

На правах рукописи

ФЁДОРОВ Максим Сергеевич

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ПОВЕДЕНИЯ
ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ В НОВЫХ ТЕХНОЛОГИЯХ ПЕРЕРАБОТКИ
МЕДНЫХ НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩИХ И МЕДНО-НИКЕЛЕВЫХ
ВЫСОКОМАГНЕЗИАЛЬНЫХ КОНЦЕНТРАТОВ**

Специальность: 05.16.02 – Metallургия 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:

доктор технических наук

Цымбулов Леонид Борисович

Официальные оппоненты:

доктор технических наук, профессор

Теляков Наиль Михайлович

кандидат технических наук, доцент

Баймаков Александр Юрьевич

Ведущая организация: ОАО «Кольская ГМК»

Защита состоится « 25 » мая 2006 г. в 18 час. 00 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 20марта 2006 г.

Ученый секретарь

доктор технических наук,

профессор

Кондратьев С. Ю.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В настоящее время на предприятиях ОАО «Кольская ГМК» достаточно остро стоит вопрос о сокращении выбросов диоксида серы. Основным способом решения данной проблемы является замена существующих процессов переработки сульфидных концентратов на новые экологически безопасные технологии, основанные на использовании автогенных процессов.

В институте Гипроникель ведется разработка новых технологий переработки сульфидного медно-никелевого сырья, сочетающих в себе последовательную реализацию процессов окисления и восстановления в одном (двухзонная печь Ванюкова) или смежно установленных агрегатах.

Взамен устаревшей технологии переработки медного никельсодержащего концентрата от разделения фанштейна, включающей плавку в отражательной печи с последующим конвертированием до черновой меди, предлагается процесс прямого получения черновой меди и жидкотекучих железо-силикатных шлаков, который в условиях действующего медного производства комбината «Североникель» наиболее эффективно реализовать в агрегатах барботажного типа (двухзонная печь Ванюкова или плавка в агрегате с верхним кислородным дутьем).

На комбинате «Печенганикель» переработка рудного сульфидного медно-никелевого высокомагнезиального концентрата осуществляется по схеме: обжиг - электроплавка - конвертирование. Образующийся при обжиге SO_2 практически не может быть утилизирован. На основании предварительной технико-экономической оценки было показано, что основным вариантом реконструкции действующего производства комбината «Печенганикеля» является вариант переработки концентрата в двухзонной печи Ванюкова с получением богатых штейнов и отвальных шлаков. В случае чрезмерного удорожания топлива, используемого для обеднения шлаков во второй зоне печи Ванюкова, возможна реализация альтернативного варианта, включающего окислительную плавку (например, однозонная печь Ванюкова) с последующим обеднением шлаков в электропечи.

Принятие окончательных решений по замене устаревших технологий новыми процессами сдерживается в значительной степени недостаточной изученностью ряда закономерностей этих процессов, в частности: поведения цветных металлов и железа на окислительной стадии; восстановления шлаков, содержащих при наличии в них тугоплавких компонентов (NiO , MgO), твердофаз-

ные включения; взаимодействия шлаков нового типа (железо-силикатные с высокой концентрацией оксидов Cu и Ni) с типичными видами огнеупоров.

Цель работы. Исследование закономерностей поведения цветных металлов и железа в новых технологиях переработки сульфидных медных никельсодержащих концентратов от разделения файнштейна и рудных медно-никелевых высокомагнезиальных концентратов.

Методы исследований. Лабораторные, укрупнённо-лабораторные эксперименты, промышленные испытания. Анализ продуктов плавки осуществлялся химическими методами. Для исследований использовали методы растровой электронной микроскопии (РЭМ) и рентгеноспектрального микроанализа (РСМА). Анализ газовой фазы осуществлялся методом масс-спектрометрии. Для обработки результатов экспериментов применялись статистические методы.

Научная новизна

1. Установлено, что распределение меди и никеля между шлаковой и металлической фазами в процессе обеднения богатых медных никельсодержащих шлаков с получением черновой меди не зависит от типа используемого восстановителя (углеродсодержащие или сульфидные материалы).

2. Показано, что при обеднении шлаков, образующихся при окислительной плавке медных никельсодержащих концентратов на черновую медь, содержащийся в шпинели никель практически не участвует в обменном взаимодействии с металлической медью. Это позволяет сконцентрировать в шлаке существенно большее количество никеля, чем это возможно в соответствии с его равновесным распределением между расплавами меди и шлака.

3. Изучен механизм взаимодействия магнезитовых, периклазохромитовых и хромитовых огнеупоров с жидкотекучими железо-силикатными шлаками, образующимися при реализации нового процесса плавки медного концентрата на черновую медь.

4. Установлено, что при восстановлении шлаковых расплавов с повышенным содержанием оксида магния образуется кристаллическая фаза на основе твердых растворов состава оливинов ($Mg_2SiO_4 - Fe_2SiO_4$), препятствующая глубокому обеднению шлаков по следующим причинам:

- оксиды Ni и Co входят в состав твердых растворов;
- кристаллическая фаза ассоциирует вокруг себя сульфидно-металлические корольки.

Практическая значимость

1. В результате выполненных исследований поведения цветных металлов и железа при переработке медного никельсодержащего концентрата от разделения фанштейна установлена и обоснована целесообразность осуществления процесса получения черновой меди в две стадии.

2. На основании выполненных исследований взаимодействия огнеупорной футеровки с жидкотекучими железо-силикатными шлаками, образующимися при плавке на черновую медь, предложено шлаковый пояс печи выполнять полностью кессонированным, а нижний пояс печи футеровать только магнезитовым огнеупором.

3. В результате комплекса выполненных исследований по переработке медного концентрата с получением черновой меди и жидкотекучих железо-силикатных шлаков установлены основные параметры ведения процесса, которые были заложены в технологический регламент и далее в технико-экономические расчеты эффективности внедрения этой технологии в двухзонной печи Ванюкова на комбинате «Североникель». Результаты ТЭР свидетельствуют об эффективности проекта. Срок окупаемости составляет 3,7 года.

4. На основании выполненных исследований по окислительной плавке медно-никелевого концентрата с повышенным содержанием оксида магния и обеднении образующихся шлаков, установлены основные параметры ведения процесса, которые были заложены в технологический регламент и в технико-экономические расчеты эффективности внедрения технологии плавки на богатые штейны в агрегатах с верхним кислородным дутьем и обеднении шлаков в электропечах применительно к реализации на комбинате «Североникель». Результаты ТЭР свидетельствуют об эффективности проекта. Срок окупаемости составляет 3,2 года. Результаты исследований использованы также для выполнения технико-экономических расчетов эффективности технологии переработки указанных концентратов в двухзонной печи Ванюкова.

На защиту выносятся:

1. Установленные закономерности экспериментального изучения окислительной и восстановительной стадий процесса плавки медного никельсодержащего концентрата на черновую медь.

2. Экспериментально установленный механизм взаимодействия магнезитовых, периклазохромитовых и хромитовых огнеупоров с железосиликатными жидкотекучими шлаками, содержащими значительные количества оксидов меди и никеля.

3. Результаты экспериментального изучения окислительной плавки рудного медно-никелевого концентрата с повышенным содержанием оксида магния и обеднения образующихся шлаков на малосернистый штейн.

Апробация. Результаты работы докладывались на заседании металлургической секции научно-технического совета ОАО «Институт Гипроникель»; конференции молодых специалистов ОАО «Институт Гипроникель»; X Российской конференции «Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов», Екатеринбург, 2001 г.; Всероссийской научно-практической конференции «Новые технологии в металлургии, химии, обогащении и экологии», Санкт-Петербург, 2004 г.

Публикации. Основное содержание работы опубликовано в 7 печатных работах.

Структура и объём работы. Диссертация состоит из введения, 4 разделов, общих выводов и списка литературы из 106 наименований. Работа изложена на 187 страницах, содержит 51 таблицу, 88 рисунков.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность замены существующих технологий переработки сульфидных медного никельсодержащего от разделения файнштейна и рудного медно-никелевого высокомагнезиального концентрата на ОАО «Кольская ГМК», изложены цель работы и основные задачи исследования.

1. Современное состояние технологий переработки богатых медных никельсодержащих и медно-никелевых рудных концентратов с повышенным содержанием оксида магния (литературный обзор)

Выполнен обзор литературных данных по технологиям переработки богатых медных никельсодержащих концентратов. Показано, что в настоящее время технология плавки на «сырую» никелистую медь осуществляется на заводах Copper Cliff и Jinchuan. Технология прямой плавки на черновую медь была успешно опробована на комбинате «Североникель». Однако, остаются недостаточно изученными закономерности поведения цветных металлов и железа, оптимальные параметры ведения процесса, а также вопрос реализации процесса в одну или две стадии.

Анализ известных технологий и обзор исследовательских работ по обеднению богатых медьсодержащих шлаков показывает, что вопросы обеднения

шлаков, содержащих одновременно значительные количества оксидной меди и оксидного никеля, не рассматривались.

Выполнен литературный обзор по проблеме износа огнеупоров, взаимодействующих с медными металлическими и шлаковыми расплавами. Работ, посвященных исследованию взаимодействия богатых медных никельсодержащих шлаков, характерных для новой технологии плавки на черновую медь, с огнеупорной футеровкой, в доступной нам литературе обнаружено не было.

Приведен литературный обзор по технологиям переработки рудного медно-никелевого концентрата с повышенным содержанием оксида магния. Показано, что сырьё подобного состава, в основном, перерабатывается в печах взвешенной плавки. Отмечено, что до настоящего времени, закономерности поведения цветных металлов при переработке высокомагнезиального сульфидного сырья по технологии, основанной на плавке барботажного типа, изучены недостаточно. Требуют дополнительного изучения закономерности обеднения высокомагнезиальных шлаков.

2. Исследование закономерностей поведения цветных металлов и железа при переработке медного концентрата от разделения фанштейна на черновую медь и жидкотекучие шлаки

Во второй главе изложены результаты по исследованию закономерностей поведения цветных металлов и железа на окислительной и восстановительной стадиях при переработке сульфидного медного никельсодержащего концентрата от разделения фанштейна на черновую медь и жидкотекучие железосиликатные шлаки.

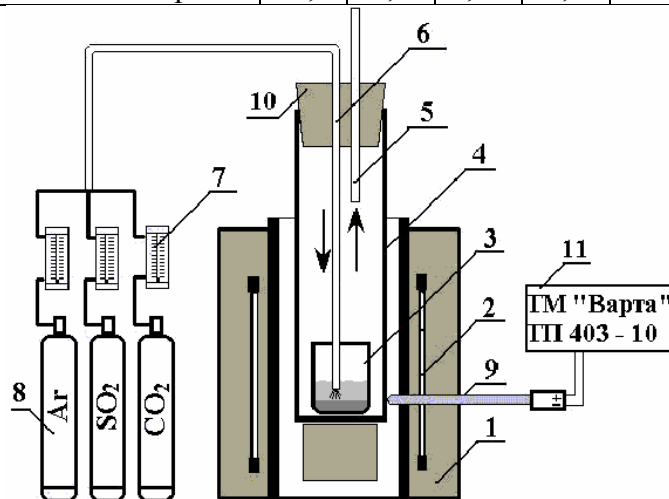
Были проведены эксперименты по обеднению промышленного шлака, полученного в процессе опытно-промышленных испытаний на окислительной стадии, медным концентратом и коксовым отсевом. Варьируемыми параметрами являлись масса медного концентрата или коксового отсева и атмосфера (окислительная или нейтральная). В таблице 1 приведены составы исходных материалов. Эксперименты проводили при температуре 1300⁰С в печи с нагревателями из хромит лантана. Схема лабораторной установки представлена на рисунке 1. Продукты анализировали химическими методами, а также исследовали методами РЭМ и РСМА.

В результате выполненной серии исследований было установлено, что вне зависимости от типа используемого восстановителя, взаимосвязь между содержанием Cu в шлаке и Ni в меди сохраняется. Приведенная выше закономерность справедлива для глубины восстановления шлака с получением «сы-

рой» меди с содержанием Ni по крайней мере не более 4 % масс. Как видно из рисунка 2, ход кривых для обоих восстановителей практически совпадает.

Таблица 1 - Составы исходных материалов

Материал	Содержание, % масс.					
	Cu	Ni	Co	Fe	SiO ₂	S
Промышленный шлак	55,9	6,8	0,56	11,7	5,85	-
Синтетический шлак	-	-	-	53,8	25,10	-
"Сырая" медь	94,0	4,7	-	0,1	-	1,2
Медный концентрат	67,0	4,0	0,20	4,4	-	21,6



1–печь; 2–нагреватели; 3–алундовый тигель; 4–алундовый реактор; 5–кварцевая трубка для отходящего газа; 6–алундовая продувочная трубка; 7–реометры; 8–баллоны; 9–термопара; 10–пробка; 11–регулятор температуры

Рисунок 1 - Схема лабораторной установки

Использование медного концентрата в качестве восстановителя более предпочтительно по следующим причинам: во-первых, на стадии восстановления, как и на окислительной стадии, образуется SO₂ – содержащий газ, что создаёт возможность совместной утилизации газов обеих стадий процесса; во-вторых, взаимодействие медного концентрата и шлака происходит по всему объёму шлаковой ванны, а углеродистый восстановитель концентрируется на поверхности расплава.

По данным лабораторных исследований построены зависимости (рисунок 3) извлечения Cu в металлическую фазу и извлечения Ni в шлак для серии экспериментов, выполненных в условиях, наиболее приближенных к промышленной реализации процесса (восстановитель – медный концентрат, P_{O₂} = 2,5*10⁻⁴ атм).

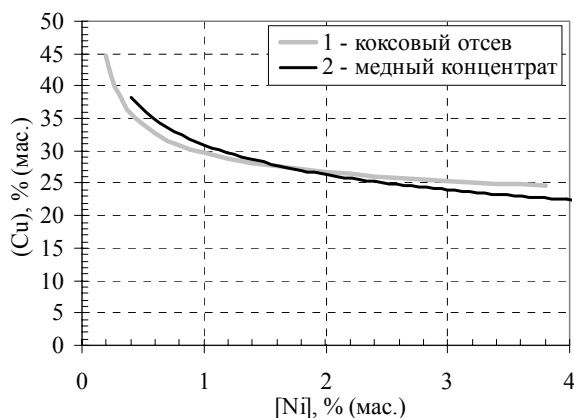


Рисунок 2 - Зависимость концентрации Cu в шлаке от концентрации Ni в меди в сериях экспериментов с медным концентратом ($P_{O_2} = 2,5 \cdot 10^{-4}$ атм) и коксовым отсевом

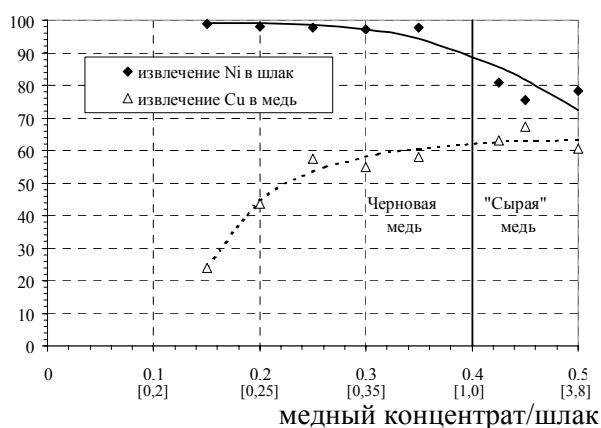


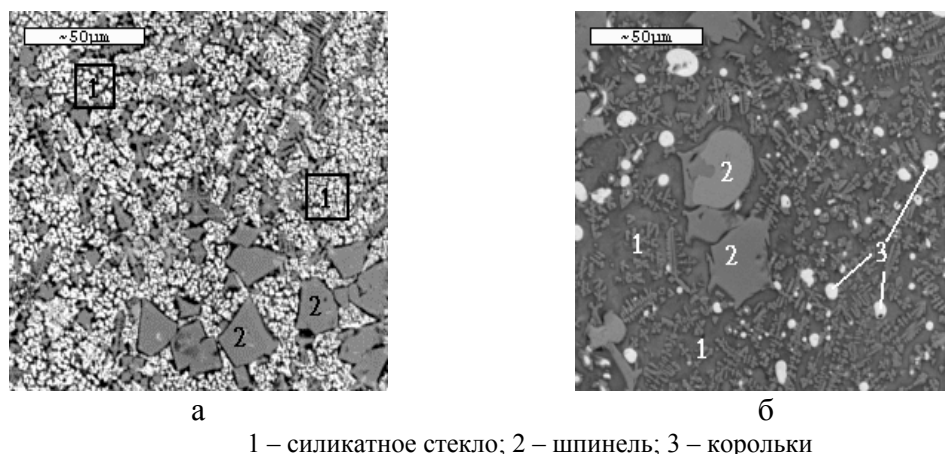
Рисунок 3 - Зависимость извлечения Cu в медь и Ni в шлак от количества медного концентрата. В квадратных скобках указано соответствующее содержание Ni в меди (% масс.)

По полученным зависимостям определено оптимальное соотношение медный концентрат / шлак на восстановительной стадии процесса, которое должно составлять 0,35 – 0,40. При этом извлечение Cu уже практически достигло максимальных значений, а извлечение Ni в шлак ещё существенно не снизилось. Таким образом, процесс обеднения оптимально вести с получением достаточно богатых по закиси меди шлаков (приблизительно до концентрации меди 25 % масс.). При более глубоком обеднении начинается заметный переход никеля в медь, что приводит к образованию не черновой, а «сырой» никельсодержащей меди. Исследования процесса обеднения шлака медным концентратом были выполнены и на промышленном агрегате автогенной плавки с верхним кислородным дутьем в период опытно-промышленных испытаний. Сравнение результатов опытно-промышленных испытаний и лабораторных исследований показало, что закономерности поведения меди и никеля идентичны.

На восстановительной стадии процесса получены шлаки, содержащие Cu –

22 – 24 % масс., Ni – 10 – 12 % масс. Соотношение Cu/Ni в обедненном шлаке равно ~ 2 ниже, чем в сухих свернутых шлаках, получаемых по традиционной технологии, где это соотношение составляет ~ 3 . При этом качество черновой меди по содержанию в ней Ni (не более 1 %) сохраняется. С учетом окислительной стадии процесса, сквозное извлечение Cu в черновую медь увеличится на 3 – 4 % по сравнению с традиционной технологией и составит 90 – 92 %, Ni в шлак – 88 – 90 %.

На рисунке 4 представлены микроструктуры шлака начальной и конечной стадии обеднения в промышленных условиях.



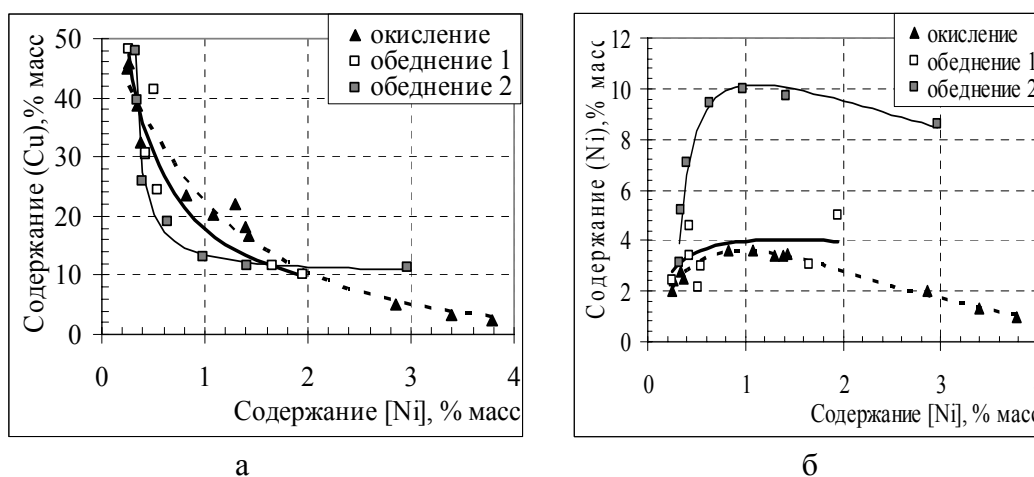
1 – силикатное стекло; 2 – шпинель; 3 – корольки
Рисунок 4 - Микроструктура шлака начальной стадии (а) и конечной стадии обеднения (б)

На начальной стадии обеднения Cu ассоциирована с кислородом, а Ni и Co ассоциированы в микрогруппировки с кислородом и железом, которые даже при незначительном снижении температуры расплава переходят в кристаллическое состояние (шпинель). Таким образом, следует предположить достаточно высокую активность в шлаке меди и низкую – никеля и кобальта, поэтому на начальной стадии процесса обеднения восстанавливается практически только одна медь. На конечной стадии обеднения распределение по фазам следующее: в оксидных и силикатных формах – Cu–85%, Ni–30%, Co–80 %; в форме шпинелей – Cu - до 5%, Ni – 65%, Co- до 20%; в металлической форме – Cu – до 10 %, Ni – до 5%, Co - до 1%. Шлак, полученный в результате обеднения, концентрирует в себе практически всё Fe и Co и около 90 % Ni, содержащихся в исходном концентрате.

Для более глубокого понимания процессов, происходящих при плавке медного концентрата, и обоснования (или опровержения) целесообразности проведения процесса в две стадии, были проведены серии окислительных и восстановительных экспериментов. При изучении процесса окислительной стадии варьируемым параметром являлось время продувки расплава кислородом. По-

лученный шлак обедняли исходным медным концентратом. Было проведено две восстановительные серии экспериментов, в которых варьировали отношение масс сульфидного концентрата и шлака.

На рисунке 5 приведены зависимости содержания в шлаке Cu и Ni от концентрации в меди Ni. В отличие от Cu, концентрация Ni в шлаке (серия обеднения 1) при восстановлении несколько выше, чем при окислении. Такое поведение Ni объясняется тем, что обеднение проводили сульфидным концентратом, содержащим Ni, который окисляется при взаимодействии с оксидом меди.

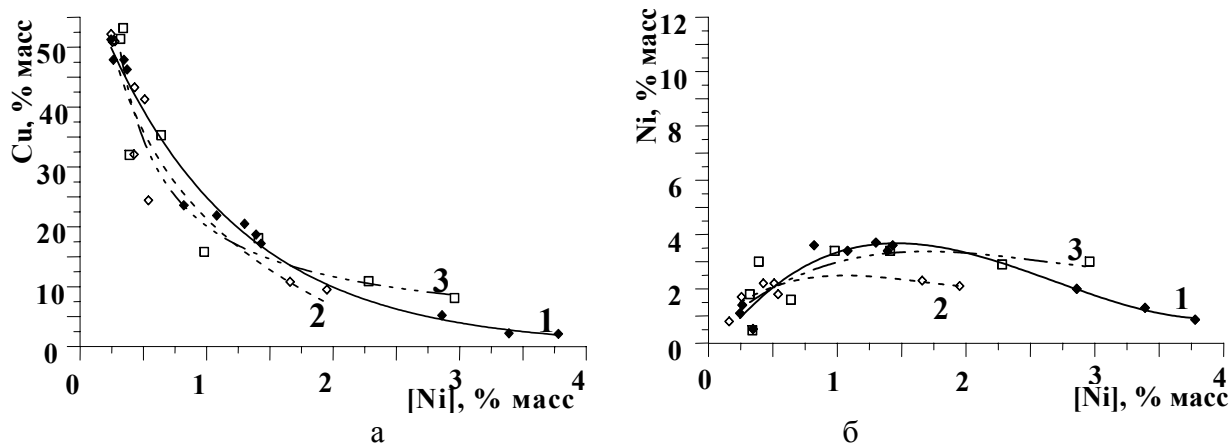


а
Обеднение 1 – м.к./шл. от 0,2 до 0,7; обеднение 2 – м.к./шл. от 0,3 до 2,7
Рисунок 5 - Содержание Cu (а), Ni (б) в шлаке в зависимости от содержания Ni в меди

Еще большего концентрирования Ni в шлаке можно добиться в том случае, если существенно увеличить долю загружаемого концентрата по отношению к шлаку и увеличить окислительный потенциал. Как видно из рисунка 5б, общая концентрация Ni в шлаке возросла более чем в два раза. Несколько снизилась общая концентрация Cu (рисунок 5а), а отношение Cu/Ni значительно уменьшилось. В отличие от общих концентраций Cu и Ni в шлаке, снижение концентраций этих металлов в силикатном стекле при восстановлении идет практически по тому же пути, по которому происходило их увеличение на окислительной стадии процесса (рисунок 6). Это является убедительным доказательством существования равновесия между металлическим и силикатным расплавом и, в частности, равновесия обменной реакции:



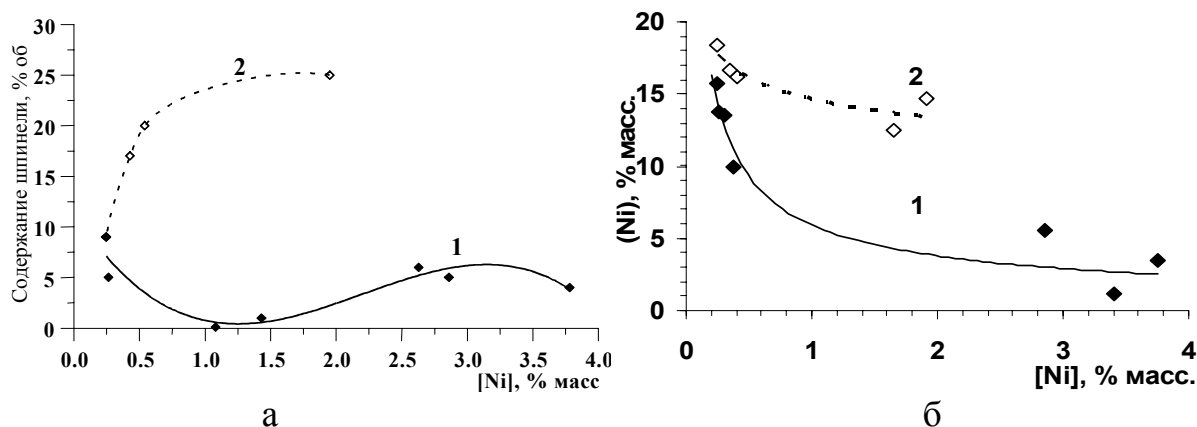
Вместе с тем, необходимо отметить, что далеко не весь находящийся в шлаке никель ассоциирован с силикатным расплавом. Значительная его часть содержится в шпинели.



1 – окислительная стадия; 2 – восстановительная стадия (соотношение масс концентрат/шлак – от 0,2/1 до 0,7/1); 3 – восстановительная стадия (соотношение масс концентрат/шлак – от 0,3/1 до 2,7/1)

Рисунок 6 – Зависимость изменения концентрации Cu (а) и Ni (б), растворенных в силикатном стекле, от содержания Ni в меди

Было установлено, что в шлаках восстановительной стадии содержание шпинелей выше, чем при окислительной (см. рисунок 7а). Следовательно, рост концентрации никеля в шлаке объясняется тем, что содержащийся в шпинели Ni практически не участвует в обменном взаимодействии с металлической медью на стадии восстановления. Как видно из рисунка 7б, концентрация Ni в шпинели при обеднении шлака сульфидным концентратом снижается весьма незначительно. Образование шпинелей является весомым аргументом в пользу осуществления процесса в две стадии, так как при этом становится возможным сконцентрировать в шпинели дополнительную часть Ni.



1 – окислительная стадия; 2 – восстановительная стадия (отношение масс концентрат/шлак – от 0,2 до 0,7)

Рисунок 7 - Зависимость содержания шпинели в шлаковом расплаве (а) и зависимость концентрации Ni в шпинели (б) от концентрации Ni в меди

Вторым, не менее важным аргументом в пользу реализации процесса в две стадии, является то, что на окислительной стадии при получении меди с концентрацией Ni–0,7–1,0 % масс. незначительное увеличение удельного расхода кислорода приводит к резкому повышению концентрации оксидной меди в шлаке (см. рисунок 5а). Восстановительная стадия является своего рода «бу-

фером», позволяющим нивелировать погрешности при ведении процесса плавки в окислительном режиме, сократив, тем самым, потери меди со шлаками.

3. Взаимодействие шлаков с высоким содержанием Cu_2O и NiO с огнеупорной футеровкой

В третьей главе изложены результаты по изучению взаимодействия жидкотекучих железо-силикатных шлаков с высоким содержанием оксидов меди и никеля с огнеупорной футеровкой.

Были проведены лабораторные эксперименты с образцами промышленных магнезитовых, периклазохромитовых и хромитовых огнеупоров. Составы исходных расплавов приведены в таблице 2.

Эксперименты проводили в инертной атмосфере при температуре 1300°C . Время выдержки составляло 60 минут. Из промышленных магнезитовых и периклазохромитовых огнеупоров были приготовлены образцы в виде тиглей, в которых наплавляли шлаковый расплав. Из хромитового огнеупора были изготовлены стержни, которые погружали в расплав.

Таблица 2 - Составы исходных расплавов

Расплав	Содержание, % масс				
	Cu	Ni	Co	Fe	SiO ₂
Оксид меди (I)	88,8	-	-	-	-
Cu-Cu ₂ O	96,0	-	-	-	-
Шлак 1 (промышленный)	39,2	10,1	0,90	20,1	7,1
Шлак 2 (синтетический)	55,9	6,8	0,56	11,7	5,9

Изучение продуктов взаимодействия магнезитового и периклазохромитового огнеупоров с расплавом оксида меди (I), хромитового огнеупора с расплавом Cu-Cu₂O, показало, что хромитовый огнеупор оказался наименее стойким, т.к. в результате взаимодействия оксидов меди и хрома образуется химическое соединение $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{Cu}_2\text{O}$ с температурой плавления 1550°C . Наиболее стойким является магнезитовый огнеупор, для которого не характерно химическое взаимодействие между оксидом меди и оксидом магния. У магнезитового огнеупора отмечен наименьший объем пропитанной части.

В результате взаимодействия магнезитового и периклазохромитового огнеупора с промышленным шлаком (шлак 1) и шлаком с повышенным содержанием оксидной меди (шлак 2) произошло образование магнезиоферритов. Степень химического взаимодействия между составляющими огнеупора и расплава выше в случае использования периклазохромитового огнеупора.

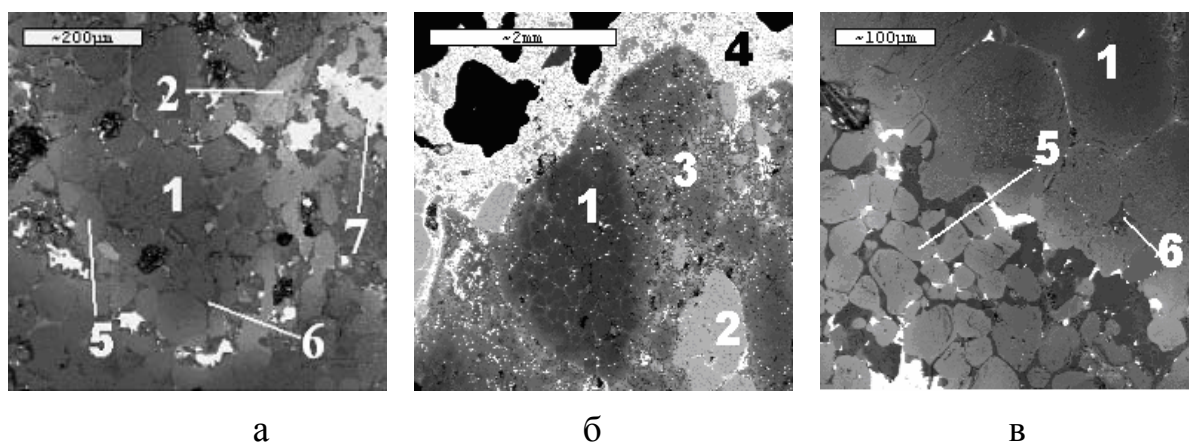
Анализ и обработка экспериментальных данных, полученных в ходе проведения лабораторной серии экспериментов, позволили установить следующий механизм взаимодействия огнеупоров с железо-силикатными шлаками, содержащими значительные количества оксида меди и ферритов никеля:

- взаимодействие гранул периклаза с содержащимися в шлаке ферритами никеля с образованием фаз переменного состава; одновременно протекает растворение оксидного никеля в силикатной связке огнеупора;
- взаимодействие хромитов огнеупора с оксидом меди шлакового расплава с образованием химического соединения $Cr_2O_3 \cdot Cu_2O$;
- пропитка огнеупоров содержащейся в шлаке медью и закисью меди с возможным вымыванием мелких гранул периклаза.

В результате исследования пробы отработанного периклазохромитового огнеупора (микроструктуры изображены на рисунке 8), отобранного с уровня шлакового пояса промышленного агрегата, представленный выше механизм взаимодействия был полностью подтвержден. В таблице 3 приведены составы структурных составляющих промышленного огнеупора, микроструктура которого изображена на рисунке 8 б, в.

Таким образом, на основании выполненных исследований в промышленных агрегатах рекомендуется:

- шлаковый пояс полностью создавать кессонированным;
- нижний пояс агрегата, где находится расплав кислородосодержащей меди, рекомендуется футеровать только магнезитовым огнеупором, не используя другие марки, содержащие в значительных количествах оксид хрома.



1 – периклаз, 2 – хромиты, 3 - продукты взаимодействия шлакового расплава и огнеупора, 4 - шлаковый расплав, 5 – магнезиоферриты, 6 – силикаты, 7 – оксид меди (I)

Рисунок 8 – Строение образца периклазохромитового огнеупора после взаимодействия с промышленным шлаком в лабораторных условиях (а); из шлакового пояса промышленного агрегата (б, в)

Таблица 3 – Составы структурных составляющих промышленного отработанного периклазохромитового огнеупора

№ фазы на рисунке 9	Содержание*, % масс							
	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Cr ₂ O ₃	Fe	Co	Ni	Cu
1	90,7	4,3	0,4	-	1,4	0,2	0,2	6,9
2	16,6	12,9	0,9	64,5	5,0	-	0,1	-
3	44,1	3,4	15,4	7,6	8,1	0,7	6,7	6,6
4	3,8	1,1	19,0	1,3	13,5	0,8	10,0	35,2
5	72,5	3,8	0,2	3,4	5,7	0,4	3,2	6,9
6	31,3	-	40,0	0,1	0,6	0,6	0,1	0,2

* Содержание кислорода и примесных металлов по разности

4. Исследование закономерностей поведения цветных металлов и железа при окислительной плавке медно-никелевого концентрата с повышенным содержанием оксида магния и обеднении образующихся шлаков

Четвертая глава посвящена изучению закономерностей окислительной плавки сульфидного медно-никелевого высокомагнезиального концентрата и изучению процесса обеднения шлаков окислительной стадии.

Были проведены лабораторные и укрупненно-лабораторные окислительные плавки. Эксперименты проводили при температуре 1450°С. После загрузки концентрата осуществляли продувку расплава кислородом. Состав рудного концентрата следующий, % масс: Cu – 4,3; Ni – 9,0; Co – 0,26; S – 23,5; Fe – 31,0; SiO₂ – 13,0; Al₂O₃ – 2,0; MgO – 9,0; CaO – 4,0.

Укрупненно-лабораторные эксперименты проводили в институте Гипроникель на агрегате автогенной плавки с верхним кислородным дутьем с площадью пода 0,33 м². Варьируемыми параметрами были расход угля (6, 10 % от массы концентрата) и удельный расход кислорода (140 – 300 м³/т).

По результатам выполненных исследований, построены зависимости содержания Ni, Cu, Co в шлаках (рисунок 9) и содержания S в штейне (рисунок 10) от содержания Fe в штейне. Результаты лабораторных и укрупненно-лабораторных экспериментов имеют хорошее соответствие. При получении фанштейна концентрация в шлаке Ni достигает 4,5÷6,0 %, Cu - 2,5÷3,0 %, Co – 0,26 ÷ 0,27 %. При этом фанштейн получается сильно металлизированным, что связано с весьма интенсивным протеканием взаимодействия сульфидов и оксидов металлов.

Достаточно низкое содержание серы в маложелезистых штейнах окислительной плавки в сочетании с получением большого объема металлизирован-

ных штейнов при обеднении шлаков в электропечи при конвертировании может привести к получению некондиционного по содержанию серы фاینштейна (<22 % масс). Поэтому рекомендуется проводить окислительную плавку с получением относительно богатых штейнов (сумма цветных металлов 45 % масс.) с содержанием серы ~24 % масс.

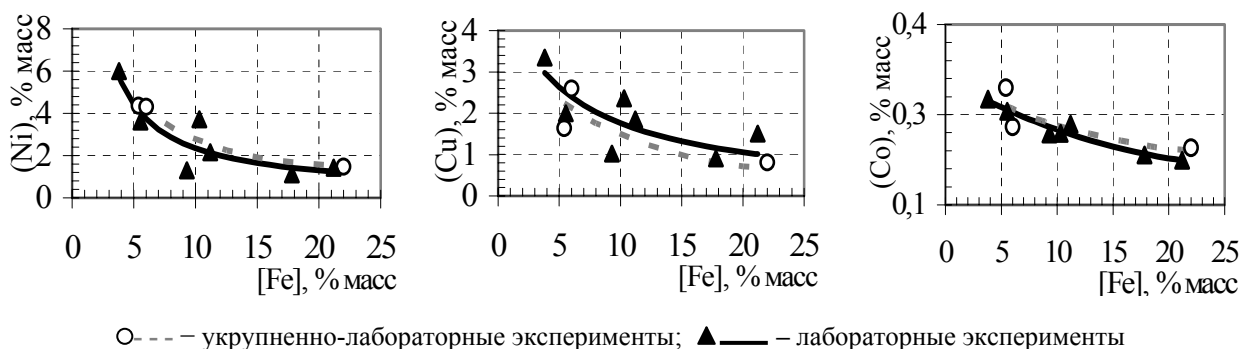


Рисунок 9 - Зависимость содержания Ni, Cu, Co в шлаке от содержания Fe в штейне для окислительной плавки

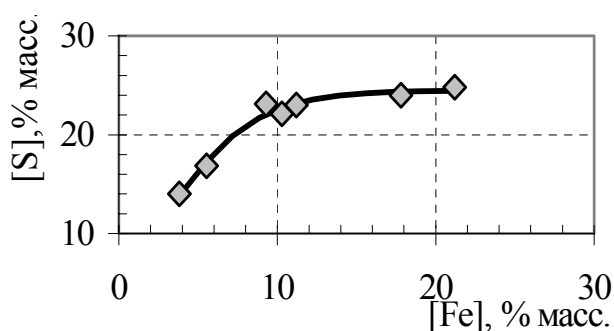
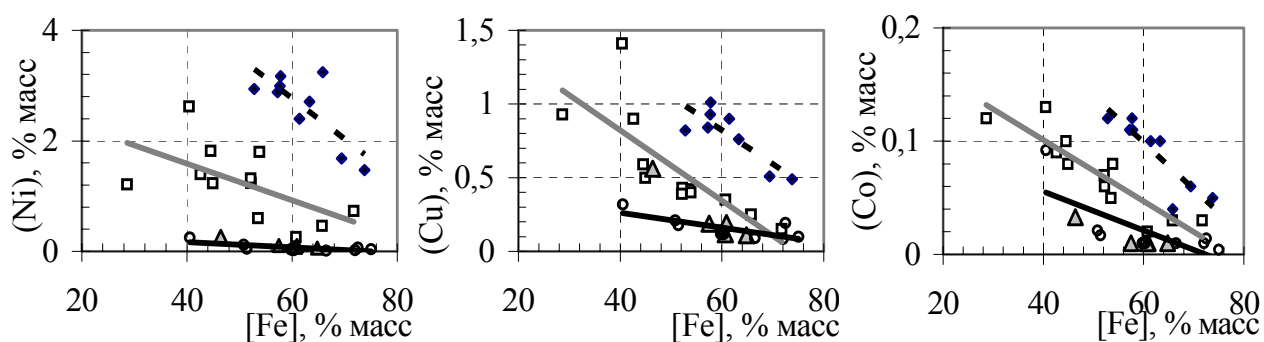


Рисунок 10 - Зависимость содержания S в штейне от содержания Fe в штейне для окислительной плавки

Далее были проведены лабораторные и укрупненно-лабораторные эксперименты по изучению процесса обеднения шлаков, полученных при окислительной плавке. В качестве сульфидизатора использовали исходный рудный концентрат, в качестве восстановителя - коксик. Исходный шлак содержал, % масс: Ni – 5,2; Cu – 2,88; Co – 0,226; Fe – 36,3; S – 0,47; SiO₂ – 23,3; MgO – 8,9; Al₂O₃ – 3,62; CaO – 1,15. Лабораторные эксперименты проводили при температурах 1430⁰С (с перемешиванием и без перемешивания расплава инертным газом) и 1550⁰С. Шихта состояла из шлака, рудного концентрата (0 – 80 % от массы исходного шлака) и коксика (0,33 – 5,5 % от массы шлака). Укрупненно-лабораторные эксперименты проводили в малой дуговой электропечи. Исходный шлак шихтовали в заданном соотношении с твёрдым восстановителем и рудным концентратом. Шихту порционно загружали в печь. Температура расплава составляла 1500⁰С.

Первоначально была проведена серия экспериментов по обеднению при температуре 1430⁰С без перемешивания расплава инертным газом. Результаты исследований представлены на рисунке 11. Полученные в данной серии концентрации Cu и Ni в шлаке являются чрезмерными, т.к. согласно выполненным технико-экономическим расчетам, рентабельность технологии обеспечивается при содержании в отвальных шлаках, % масс: Ni=0,20; Cu=0,21; Co=0,09.

Во второй серии экспериментов при температуре 1430⁰С расплав перемешивался струей инертного газа с целью уменьшения механических потерь. Однако, даже при получении бедного штейна с содержанием железа 60 – 65 % масс., по Ni и Cu результат обеднения все равно остается неудовлетворительным. Концентрации составили, % масс: Ni–0,8–1,0; Cu–0,25–0,40; Co–0,04–0,05.



◆-1430 °С без перемеш., □-1430 °С с перемеш., △-1550 °С с перемеш., ○ - 1500 °С крупнннно-лаб.-ные

Рисунок 11 - Зависимости содержания Ni, Cu, Co в шлаке от концентрации Fe в штейне

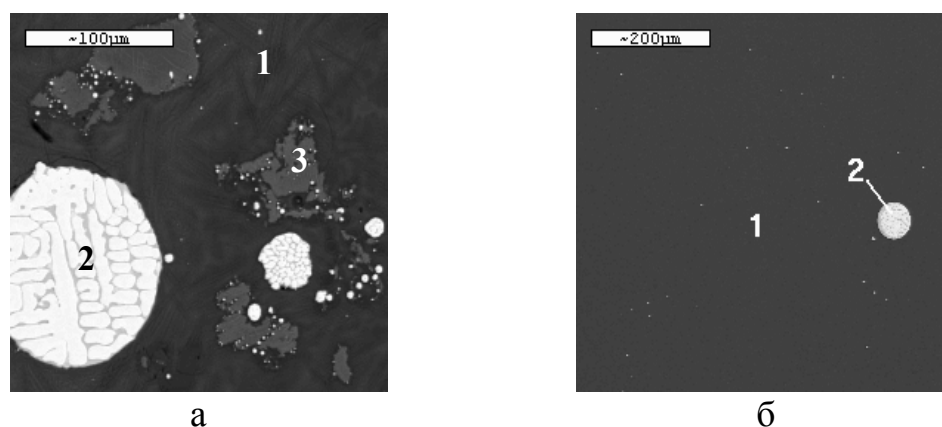
Для объяснения причин повышенных потерь Ni образцы закаленных шлаков исследовали методами РЭМ и РСМА. Установлено, что основной причиной является образование твердой фазы $(Mg,Fe)_2SiO_4$, которая не была диагностирована в исходном шлаке, а образовалась в процессе обеднения и играет в нем крайне отрицательную роль. Во-первых, в ее состав входит никель в заметных количествах. Во-вторых, высокая поверхностная активность этой фазы способствует ассоциированию с ней достаточно мелких корольков. Типичная микроструктура такого шлака представлена на рисунке 12а. Образование кристаллической фазы $(Mg,Fe)_2SiO_4$ связано с тем, что в процессе обеднения происходит снижение в шлаке концентрации железа, а концентрация оксида магния возрастает. В результате при определенном соотношении концентраций в шлаке MgO/FeO происходит насыщение и выпадение фазы из силикатного расплава, что приводит к гетерогенизации расплава.

В связи с этим, достижение приемлемых результатов по обеднению возможно при разрушении фазы $(Mg,Fe)_2SiO_4$, либо путем снижения MgO в ис-

ходном рудном концентрате, что зависит от возможностей флотации. Допустимый путь снижения содержания MgO – ввод железистого флюса. Однако это приведет к дополнительным потерям цветных металлов с отвальными шлаками. Другим возможным способом предотвращения появления тугоплавкой фазы является увеличение температуры расплава, что приведет к повышению предельной концентрации MgO в шлаке, при которой происходит насыщение расплава тугоплавкой фазой. С целью проверки данного предположения была поставлена дополнительная серия экспериментов, в которой температура плавки была увеличена до 1550 °С.

Анализ проб шлака серии экспериментов с температурой 1550 °С показал, что шлак представляет собой гомогенный силикатный расплав, в котором находятся единичные корольки. Структурная составляющая на основе силикатов железа и магния отсутствует (см. рисунок 12б). Содержание цветных металлов в шлаке при плавке на малосернистый штейн с концентрацией железа 65 % масс. составили, % масс: Ni – 0,20; Cu – 0,15; Co – 0,02.

Таким образом, подтвердилась целесообразность увеличения температуры при обеднении шлаков. Высокая температура способствует и лучшему отделению сульфидно-металлической фазы от силикатного расплава, о чем свидетельствует низкая концентрация корольков, которая во всех плавках существенно ниже 1 об. %.



1 – силикатное стекло, 2 – корольки, 3 – силикат магния-железа

Рисунок 12 - Микроструктуры шлаков, полученных при обеднении
а – T=1430 °С; б – T=1550 °С

Результаты укрупненно-лабораторных исследований показали, что, увеличение температуры даже до 1500 °С решает проблему обеднения шлаков. Содержание цветных металлов в шлаке составило, % масс: Ni – 0,02 – 0,04; Cu – 0,09 – 0,14; Co – 0,02 – 0,03. Штейн содержал, % масс: Ni – 14 – 17; Cu – 7 – 9; Co – 0,55 – 0,70; Fe – 60 – 66; S – 8,5 – 11,5.

Выполненные исследования позволили определить необходимые параметры обеднения на малосернистый штейн. Расход восстановителя – 2,5 – 3,0 %, а потребление рудного концентрата – 10 – 15 % от массы шлака.

На основании комплекса выполненных исследований была рассчитана технологическая схема и выполнен технологический регламент процесса, включающего: окислительную плавку рудного концентрата в агрегатах с верхним кислородным дутьем с получением богатого штейна, обеднение шлаков в электропечах на малосернистый штейн, конвертирование штейнов до финштейна в конвертерах. Результаты выполненных исследований использованы также при разработке технологического регламента процесса переработки рудных медно-никелевых высокомагнезиальных концентратов в двухзонной печи Ванюкова.

Выводы

1. Изучены закономерности поведения цветных металлов и железа на окислительной и восстановительной стадиях новых технологий переработки медного никельсодержащего концентрата от разделения финштейна на черновую медь и переработки медно-никелевого концентрата с повышенным содержанием оксида магния на богатый штейн и отвальные шлаки. На основе полученных данных определены основные технологические параметры ведения процессов, обеспечивающие их экономическую эффективность.

2. В результате исследований процесса переработки медного концентрата от флотационного разделения финштейна на черновую медь и жидкотекучие шлаки научно обоснована целесообразность ведения процесса в две стадии – окислительную и восстановительную, что позволяет сконцентрировать в шлаке дополнительную часть никеля. Кроме того, при ведении процесса в одну стадию практически невозможно поддерживать концентрацию меди в шлаке на относительно низком уровне, что связано с резкими колебаниями концентрации меди в шлаке даже при незначительном изменении соотношения концентрат / кислород в пользу последнего. Введение второй стадии позволяет нивелировать колебания концентраций меди в шлаке и увеличить её прямое извлечение.

3. Исследованиями установлено, что распределение меди и никеля между шлаковой и металлической фазами в процессе обеднения богатых медных никельсодержащих шлаков с получением черновой меди, не зависит от типа используемого восстановителя (углеродсодержащие или сульфидные материалы). Для применения в промышленном масштабе, в качестве восстановителя

рекомендуется использовать исходный медный концентрат, что создает возможность совместной утилизации газов обеих стадий процесса.

4. Установлены основные параметры ведения процесса получения черновой меди по двухстадиальной схеме. Состав конечных продуктов процесса: черновая медь, % масс.: Cu – 97,5 – 98,0; Ni – 0,6 – 0,8; S – 0,02 – 0,03; O₂ – 1,5 – 2,0; шлак, % масс.: Cu – 23 – 25; Ni – 11 – 13; Co – 0,8 – 1,0; Fe – 13 – 17; SiO₂ – 26 – 28. Извлечение меди в черновую медь – 90 – 92 % масс, никеля в шлак – 88 – 90 % масс. Показано, что соотношение Cu/Ni в жидкотекучих шлаках в 1,5 раза снижается по сравнению со свернутыми шлаками технологии конвертирования. Тем самым обеспечивается увеличение прямого извлечения Cu на 2 – 3 % абс.

5. Исследовано взаимодействие магнезитовых, периклазохромитовых и хромитовых огнеупоров с жидкотекучими железосиликатными шлаками с высоким содержанием оксидов меди и никеля, образующимися в процессе получения черновой меди. Установлено, что механизм разрушения огнеупоров при контакте со шлаком происходит следующим образом: взаимодействие гранул периклаза с содержащимися в шлаке ферритами никеля с образованием фаз переменного состава; растворение оксидного никеля в силикатной связке огнеупора; взаимодействие хромитов огнеупора с оксидом меди шлакового расплава с образованием химического соединения Cr₂O₃*Cu₂O; пропитка огнеупоров содержащейся в шлаке медью и закисью меди с возможным выдавливанием и вымыванием мелких гранул периклаза.

На основании выполненных исследований рекомендовано создание на промышленных агрегатах полностью кессонированного шлакового пояса. Основу образующегося на кессонах гарнисажа будут составлять ферриты никеля с температурой плавления выше 1640 °С. Нижний пояс агрегата, где находится расплав металлической кислородсодержащей меди, рекомендуется футеровать только магнезитовым огнеупором.

6. В результате отработки окислительной плавки медно-никелевого рудного концентрата с повышенным содержанием оксида магния установлено, что наиболее целесообразной является плавка на 45 %-ный по сумме цветных металлов штейн, содержащий 24 % масс. серы. Это обеспечивает при его конвертировании совместно с металлизированным штейном электропечи обеднения получение кондиционного по сере фанштейна (≥ 22 % масс.). Образующиеся при плавке на 45%-ый штейн шлаки содержат, % масс: Ni – 1,5; Cu – 0,75; Co – 0,17. Показано, что при плавке на штейны любого состава вплоть до фанштейна процесс протекает устойчиво без вспенивания расплава. Несмотря на

повышенный расход угля (до 10 % от массы шлака), он полностью усваивается ванной расплава без образования на её поверхности «шубы».

Установлен предел насыщения шлака ферритами магния на стадии окислительной плавки. Рекомендуемая предельная концентрация в шлаке оксида магния составляет 9 % масс.

7. Исследованиями процесса обеднения шлаков с содержанием MgO 8 – 9 % масс. установлено, что оптимальной является температура 1500 °С, при которой происходит растворение твёрдой фазы $Mg_2SiO_4 - Fe_2SiO_4$ в силикатном стекле, что позволяет резко снизить потери цветных металлов. При плавке на штейн состава, % масс: Ni – 14 – 17; Cu – 7 – 9; Co – 0,55 – 0,70; Fe – 60 – 66; S – 8,5 – 11,5, отвальный шлак содержал, % масс: Ni – 0,02 – 0,04; Cu – 0,09 – 0,14; Co – 0,02 – 0,03. Извлечения цветных металлов в штейн составляли, %: Cu – 92, Ni – 96, Co – 78. Необходимый расход рудного концентрата составляет при этом 10 – 15 %, расход угля 2 – 3 % от массы шлака. Установлено, что при указанных концентрациях цветных металлов в шлаках доля растворимых потерь составляет: Co – 70 %, Ni – 50 %, Cu – 75 %.

8. Результаты, полученные в данной работе, были заложены в технологический регламент и технико-экономические расчеты эффективности следующих новых процессов:

8.1. Технология плавки медного концентрата от разделения файнштейна на черновую медь в двухзонной печи Ванюкова в металлургическом цехе комбината «Североникель». Капитальные вложения составляют 7,3 млн. USD, срок окупаемости 3,7 года, чистый дисконтированный доход 37,0 млн. USD.

8.2. Технология плавки медно-никелевого концентрата на богатые штейны в агрегатах с верхним кислородным дутьем и обеднения отвальных шлаков в электропечах на комбинате «Североникель». Капитальные вложения составляют 100,5 млн. USD, срок окупаемости 3,2 года, чистый дисконтированный доход – 38,3 млн. USD.

Основные положения диссертации опубликованы в работах:

1. Федоров М.С., Мироевский Г.П., Голов А.Н. Исследование процесса взаимодействия сульфидного медного концентрата со шлаком, богатым оксидной медью // Труды X российской конференции «Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов». – Т.3. – Челябинск: Изд-во ЮурГУ, 2001. – С.34–38.
2. Фёдоров М.С., Цымбулов Л.Б., Максимов Д.Б., Цемехман Л.Ш. Исследование процесса обеднения шлака, образующегося при плавке медного никельсо-

- держашего концентрата на черновую медь // Цветные металлы. – 2003. – 8-9. – С.61–64.
3. Tsymbulov L.B., Fyodorov M.S., Tsemekhman L. Sh. Et al. Equilibrium between nickel-containing blister copper and iron-silicate slags // Proc. Copper 2003-Cobre 2003, Pyrometallurgy of Copper - Santiago (Chile). – V.IV. – Book 2. – P. 343-352.
4. Л.Б. Цымбулов, Л.Ш. Цемехман, М.В. Князев. М.С.Федоров. Поведение меди и никеля при окислительной плавке медных маложелезистых никельсодержащих штейнов и концентратов на черновую медь // Цветные металлы. – 12. – 2004. – С.36–42.
5. Федоров М.С., Цымбулов Л.Б., Цемехман Л.Ш. Переработка сульфидных медно-никелевых концентратов с повышенным содержанием оксида магния // Цветные металлы. – 2005. – №3. – С.34–39.
6. Фёдоров М.С., Ерцева Л.Н., Цымбулов Л.Б. Исследование взаимодействия шлаков с высокой концентрацией оксидной меди и оксидного никеля с магнетитовыми, периклазохромитовыми и хромитовыми огнеупорами // Новые огнеупоры. – 2005. – №8. – С.41 – 47.
7. Фёдоров М.С., Цымбулов Л.Б., Цемехман Л.Ш. Некоторые закономерности переработки сульфидных медно-никелевых концентратов с повышенным содержанием оксида магния путем окислительной плавки // Записки Горного института. – Т.165. – Санкт-Петербург, 2004. – С. 198 – 201.