 9). Наличие эвтектоидного распада в металлической структурной составляющей с образованием сульфида никеля в литературе ранее не отмечено. В целом, с большой долей вероятности, эвтектоидный распад происходит по схеме:



5. Исследование влияния режима охлаждения фاینштейнов с повышенным содержанием меди на их структуру и фазовый состав

В настоящем разделе рассмотрены результаты исследований структуры фاینштейнов с повышенным содержанием меди (Cu/Ni~2/1), охлажденных в различных режимах. Для выбора оптимального режима, с точки зрения показателей последующего флотационного разделения, были опробованы шесть режимов охлаждения. Графики режимов приведены на рис. 10. Выполнена математическая обработка предложенных режимов охлаждения, позволяющая с использованием данных, полученных методом ТГМ, выбирать режимы охлаждения фاینштейнов любого состава.

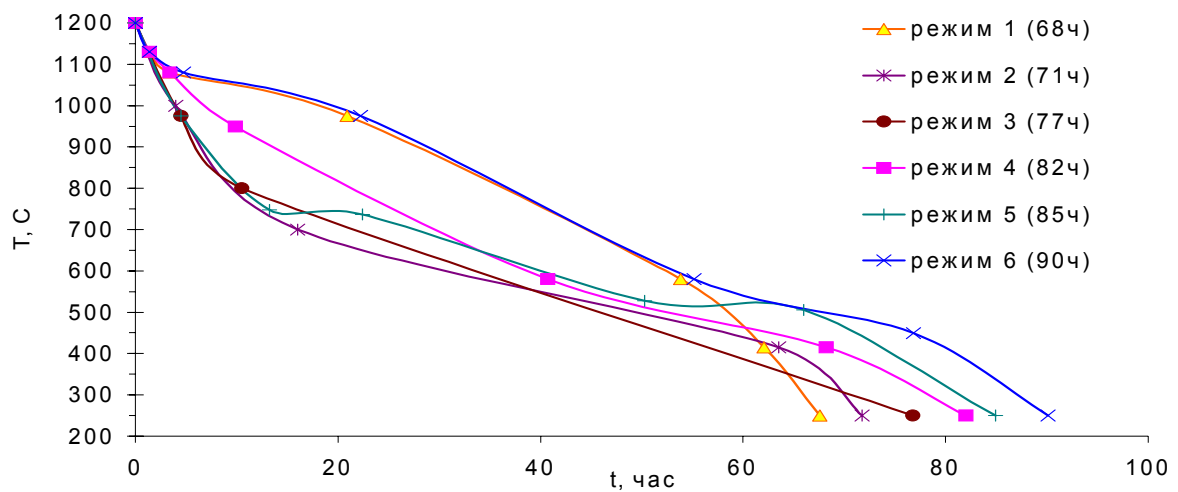


Рис. 10 - Графики охлаждения фанштейна в различных режимах.
 Состав фанштейна, % масс: Ni - 24,8; Cu - 49,4; Fe - 2,8; Co - 0,9; S - 22,2

Методика эксперимента заключалась в следующем. Фанштейны нагревали до 1200 $^\circ\text{C}$, выдерживали при данной температуре в течение 30 минут, а затем охлаждали в заданных режимах (рис. 10) и закаливали от температур 900, 750, 700, 575, 250 $^\circ\text{C}$. Графики зависимостей содержания меди в $(\text{Hz})_{\text{SS}}$ и никеля в $(\text{Cs-Bn})_{\text{SS}}$ от температуры приведены на рис. 11, 12.

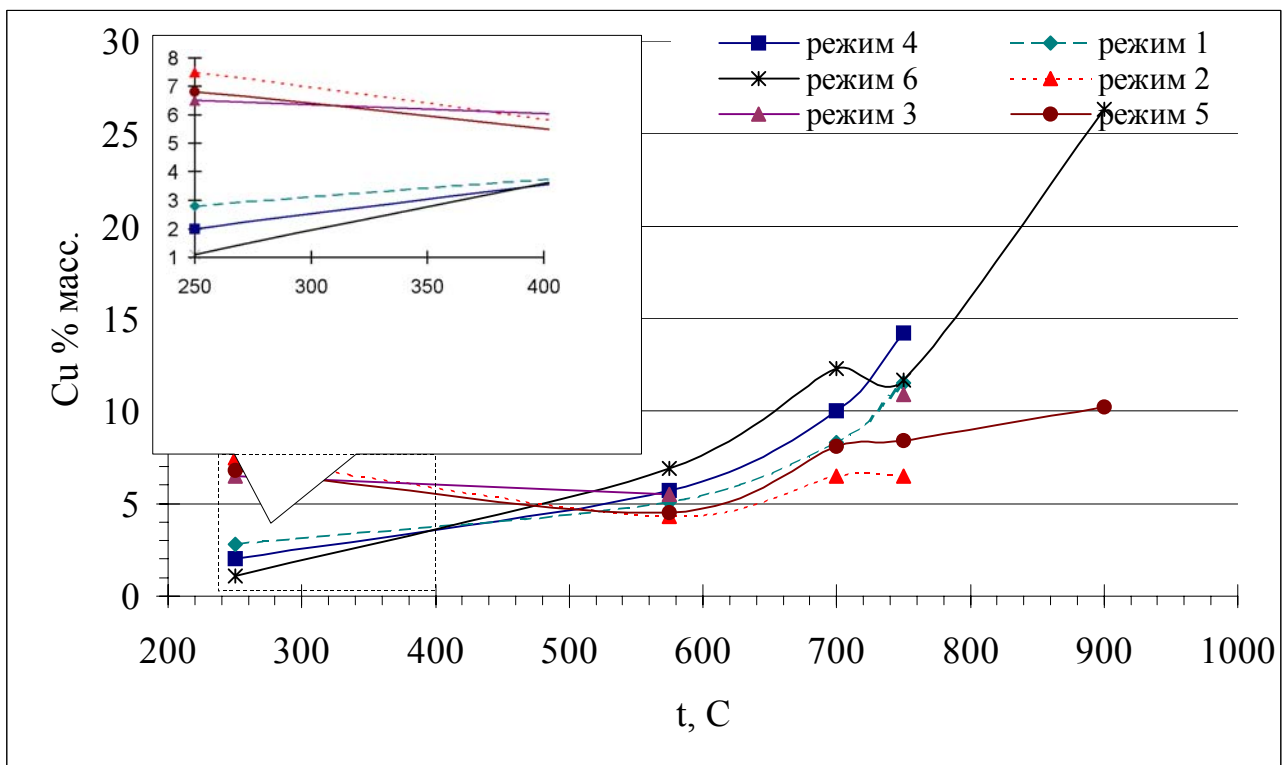


Рис. 11 - Зависимости содержания меди в $(\text{Hz})_{\text{SS}}$ от температуры

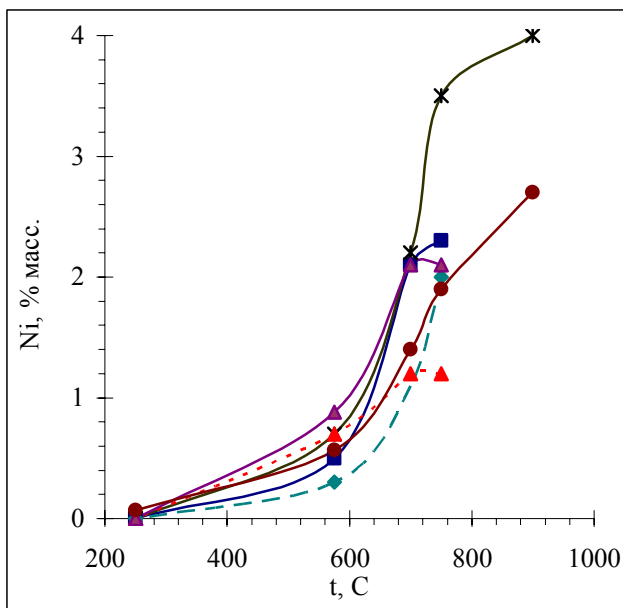
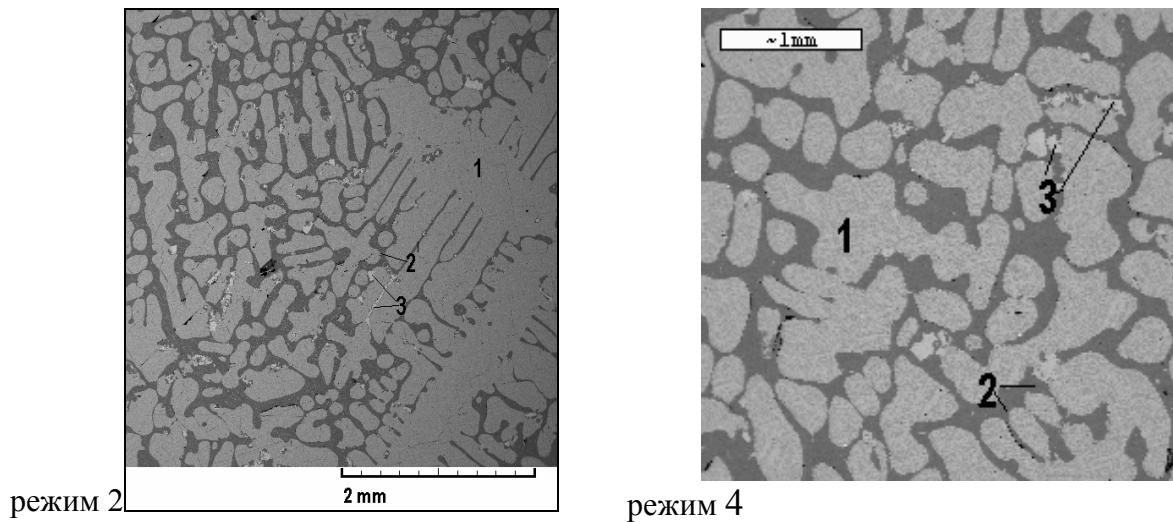


Рис. 12 - Зависимости содержания никеля в (Сс-Вn)_{SS} от температуры

Морфология и фазовый состав фاینштейнов, закаленных от температуры 250 °С, в максимальной мере отражает влияние режимов охлаждения на конечную структуру продукта, так как при этой температуре в промышленных условиях слитков извлекается из изложницы. Во всех исследованных пробах содержание никеля в (Сс-Вn)_{SS} не превышает минимально определяемой концентрации (0,05 % масс.). Содержание меди в (Нz)_{SS}, в зависимости от режима охлаждения, изменяется в пределах от 1,1 (режим 6) до 7,5 % масс. (режим 2) (рис. 11).

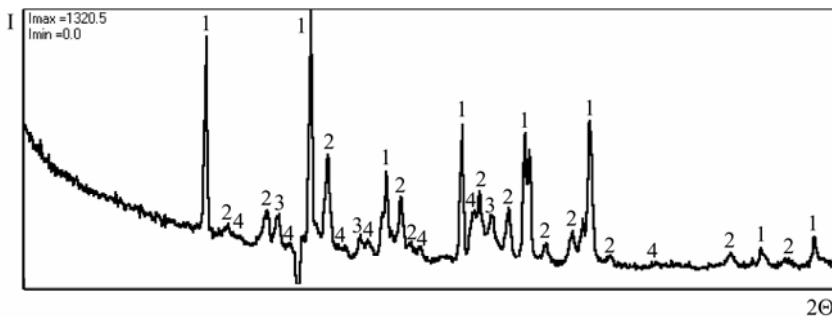
Интересно отметить, что по содержанию меди в (Нz)_{SS} в пробах охлажденных фاینштейнов рассматриваемые режимы можно разбить на две группы: 1, 4 и 6 с содержанием меди 1,1-2,8 % масс и 2, 3, 5 – с содержанием меди 6,5-7,5 % масс. (рис. 11). Режимы 2, 3 и 5 характеризуются более высокой скоростью охлаждения в высокотемпературной области, в которой происходит процесс дифференциации сульфидных фаз меди и никеля, а режимы 1, 4, 6 – низкой. При этом в пробах фاینштейнов, охлажденных в режимах 1, 4, 6 при закалке от более высоких температур, содержание меди в (Нz)_{SS} выше, чем в фاینштейнах, охлажденных с высокой скоростью в высокотемпературной области. Отсюда следует, что расплав «помнит» всю историю своего охлаждения и практически никакими действиями в низкотемпературной области нельзя устранить последствия высокотемпературных процессов в расплаве.

На рис. 13, отражающем микроструктуру фاینштейна, охлажденного в режиме 4, прослеживается невысокая степень разветвленности дендритов (Сс-Вn)_{SS} и отсутствие трудновскрываемых сростков, что является благоприятным фактором для дальнейшей переработки фاینштейна, что не наблюдается в микроструктуре фاینштейна режима 2, охлажденного с более высокой скоростью в высокотемпературной области.



1 - (Сс-Bn)_{SS}; 2 - (Hз)_{SS}; 3 - (Me)_{SS}.

Рис. 13 - Микроструктуры файнштейнов, закаленных от 250 °С



1 - хизлевудит; 2 - джарлеит; 3 - борнит, 4 - халькозин.

Рис. 14 - Рентгенограмма файнштейна, Cu/Ni = 2,2/1, закалка от 250 °С

По результатам РФА проб файнштейнов, охлажденных в режимах 1 и 4 с соотношением Cu/Ni = 2/1, закаленных от температур 900, 750, 575 и 250 °С и с соотношением Cu/Ni = 1,3/1, 2,2/1, закаленных от 250 °С, были сделаны выводы, что основу

всех образцов составляют: хизлевудит – Ni₃S₂-(гексагональная решетка) и джарлеит – Cu_{1,96}S – (тетрагональная модификация) – рис. 14.

Очень часто в литературе при описании файнштейнов из не содержащих железа сульфидов меди упоминается только халькозин. По химическому составу и при исследовании файнштейна методами ОМ халькозин трудно отличить от джарлеита. Халькозин действительно присутствует в файнштейнах, но в подавляющей доле исследований за него принимается именно джарлеит.

На основании выполненных исследований рассчитана зависимость времени роста дендритов (Сс-Bn)_{SS} от поперечных размеров их первичных ветвей. Установлено, что оптимальной является кубическая аппроксимация.

$$t = A + Br + Cr^2 + Dr^3, \quad (4)$$

где t – время (час), r – поперечный размер дендрита (Сс-Bn)_{SS}.

Иными словами, рассматривая обратную зависимость наблюдается известное обстоятельство: размеры дендритных ветвей растущей фазы пропорциональны кубическому корню от времени роста.

$$r \sim t^{1/3} \quad (5)$$

Для режима охлаждения 6, как наиболее приближенного к равновесному, коэффициенты в уравнении (4) получаются следующими: $A = -1,68$, $B = 5,2$, $C = 0,23$, $D = -0,002$.

Небольшое значение коэффициента D свидетельствует о том, что приближение близко к квадратичному. Подобная аппроксимация соответствует теоретическому представлению о закономерности роста дендритов. Полученные данные могут быть использованы для оценки размеров дендритов $(\text{Cu-Ni})_{\text{SS}}$ при том или ином режиме охлаждения.

Подводя итог выполненным в данном разделе исследованиям, отметим, что вне зависимости от режима охлаждения, содержание никеля в $(\text{Cu-Ni})_{\text{SS}}$ находится на крайне низком уровне (не более 0,05 % масс.). Режим охлаждения существенно влияет на концентрацию меди в сульфиде никеля, причем наиболее высокая концентрация наблюдается для режимов, характеризующихся высокой скоростью охлаждения в температурном интервале от 1200 до ~ 750 °C (режимы 2, 3 и 5). Для режимов, характеризующихся на этом участке малой (режимы 1, 6) или умеренной (режим 4) скоростями охлаждения, концентрация, как было показано ранее, существенно ниже.

Следовательно, наиболее подходящими режимами для получения концентратов с наименьшим содержанием загрязняющих примесей являются режимы 4 и 6.

Наименее разветвленные дендриты сульфида меди и наименьшее количество сростков « $(\text{Cu-Ni})_{\text{SS}}-(\text{Me})_{\text{SS}}$ » характерно также для упомянутых режимов 1, 4 и 6.

Однако реализация режима 6, характеризующегося крайне низкой скоростью охлаждения на участке 1080–950 °C, потребует принудительного подогрева изложниц, что вряд ли приемлемо из соображений экономической эффективности. Вместе с тем, реализация режима 4 возможна при организованной определенным образом теплоизоляции, что несущественно удорожит технологию охлаждения, но позволит получить при флотационном разделении медистых фанштейнов концентраты требуемого качества. Согласно результатам тепловых расчетов, для гарантированного достижения результата изложницы рекомендуется накрывать теплоизолирующими крышками, футерованными хромитопериклазовым огнеупором.

В процессе последующей флотации фанштейна состава % масс: Fe - 3,04; Ni - 25,9; Cu - 46,3; S - 22,1, охлажденного в режиме 4 в укрупненно-лабораторном масштабе, были получены концентраты с суммой загрязняющих металлов, равной 7,44 %, что на 5 % абс. ниже, чем при охлаждении медистых фанштейнов в стандартном режиме, используемом в настоящее время для фанштейнов с преобладающей долей никеля.

6. Исследование влияния степени металлизации фанштейна с повышенным содержанием меди на качество конечного продукта

Для определения влияния степени металлизации медистых фанштейнов на их структуру и состав основных фаз были исследованы пробы с соотношением Cu/Ni~2/1 с различным содержанием серы (19,2; 21,1; 21,8 и 22,4 % масс.). Фанштейны охлаждали в одном из наиболее благоприятных для последующей флотационной переработки режиме 4 и закаливали от температур 900, 750, 700, 575 и 250 °С. Образцы фанштейнов исследовали методами ОМ,

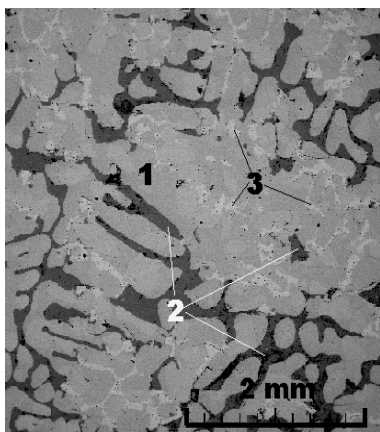
Таблица 6 – Состав основных фаз фанштейнов, закаленных от температуры 250 °С.

п/п	S, % масс	Фаза	Состав, % масс				
			S	Fe	Co	Ni	Cu
1	19,2	(Cc-Bn) _{SS}	20,5	2,1	0,06	-	77,4
		(Hz) _{SS}	26,3	0,09	0,77	71,7	1,1
		(Me) _{SS}	0,28	8,2	1,5	77,4	12,7
2	21,1	(Cc-Bn) _{SS}	21,0	2,1	-	-	76,7
		(Hz) _{SS}	27,0	-	1,5	69,7	1,8
		(Me) _{SS}	-	9,6	2,5	77,9	9,9
3	21,8	(Cc-Bn) _{SS}	20,7	2,6	0,08	0,09	76,5
		(Hz) _{SS}	26,4	0,23	1,3	71,1	0,80
		(Me) _{SS}	0,25	9,0	2,1	78,4	10,2
4	22,4	(Cc-Bn) _{SS}	20,4	0,4	-	-	79,3
		(Hz) _{SS}	27,2	0,1	0,8	70,8	1,1

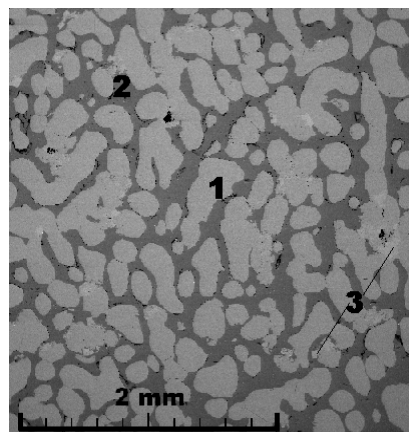
РЭМ, РСМА. Составы исследованных фанштейнов приведены в таблице 3. Составы структурных составляющих фанштейнов с различной степенью металлизации, закаленных от 250 °С, приведены в таблице 6. Проводя сравнительный анализ проб фанштейнов, закаленных от этой температуры, отметим, что определенной четкой закономерности в содержании примесных компо-

нентов (никеля в (Cc-Bn)_{SS} и меди в (Hz)_{SS}) в зависимости от содержания серы не обнаружено. Микроструктуры некоторых проб фанштейнов, закаленных от 250 °С, приведены на рис. 15 и 16.

Несмотря на то, что размеры дендритов (Cc-Bn)_{SS} во всех рассматриваемых пробах практически одинаковы и составляют 700-1000 мкм, в пробах фанштейна с содержанием серы 19,2 % масс. хорошо просматриваются трудновскрываемые сильноразветвленные переплетенные ассоциации (Cc-Bn)_{SS} и (Me)_{SS}, которые отсутствуют в пробах с содержанием серы более 21 % масс.



1 - (Сс-Bn)_{ss}; 2 - (Hз)_{ss}; 3 - (Ме)_{ss}.
Рис. 15 - Микроструктура фанштейна,
Содержание S - 19,2 % масс



1 - (Сс-Bn)_{ss}; 2 - (Hз)_{ss}; 3 - (Ме)_{ss}.
Рис. 16 - Микроструктура фанштейна.
Содержание S - 21,8 % масс

Таким образом, с увеличением степени металлизации в фанштейнах растет доля трудновскрываемых сростков, а также возрастает разветвленность дендритных ветвей. Для промышленной реализации рекомендуется получать фанштейны с содержанием серы 21,5-22,5 % масс., в которых порядок кристаллизации соответствует порядку кристаллизации традиционных фанштейнов с преобладающей долей никеля.

По данным исследований по флотационному разделению высокомедистых фанштейнов с различной степенью металлизации, полученных при охлаждении в печи укрупненно-лабораторного масштаба, установлено, что высокая степень металлизации снижает качество получаемых концентратов и в итоге сумма загрязняющих металлов при снижении содержания серы с 22,1 до 19,0 % масс. увеличивается с 7,44 до 9,29 % масс.

Выводы

1. В результате выполненных исследований с использованием современных инструментальных методов изучены закономерности кристаллизации фанштейнов с повышенным содержанием меди, на основании которых определен оптимальный режим охлаждения и оптимальный диапазон содержания серы в фанштейнах с соотношением Cu/Ni ~ 2/1. Показано, что при выполнении данных условий сумма загрязняющих металлов в концентратах, получающихся при флотационном разделении фанштейнов, остается на уровне, характерном для фанштейнов с преобладающей долей сульфида никеля.

2. Изучено влияние размера слитка фанштейна в пределах от образца диаметром 0,02 м до промышленного слитка размером 2,5x1,3x1,35 м на размер и состав его структурных составляющих. Установлено определяющее влияние температурного режима охлаждения слитка, а не его габаритных размеров, что позволяет прогнозировать структуру промышлен-

ных слитков по результатам изучения структуры фанштейнов на слитке малого и даже лабораторного масштаба.

3. По результатам исследований проб фанштейнов с отношением Cu/Ni, изменяющимся в пределах от 0,7/1 до 2,5/1 установлено, что независимо от отношения Cu/Ni, а также от содержания серы в фанштейнах основными его структурными составляющими являются: сульфид никеля – хизлевудитовый твердый раствор, сульфид меди – джарлеит (халькозин) – борнитовый твердый раствор и металлический твердый раствор. Методом РФА впервые было установлено, что сульфидная фаза меди в фанштейне представлена, главным образом, джарлеитом, а не халькозином, как это считалось ранее. Последний присутствует в весьма незначительных количествах.

4. Установлено, что при охлаждении фанштейнов со скоростями, соответствующими скоростям охлаждения промышленных слитков в существующих производственных условиях, с увеличением отношения Cu/Ni структура фанштейнов становится более неблагоприятной для флотационного разделения, а сумма загрязняющих металлов увеличивается с 6,85 (Cu/Ni = 0,7/1) до 12,37 % (Cu/Ni = 2/1). Особенно резкое изменение для фанштейнов со степенью металлизации 6-8 % наблюдается при отношениях Cu/Ni > 1,6/1, что связано с образованием трудновскрываемых сростков «(Сс-Vn)_{SS}-(Me)_{SS}», обусловленным изменением при указанном отношении Cu/Ni порядка кристаллизации. При Cu/Ni < 1,6/1 порядок кристаллизации следующий: (Сс-Vn)_{SS} → двойная эвтектика: «(Сс-Vn)_{SS}-(Hz)_{SS}» → тройная эвтектика: «(Сс-Vn)_{SS}-(Hz)_{SS}-(Me)_{SS}», при Cu/Ni > 1,6/1 - следующий: (Сс-Vn)_{SS} → двойная эвтектика: «(Сс-Vn)_{SS}-(Me)_{SS}» → тройная эвтектика: «(Сс-Vn)_{SS}-(Hz)_{SS}-(Me)_{SS}».

5. Методом ТГМ определены температуры фазовых превращений, происходящих при охлаждении фанштейнов с повышенным содержанием меди (Cu/Ni ~ 2/1) и различным содержанием серы в пределах от 19 до 22,5 % масс. Показано, что при содержании серы ~ 21 % масс. происходит смена порядка кристаллизации. Для слабометаллизированных фанштейнов (S ≥ 21 % масс.) второй кристаллизующейся структурой, по аналогии с более «никелистыми» фанштейнами, является двойная эвтектика: «(Сс-Vn)_{SS}-(Hz)_{SS}». Для умеренно и сильнометаллизированных фанштейнов второй кристаллизующейся структурой является двойная эвтектика «(Сс-Vn)_{SS}-(Me)_{SS}». Приведенные данные получили свое подтверждение исследованием этих фанштейнов методом РСМА, согласно которым при изменении содержания серы в указанном диапазоне с увеличением степени металлизации возрастает доля трудновскрываемых сростков «(Сс-Vn)_{SS}-(Me)_{SS}» и возрастает разветвленность дендритов сульфида меди.

Для медистых фанштейнов впервые определены значения энтальпии кристаллизации тройных эвтектик и эвтектоидных превращений. Для сильнометаллизированных

(S ~ 19 % масс.) медистых фанштейнов установлен не встречающийся ранее тип эвтектоидного превращения:



По данным исследования процесса флотации высокомедистых фанштейнов показано, что при снижении содержания серы с 22,1 до 19,0 % масс. сумма загрязняющих металлов в концентратах увеличивается на 2 % абс.

Для промышленной реализации рекомендуется получать фанштейны с содержанием серы 21,5-22,5 % масс.

6. Изучено влияние режима охлаждения фанштейна с соотношением меди к никелю 2/1 на его морфологию и составы основных фаз. Установлено, что для получения структуры приемлемого качества в медистых фанштейнах необходимо подавлять резкое падение температуры в диапазоне 1130 – 750 °С. Рекомендуемый режим общей продолжительностью охлаждения с 1200 до 250 °С в течение 82 часов выглядит следующим образом: 1200-1130 °С – 50 град/час; 1130-1080 °С - 25 град/час; 1080-950 °С - 20 град/час; 950-580 °С - 12 град/час; 580-415 °С - 6 град/час; 415-250 °С - 12 град/час.

Составы фаз полученного фанштейна следующие: (Сс-Вн)_{SS}: S – 21,6; Fe – 3,4; Co ≤ 0,05; Ni ≤ 0,05; Cu – 74,7 % масс.; (Hz)_{SS}: S – 26,5; Fe – 0,2; Co - 1,6; Ni - 69,7; Cu - 2,0 % масс.; (Me)_{SS}: S ≤ 0,05; Fe – 10,4; Co - 2,0; Ni - 77,9; Cu – 9,7 % масс.

В результате выполненных теплофизических расчетов установлено, что такой режим охлаждения может быть достигнут путем изоляции верхней поверхности слитка фанштейна после его розлива крышкой, футерованной хромитопериклазовым огнеупором.

Технология охлаждения с последующим флотационным разделением фанштейна, содержащего % масс.: Cu – 46,3; Ni – 25,9; Fe – 3,04; S – 22,1 проверена на укрупненно-лабораторном слитке массой 1,3 т. В результате флотационного разделения сумма загрязняющих металлов в концентратах составила 7,44%.

7. На базе полученных в процессе выполненных исследований данных, был разработан технологический регламент охлаждения фанштейнов с повышенным содержанием меди, который был использован для выполнения ТЭР экономической эффективности внедрения на Норильском комбинате технологической схемы получения высокомедистых фанштейнов и их последующей переработки.

Основное содержание диссертации опубликовано в работах:

1. Фокеева И.Г., Цымбулов Л.Б., Ерцева Л.Н. и др. Выбор оптимального режима охлаждения фанштейна с повышенным содержанием меди // Цв. металлы. - 2005. - № 7. - С. 42-46.
2. Фокеева И.Г., Цымбулов Л.Б., Ерцева Л.Н. Исследование закономерностей кристаллизации фанштейнов с повышенным содержанием меди при различной степени металлизации. – 19 с. - Деп. в ВИНТИ РАН 16.11.05, № 1481-B2005.
3. Ерцева Л.Н., Серегин П.С., Фокеева И.Г., Короткова О.В. Изучение распределения микропримесей в фанштейнах комбината «Печенганикель» // Цв. металлы. - 2002. - № 10. - С. 22-25.
4. Фокеева И.Г., Цымбулов Л.Б., Ерцева Л.Н. Исследование закономерностей кристаллизации фанштейнов с повышенным содержанием меди // Зап. горного ин-та. -2004. т. 165. – С. 201-203.