

На правах рукописи

ФЕДОРОВА Нина Александровна

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПОВЕДЕНИЯ МЕТАЛЛОВ ПРИ  
ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ПЛАВКЕ МАЛОЖЕЛЕЗИСТОГО МЕДНОГО  
НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩЕГО КОНЦЕНТРАТА**

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

Автореферат диссертации  
на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Санкт-Петербург  
2003

Работа выполнена в Государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Санкт – Петербургский государственный политехнический университет»

Научный руководитель  
доктор технических наук,  
профессор

Морачевский Андрей Георгиевич

Официальные оппоненты

доктор технических наук,  
профессор

Белоглазов Илья Никитич

кандидат технических наук,  
доцент

Серебряков Вячеслав Федорович

Ведущая организация

ЗФ ОАО «ГМК «Норильский никель»

Защита состоится «\_\_» \_\_\_\_\_ 2003 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.

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке ГОУ «СПбГПУ»

Автореферат разослан \_\_\_\_\_ 2003 г.

Ученый секретарь  
доктор технических наук,  
профессор

Кондратьев Сергей Юрьевич

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### **Актуальность работы**

Переработка медного никельсодержащего концентрата (мас%: Cu – 67-70; Ni – 2-5; Fe – 2-5; Co – 0,1-0,3; S – 20-21), образующегося при флотационном разделении медно-никелевых фаянштейнов, осуществляется в настоящее время на российских предприятиях по устаревшей технологии, включающей плавку на белый матт с последующим его конвертированием с получением черновой меди и свернутых никелевых шлаков.

Более эффективной является окислительная плавка концентрата, позволяющая снизить расход топлива и увеличить степень утилизации диоксида серы. При окислительной плавке концентрата может быть получена медь с различным содержанием никеля и серы и жидкотекучие железосиликатные шлаки.

Процессы взаимодействия двух гомогенных расплавов при высоких температурах и в условиях барботажа, можно рассматривать с позиций термодинамического равновесия. Для этого требуется знание активностей компонентов, составляющих металлический и шлаковый расплавы.

В настоящее время этих данных явно недостаточно. Это относится, прежде всего, к шлаковым расплавам. Особенно следует отметить шлаки, образующиеся в недавно разработанном специалистами комбината «Североникель» и института «Гипроникель» процессе плавки концентрата на черновую медь. Шлаки такого состава, содержащие повышенные количества оксидной меди и оксидного никеля, получены впервые и термодинамические данные для них в литературе отсутствуют.

Недостаточно изученными остаются вопросы распределения ценных компонентов (меди, никеля, кобальта) между шлаковым и металлическим расплавами на основе меди, а применительно к новой технологии плавки на черновую медь данные по распределению практически отсутствуют.

### **Цель работы**

Изучение физико-химических закономерностей поведения меди, никеля, железа и кобальта при плавке маложелезистого медного никельсодержащего концентрата.

*Автор выражает благодарность к.т.н. Цымбулову Л.Б. за научное руководство и участие в обсуждении результатов.*

### **Научная новизна**

1. Методом изопотенциалов рассчитаны активности компонентов в расплавах Cu-Ni-Fe в области медного угла до 90 ат% Cu.
2. Экспериментально изучено равновесие в системе Cu-Ni-Cu<sub>2</sub>O-NiO. Определены величины  $\gamma_{\text{Cu}_2\text{O}}$  и  $\gamma_{\text{NiO}}$  во всей области гомогенности расплавов Cu<sub>2</sub>O-NiO при 1300 °С. Показано, что оксидные расплавы этой системы относятся к регулярным растворам.
3. Исследовано влияние оксидов железа и кремния на равновесие в системе Cu-Ni-Cu<sub>2</sub>O-NiO. Определены величины отношений  $\gamma_{\text{NiO}}/\gamma_{\text{Cu}_2\text{O}}$  в области гомогенности расплавов Cu<sub>2</sub>O-NiO-SiO<sub>2</sub>, Cu<sub>2</sub>O-NiO-FeO(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) и Cu<sub>2</sub>O-NiO-FeO(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)-SiO<sub>2</sub>.
4. Определены коэффициенты распределения меди, никеля, кобальта и железа между металлической (сульфидной) и железо-силикатной фазами в зависимости от состава меди (содержания в ней никеля и серы) и содержания серы в белом мате при различных парциальных давлениях кислорода. С использованием локальных методов исследований установлено, что растворимость меди в железо-силикатных шлаках при малых величинах P<sub>O<sub>2</sub></sub> (~10<sup>-8</sup> атм) ниже, чем по имеющимся данным.

### **Методы исследования**

Термодинамический анализ, лабораторный эксперимент. Для исследований использовались: анализ продуктов плавки химическими методами, растровая электронная микроскопия, рентгеноспектральный микроанализ (РСМА), масс-спектрометрия, математические методы обработки результатов экспериментов.

### **Практическая ценность работы**

Полученные данные по коэффициентам распределения металлов между никельсодержащей медью и шлаком положены в основу технологического регламента, который был использован при выполнении ТЭР экономической эффективности внедрения автогенной плавки с верхним кислородным дутьем на комбинате «Североникель» и внедрения процесса непрерывного конвертирования штейна на черновую медь в печи Ванюкова на Медном заводе Норильского комбината.

Полученные в работе данные по коэффициентам активности компонентов в шлаковых расплавах имеют практическую ценность для совершенствования процессов окислительной плавки, конвертирования медных штейнов, огневого рафинирования никельсодержащей меди.

### **На защиту выносятся:**

1. Расчет коэффициентов активности металлов трехкомпонентной системы Cu-Ni-Fe в богатой медью области (до 90 ат%) по термодинамическим данным граничных двухкомпонентных систем методом изопотенциалов, опираясь на правило А.Б. Здановского.

2. Результаты экспериментального изучения равновесия между металлическими расплавами на основе меди и оксидными расплавами  $\text{Cu}_2\text{O-NiO}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O-NiO-SiO}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{O-NiO-FeO(Fe}_2\text{O}_3)$  и  $\text{Cu}_2\text{O-NiO-FeO(Fe}_2\text{O}_3)\text{-SiO}_2$ .

3. Результаты экспериментального изучения распределения меди, никеля, кобальта и железа между металлической (сульфидной) фазой и железосиликатным шлаком в зависимости от состава меди или белого матта при различных парциальных давлениях кислорода.

#### **Апробация работы**

Работа докладывалась на заседании научно-технического совета ОАО «Институт Гипроникель» и X Российской конференции «Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов», Екатеринбург, 2001 г.

#### **Публикации**

По теме диссертации опубликовано 8 печатных работ.

#### **Структура диссертации**

Диссертация состоит из введения, 4 глав и выводов, изложена на 151 странице, в том числе 73 рисунка, 35 таблиц, список литературы из 125 наименований.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

### **1. Распределение меди, никеля, кобальта и железа между продуктами плавки медного никельсодержащего концентрата (аналитический обзор)**

Выполнен обзор литературных данных по распределению Cu, Ni, Fe и Co между продуктами плавки в системах медь-сульфид меди-шлак и медь-шлак. Показано, что наибольшее число исследований посвящено влиянию  $\text{P}_{\text{O}_2}$  на растворимость меди в шлаке. В меньшей степени изучено влияние состава шлака на распределение цветных металлов. Практически неизученным остается вопрос о влиянии состава богатого медью расплава (сульфидный расплав, «сырая» или черновая медь) на распределение меди и сопутствующих ей в медно-никелевом производстве примесей (никель, кобальт, железо).

На основании проведенного анализа, представлялось наиболее актуальным изучить влияние состава сульфидного и металлического расплавов на распределение меди и металлов-примесей между продуктами плавки.

Выполнен литературный обзор термодинамических свойств двухкомпонентных систем, являющихся составными частями промышленных шлаковых расплавов  $\text{Cu}_2\text{O-NiO-}$

FeO(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)-SiO<sub>2</sub>. На основании анализа литературных данных установлено, что при температурах плавки концентрата (1300 °С) устойчивыми соединениями являются феррит никеля и фаялит. Стандартная энергия Гиббса их образования наиболее отрицательна. Оксид меди, по всей вероятности, не будет участвовать в образовании каких-либо соединений в сложной четырехкомпонентной системе, так как в простых двухкомпонентных системах с его участием либо вообще не наблюдается химических соединений либо они очень неустойчивы.

## 2. Термодинамическое описание систем Cu-Ni, Cu-Fe и Cu-Ni-Fe в богатой медью области составов

Во второй главе диссертации выполнен критический анализ имеющихся в литературе данных по двойным системам Cu-Ni, Cu-Fe и Ni-Fe. На основании выбранных наиболее надежных данных, методом изопотенциалов (рис. 1а), опирающимся, в свою очередь, на правило А.Б. Здановского, рассчитаны коэффициенты активности компонентов в медном углу тройной системы Cu-Ni-Fe ограниченной 90 ат% Cu.

Парциальная молярная энергия Гиббса никеля в точке *N* (рис. 1а), лежащей на линии изопотенциала меди (линия LNM) рассчитывалась следующим образом:

$$\Delta G_{Ni}(N) = \Delta G_{Ni}(L) + \Delta G_{Ni}(K) \quad (1)$$

где:  $\Delta G_{Ni}(L)$  - значение парциальной молярной энергии Гиббса никеля в двойной системе Cu-Ni в точке L.  $\Delta G_{Ni}(K)$  – значение  $\Delta G_{Ni}$  в двойной системе Ni-Fe при том же соотношении компонентов Ni:Fe, что и в точке N. Аналогичным образом:

$$\Delta G_{Fe}(N) = \Delta G_{Fe}(M) + \Delta G_{Fe}(K) \quad (2)$$

Симметричный характер отклонения в двух граничных системах Cu-Ni и Cu-Fe, а также близкое к идеальному поведение системы Fe-Ni, лежащей в основании концентрационного треугольника, дает основание применить правило Здановского к области составов, примыкающей к вершине треугольника, т.е. медному углу системы. Согласно этому правилу, в концентрационном треугольнике линии изопотенциалов представляют собой прямые линии, соединяющие точки на сторонах с равными значениями парциальной молярной энергии Гиббса одного из компонентов. На рис. 1б приведены линии равных значений парциальной энергии Гиббса меди в системе Cu-Ni-Fe при 1300 °С.

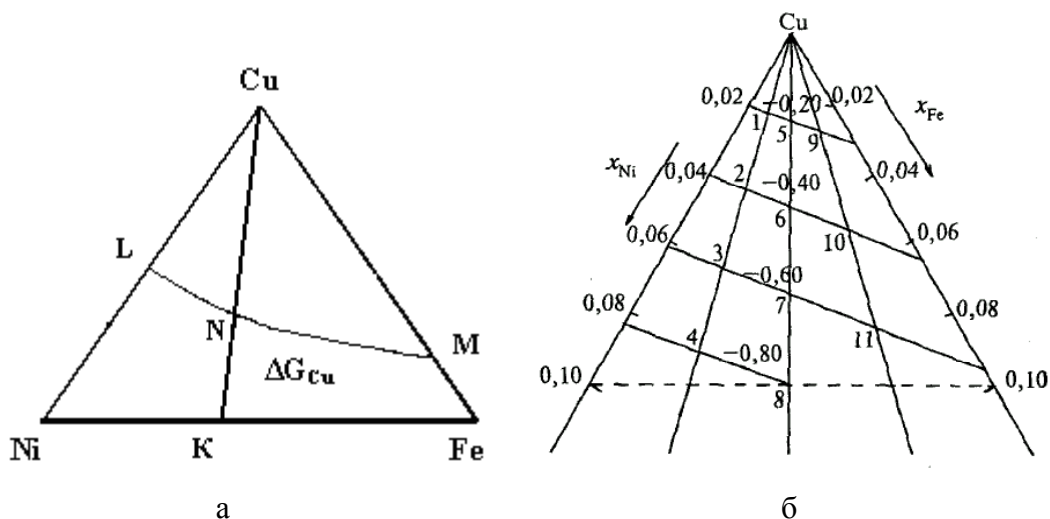


Рис. 1. Схема к расчету величин парциальной молярной энергии Гиббса компонентов, лежащих в основании концентрационного треугольника

Расчет парциальных молярных энергий Гиббса никеля и железа в тройной системе Cu-Ni-Fe по уравнениям (1) и (2) проводили для 11 составов, которые пронумерованы на рис. 1б. Затем из полученных величин рассчитали коэффициенты активности железа и никеля при 1300 °С в богатой медью области (табл. 1).

Таблица 1

Термодинамические характеристики Ni и Fe в тройной системе Cu-Ni-Fe в богатой медью и бедной железом области

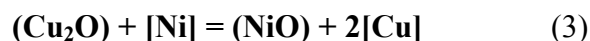
	№	$X_{Cu}$	$X_{Ni}$	$X_{Fe}$	$\Delta G_{Ni}$	$\Delta G_{Fe}$	$\gamma_{Ni}$	$\gamma_{Fe}$
$X_{Ni}:X_{Fe}$ 3:1	1	0,978	0,017	0,005	-35,4	-35,0	4,05	12,54
	2	0,955	0,034	0,011	-27,8	-30,0	3,54	9,13
	3	0,933	0,050	0,017	-22,8	-28,2	3,48	6,93
	4	0,911	0,067	0,022	-20,0	-	3,21	-
$X_{Ni}:X_{Fe}$ 1:1	5	0,974	0,013	0,013	-43,5	-20,8	2,88	16,4
	6	0,950	0,025	0,025	-35,9	-15,5	2,58	12,2
	7	0,924	0,038	0,038	-30,9	-13,9	2,49	9,06
	8	0,900	0,050	0,050	-28,1	-	2,34	-
$X_{Ni}:X_{Fe}$ 1:3	9	0,972	0,007	0,021	-53,3	-14,9	2,43	15,25
	10	0,944	0,014	0,042	-45,7	-9,7	2,17	11,35
	11	0,918	0,021	0,061	-40,7	-8,1	2,17	8,76

На основании расчета сделали вывод, что присутствие железа в небольших концентрациях не оказывает значительного влияния на активности меди и никеля. В связи с этим, в тройной системе Cu-Ni-Fe в указанной выше области составов можно пренебречь влиянием железа и рассматривать ее как двойную систему Cu-Ni.

### 3. Экспериментальное изучение равновесия между металлической фазой на основе меди и оксидно-силикатными расплавами

В третьей главе изложены результаты исследований по изучению равновесия между медно-никелевым сплавом и оксидными расплавами  $\text{Cu}_2\text{O-NiO}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O-NiO-SiO}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{O-NiO-FeO(Fe}_2\text{O}_3)$  и  $\text{Cu}_2\text{O-NiO-FeO(Fe}_2\text{O}_3)\text{-SiO}_2$ .

Распределение меди и никеля между металлическим и шлаковым расплавами определяется протеканием обменной реакции:



Проведено четыре серии экспериментов. Исходными материалами служили электролитная медь, порошок металлического никеля, полученного карбонильным способом, оксид меди (I) марки ЧДА, во второй серии добавляли различные количества диоксида кремния, в третьей оксида железа (II), а в четвертой смесь с постоянным отношением  $\text{FeO/SiO}_2$  равным 2. Получения разных по составу металлических и оксидных расплавов добивались путем изменения соотношения компонентов в исходной смеси. Тигель из оксида магния с навеской шихты помещали в герметичный алундовый реактор в печь с графитовым нагревателем. Нагрев до рабочей температуры и выдержку расплава при этой температуре в течение 120 минут проводили в атмосфере аргона. Время выдержки, гарантирующее достижение равновесия, выбрано по результатам серии предварительных опытов. После охлаждения (скорость охлаждения  $\approx 10^2$  град/сек) сплав и шлак отделяли друг от друга, взвешивали и анализировали химическими методами, в отдельных случаях образцы шлака исследовали методами РЭМ и РСМА. Дополнительно, при исследовании равновесия в системе  $\text{Cu-Ni-Cu}_2\text{O-NiO}$ , в металлической фазе определяли содержание кислорода (рис.2). Как видно из рисунка, растворимость кислорода несколько снижается с увеличением концентрации в ней никеля. Экстраполяция полученной зависимости на нулевое содержание никеля показывает хорошую сходимость с известными литературными данными по растворимости кислорода в чистой меди. Таким образом, пришли к выводу, что в термодинамических расчетах было бы не корректно пользоваться активностями компонентов чистой системы  $\text{Cu-Ni}$ , необходимо использовать литературные данные по активностям в расплавах  $\text{Cu-Ni-O}_{\text{насыщ}}$ .



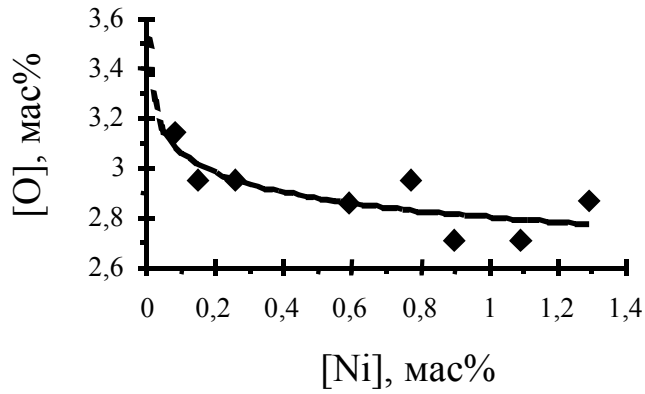


Рис. 2. Зависимость растворимости кислорода в меди от концентрации в ней никеля при 1300 °С

На основании определенных концентраций компонентов в сплаве и оксидном расплаве, константы равновесия реакции (3) и коэффициентов активности меди и никеля в насыщенных по кислороду расплавах определили значения отношения коэффициентов  $\gamma_{NiO}/\gamma_{Cu_2O}$  в области гомогенности оксидных расплавов Cu<sub>2</sub>O-NiO:

$$\gamma_{NiO}/\gamma_{Cu_2O} = K_p / ((x_{NiO} / x_{Cu_2O})(x_{Cu}^2 / x_{Ni})(\gamma_{Cu}^2 / \gamma_{Ni})) \quad (4)$$

Из величин отношений коэффициентов с использованием уравнения Гиббса-Дюгема найдены и сами коэффициенты активности (табл. 2).

Также аналогичные величины были нами рассчитаны из диаграммы состояния системы Cu<sub>2</sub>O-NiO.

Таблица 2

Значения коэффициентов активностей оксидов, найденные из отношения  $\gamma_{NiO}/\gamma_{Cu_2O}$ , используя уравнение Гиббса-Дюгема

№	0	1	2	3	4	5	6	7	8
X <sub>NiO</sub> , мол %	0,00	0,50	0,10	0,17	0,43	0,54	0,88	0,96	1,06
$\gamma_{NiO}/\gamma_{Cu_2O}$	3,94	3,87	3,78	3,66	3,22	3,03	2,46	2,33	2,15
$\gamma_{NiO}$	3,95	3,89	3,83	3,74	3,41	3,24	2,72	2,60	2,42
$\gamma_{Cu_2O}$	1,00	1,01	1,01	1,02	1,06	1,07	1,11	1,11	1,12

В основе расчета активности из фазовых диаграмм лежит уравнение Шредера-Лешателье :

$$\ln a_i = \Delta H_{пл(i)} (T - T_{пл(i)}) / RTT_{пл(i)} \quad (5)$$

По этому уравнению рассчитывали значения активности оксида никеля вдоль линии его первичной кристаллизации, и определяли коэффициент активности для соответствующих составов. Для того, чтобы привести полученные коэффициенты активности к одной температуре использовали уравнение Гильдебранда для парциальной молярной теплоты образования регулярных растворов:

$$\Delta H_i = RT \ln \gamma_i \quad (6)$$

При расчете делали следующие допущения:

- $RT \ln \gamma_i = \text{const}$ , т.е. не зависит от температуры;
- парциальная теплота образования регулярного раствора является аддитивной величиной.

На рис. 3 представлены полученные экспериментально значения  $\gamma_{\text{NiO}}/\gamma_{\text{Cu}_2\text{O}}$  и сравнены с рассчитанными из диаграммы состояния системы  $\text{Cu}_2\text{O-NiO}$ .

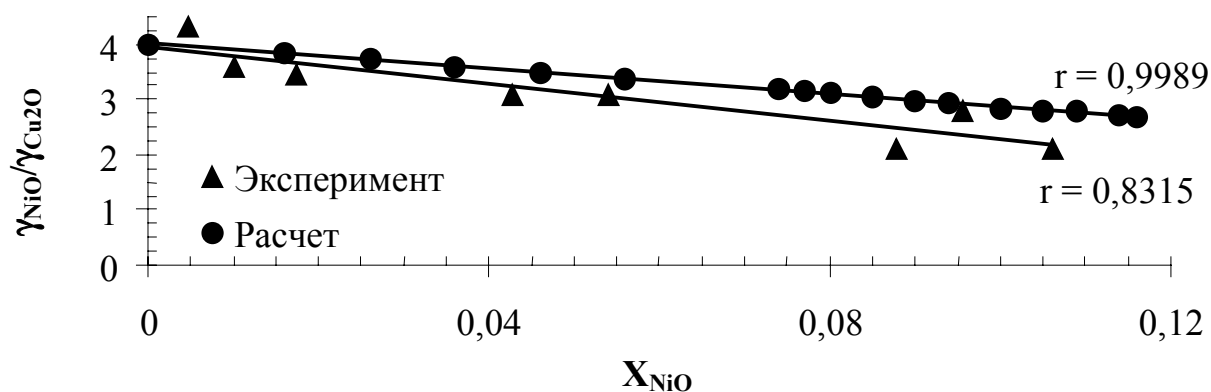


Рис. 3. Зависимости отношения коэффициентов активностей в области гомогенных расплавов системы  $\text{Cu}_2\text{O-NiO}$  от молярной доли оксида никеля из экспериментальных и расчетных данных

Из рис. 3 видно, что экспериментальные величины хорошо согласуются с расчетными. Таким образом, расплавы  $\text{Cu}_2\text{O-NiO}$  могут быть отнесены к регулярным растворам.

Во второй и третьей сериях, изучено влияние на равновесие системы  $\text{Cu-Ni-Cu}_2\text{O-NiO}$  добавок  $\text{SiO}_2$  и  $\text{FeO}$ . В тех случаях, когда шихтовка исходных компонентов предполагала возможный выход за пределы области гомогенности, для определения фазового состава и состава непосредственно гомогенной части оксидного расплава закалку и последующий микроанализ использовали в обязательном порядке.

Типичные микроструктуры закаленных образцов оксидного расплава  $\text{Cu}_2\text{O-NiO-SiO}_2$  представлены на рис. 4 (а, б).

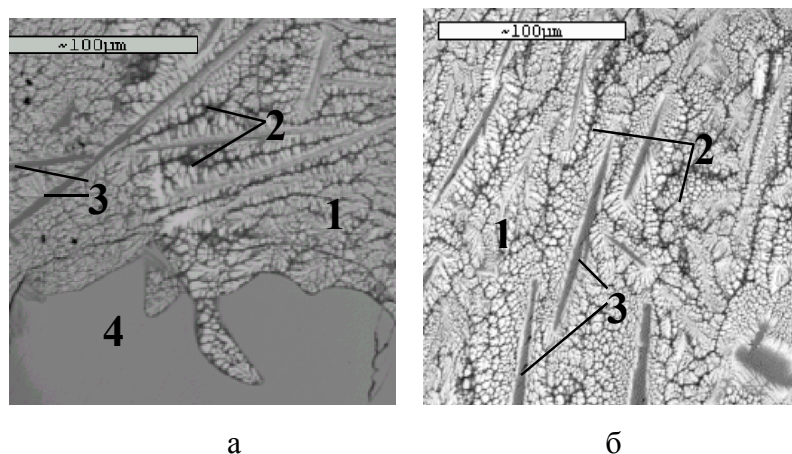


Рис. 4. Микроструктура закаленного оксидного расплава  $\text{Cu}_2\text{O-NiO-SiO}_2$  (а – микроструктура с включениями оксида никеля, б – микроструктура гомогенного оксидного расплава)  
 1 – фаза, близкая по составу к  $\text{Cu}_2\text{O}$ ; 2 – фаза, близкая по составу к  $\text{SiO}_2$ ; 3 – силикат никеля, мас%: Si – 13,8; Ni – 51,5; Cu – 4,4; 4 – оксид никеля, мас%:  $\text{SiO}_2$  – 0,09; Ni – 76,2; Cu – 2,2  
 Средний состав гомогенной части расплава, мас%: Si – 3,2; Ni – 5,3; Cu – 74,5

Как видно из рис. 4а, расплав насыщен оксидной фазой, близкой по составу к NiO. Размер кристаллов оксидной фазы свидетельствует о первичности ее происхождения, т.е. она находилась в расплаве в твердом состоянии.

Типичная микроструктура шлака системы  $\text{Cu}_2\text{O-NiO-FeO(Fe}_2\text{O}_3)$  представлена на рис. 5. Шлак представляет собой оксидный расплав, насыщенный железо-никелевой шпинелью. При расчете равновесия в обоих случаях твердую фазу не учитывали, а использовали концентрации  $\text{Cu}_2\text{O}$  и NiO в гомогенной части расплава.

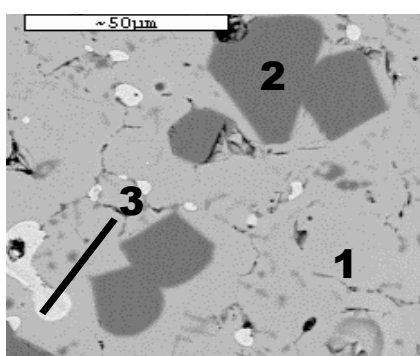


Рис. 5. Типичная микроструктура оксидного расплава  $\text{Cu}_2\text{O-NiO-FeO(Fe}_2\text{O}_3)$

1 – гомогенный оксидный «расплав», мас%.: Ni-2,8; Fe-10,8; Cu-71,8; O-14,0; 2- железо-никелевая шпинель, мас%.: Ni-22,0; Fe-49,0; Cu-1,7; O-27,0; 3 – металлические корольки, мас%.: Cu-97,3; O-2,0

На рис. 6 представлены полученные зависимости отношений коэффициентов активности оксидов никеля и меди от содержания добавляемого компонента ( $\text{SiO}_2$  или  $\text{FeO}$ ) при постоянном отношении молярных концентраций  $\text{NiO}/\text{Cu}_2\text{O}=0,11\pm 0,01$ .

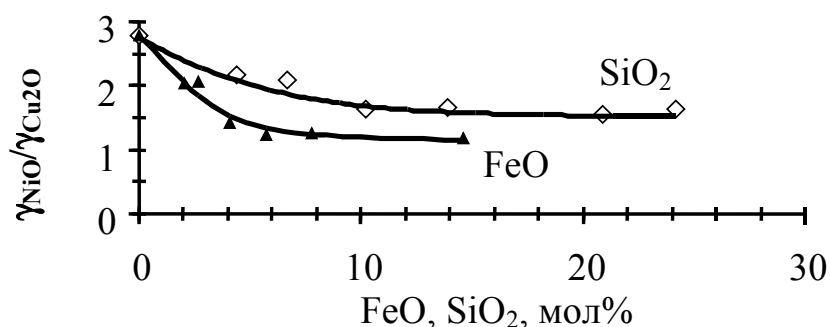


Рис. 6. Зависимости отношения  $\gamma_{\text{NiO}}/\gamma_{\text{Cu}_2\text{O}}$  от содержания  $\text{SiO}_2$  и  $\text{FeO}$  в оксидном расплаве при молярном отношении  $\text{NiO}/\text{Cu}_2\text{O} = 0,11\pm 0,01$

Заметное падение значения  $\gamma_{\text{NiO}}/\gamma_{\text{Cu}_2\text{O}}$  при небольших содержаниях разбавителя, по нашему предположению, связано с тем, что диоксид кремния в первом случае и оксид железа во втором образуют в расплаве ассоциаты с оксидом никеля, что снижает коэффициент активности оксида никеля, но практически не оказывает влияния на коэффициент активности оксида меди.

Высказанные предположения подтверждают данные РСМА, а также имеющиеся в литературе данные о термодинамических свойствах систем  $\text{NiO}-\text{SiO}_2$ ,  $\text{NiO}-\text{FeO}$  и  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ . Избыточное содержание разбавителя по отношению к оксиду никеля не оказывает влияния на коэффициент активности оксида никеля и на отношение коэффициентов активности.

В четвертой серии экспериментов изучено одновременное влияние  $\text{FeO}$  и  $\text{SiO}_2$  на равновесие в системе  $\text{Cu}-\text{Ni}-\text{Cu}_2\text{O}-\text{NiO}$ . Установлено, что при постепенном увеличении концентрации в оксидно-силикатном расплаве оксида железа и оксида никеля происходит его насыщение железо-никелевой шпинелью. Типичная микроструктура закаленного оксидного образца представлена на рис. 7.

На рис. 8а приведена зависимость коэффициента распределения никеля ( $L_{\text{Ni}} = [\text{Ni}]/(\text{Ni})$ ) от отношения молярных концентраций  $\text{NiO}/\text{Cu}_2\text{O}$  в расплавах  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{NiO}-\text{FeO}(\text{Fe}_2\text{O}_3)-\text{SiO}_2$ . На рис. 8б представлена аналогичная зависимость для отношения коэффициентов активности оксидов никеля и меди. Здесь же представлены аналогичные зависимости для рассмотренных выше оксидных систем. Для корректности сравнения, зависимости построены для диапазона концентраций оксидов ( $\text{FeO}$ ,  $\text{SiO}_2$  или  $\text{FeO}+\text{SiO}_2$ ) внутри которого  $\gamma_{\text{NiO}}/\gamma_{\text{Cu}_2\text{O}}$  меняется несущественно при постоянной величине отношения  $\text{NiO}/\text{Cu}_2\text{O}$  (рис. 6).

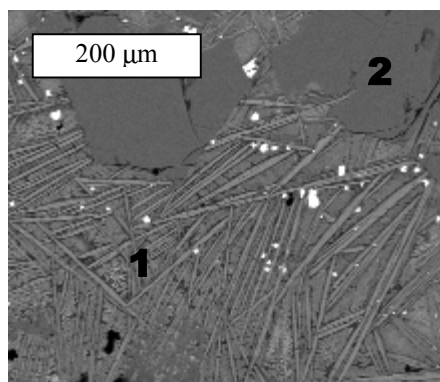


Рис. 7. Микроструктура закаленного оксидного расплава  
 $\text{Cu}_2\text{O-NiO-FeO(Fe}_2\text{O}_3\text{)-SiO}_2$

1-гомогенный оксидный «расплав», мас%.: Si – 10,6; Ni-4,8; Fe-15,7; Cu-44,0; O-25,0;  
 2- железо-никелевая шпинель, мас%.: Ni-23,0; Fe-49,0; Cu-1,0; O-26,0;

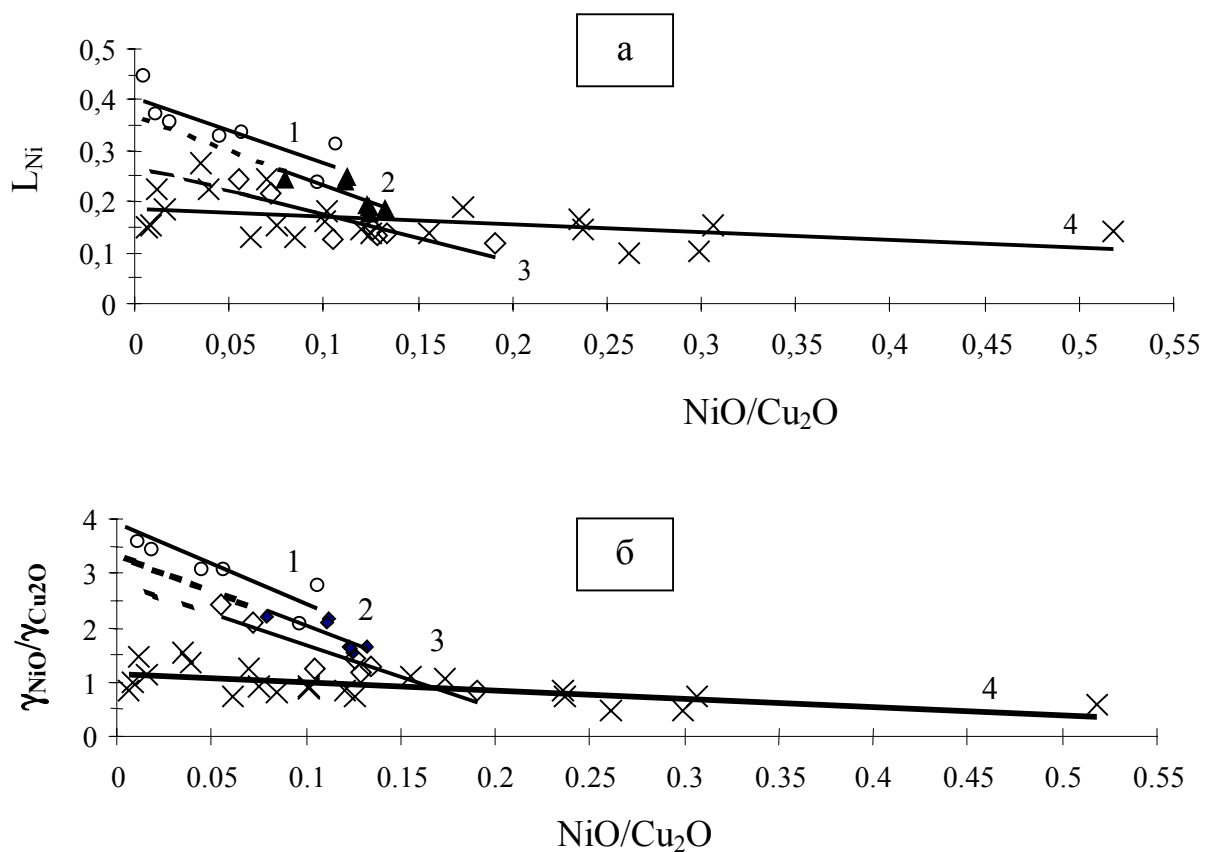


Рис. 8. Зависимости коэффициента распределения никеля (а)  
 и отношения коэффициентов активности оксидов никеля и меди (б)  
 от отношения молярных концентраций этих оксидов  
 1 -  $\text{Cu}_2\text{O-NiO}$ ; 2-  $\text{Cu}_2\text{O-NiO-SiO}_2$ ; 3-  $\text{Cu}_2\text{O-NiO-FeO(Fe}_2\text{O}_3\text{)}$ ;  
 4 -  $\text{Cu}_2\text{O-NiO-FeO(Fe}_2\text{O}_3\text{)-SiO}_2$

Как видно из рис. 8, совместное присутствие в расплаве FeO и SiO<sub>2</sub> значительно сильнее снижает величины  $\gamma_{NiO}/\gamma_{Cu_2O}$  и  $L_{Ni}$ , чем это имеет место при добавлении только FeO или SiO<sub>2</sub>. На наш взгляд это снижение связано, в основном, со снижением величины  $\gamma_{NiO}$  за счет образования в расплаве сложных микрогруппировок (ассоциатов), при одновременном участии в них никеля, железа, кремния и кислорода.

В заключении данного этапа исследований представляло интерес сравнить величины отношений  $\gamma_{NiO}/\gamma_{Cu_2O}$ , полученные в нашем лабораторном эксперименте с результатами промышленных испытаний в агрегате автогенной плавки на комбинате «Североникель». (рис. 9).

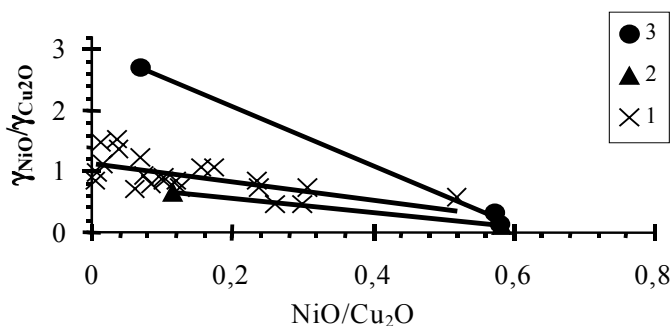


Рис. 9. Зависимости отношения коэффициентов активности оксидов никеля и меди от состава шлаковой фазы:

1-лабораторные данные; 2 – рассчитанная из промышленных данных (донная фаза - шлак); 3- рассчитанная из промышленных данных (корольки - шлак)

Результаты лабораторных исследований хорошо согласуются с рассчитанными из промышленных. На основании этого мы сделали вывод, что между взвешенной в шлаке медью (корольками) и самим шлаком в промышленном агрегате достигается состояние близкое к равновесному. Однако оно не всегда успевает установиться между донной фазой и шлаком ввиду отсутствия перемешивания и недостаточного времени контакта между ними (сравнить кр. 1 и кр. 3 на рис.9).

#### 4. Экспериментальное определение коэффициентов распределения Cu, Ni, Fe и Co между металлической (сульфидной) и шлаковой фазами в атмосфере Ar и SO<sub>2</sub>+CO<sub>2</sub>

В этой главе изложены результаты экспериментального изучения равновесия между донной фазой (белым маттом или медью) и шлаком в атмосфере аргона ( $P_{O_2}=4 \cdot 10^{-8}$  атм) и смеси газов SO<sub>2</sub>+CO<sub>2</sub> ( $P_{O_2}=6 \cdot 10^{-5}$  атм).

Было проведено три серии экспериментов. В первой серии изучали влияние состава сульфидного расплава на распределение металлов между продуктами плавки в атмосфере аргона, во второй и третьей сериях – влияние состава меди в диапазоне от «сырой» до черновой в атмосфере аргона и в атмосфере  $\text{SO}_2+\text{CO}_2$ .

Для исследований использовали синтетический железосиликатный шлак с содержанием 20-25 мас%  $\text{SiO}_2$  и сульфид меди с различным содержанием серы либо медь с различным содержанием никеля, составы которых приведены в табл.3.

Таблица 3

Состав исходных материалов

Материал	Содержание, мас%				
	Cu	Ni	Fe	Co	S
Сульфид меди	75,3	4,1	0,8	0,08	16,9
Медный концентрат	67,0	4,0	4,4	0,21	21,6
Черновая медь	97,8	0,48	0,2	0,08	-
«Сырая» медь	92,2	5,8	0,1	0,02	1,9

Навеску шихты, состоящую из шлака и сульфидной или металлической составляющих, в алуновом тигле помещали в высокотемпературную печь с нагревателями из  $\text{LaCrO}_3$ . Нагрев до температуры  $1300^0$  С проводили в условиях обдува поверхности шихты инертным газом. Затем для более быстрого достижения равновесия расплав перемешивали указанными выше газовыми смесями в течение 20 мин и столько же времени отстаивали. После отстаивания расплава, производили закалку пробы шлака на «ломок». Тигель охлаждали, отделяли сульфидную (или металлическую) фазу и анализировали химическими методами. Закаленные образцы шлака исследовали методами РЭМ и РСМА с целью разделения растворимых и механических потерь цветных металлов.

Результаты экспериментов по изучению равновесия между сульфидным расплавом и шлаком представлены в табл. 4.

Таблица 4

Равновесные концентрации компонентов, составляющих сульфидную и шлаковую фазы

Содержание в белом матте, мас%					Содержание в шлаке, мас%			
S	Cu	Ni	Fe	Co	Fe	Co	Ni	Cu
17,4	75,6	3,58	4,47	0,05	49	0,53	1,71	0,93
18,4	74,7	4,00	3,77	0,12	50,5	0,47	1,6	0,78
19,1	74,9	3,64	2,74	0,03	51,3	0,75	1,7	1,03
19,5	74,0	4,01	2,43	0,08	54,9	0,67	1,29	0,69
20,5	74,3	4,15	2,16	0,13	52,9	0,53	1,5	0,72

Как видно из табл. 4, содержание Cu, Ni и Co практически не зависит от содержания серы в сульфидном расплаве в достаточно широком диапазоне составов, а имеющийся разброс данных носит случайный характер и определяется погрешностью эксперимента.

В табл. 5 приведены значения коэффициентов распределения металлов между сульфидным расплавом и шлаком, которые также практически не зависят от состава сульфидного расплава.

Таблица 5

Коэффициенты распределения железа, кобальта, никеля и меди между сульфидным расплавом и шлаком

Содержание, мас%			$P_{O_2, \text{атм}}$	$L_{Cu}$	$L_{Ni}$	$L_{Fe}$	$L_{Co}$
$[Ni]_{\text{бм}}$	$[Cu]_{\text{бм}}$	$[S]_{\text{бм}}$					
3-5	74-75	17,4-20,5	$4 \cdot 10^{-8}$	72-107	2-3	0,04-0,09	0,04-0,25

Результаты исследований системы медь–шлак в атмосфере аргона приведены на рис. 10 (а и б). Содержание никеля в шлаке возрастает (0,5- 1,5мас%) с его увеличением в металлическом расплаве (0,6 – 4,4 мас%). Из рис. 10б видно, что растворимость меди в шлаке практически не меняется и составляет (0,7-0,5 мас% Cu) при увеличении содержания никеля (0-4,4мас%) и серы (0-1,4 мас%) в меди. Полученные нами значения растворимости меди в шлаке при данном  $P_{O_2}$  ниже, чем имеющиеся в литературе.

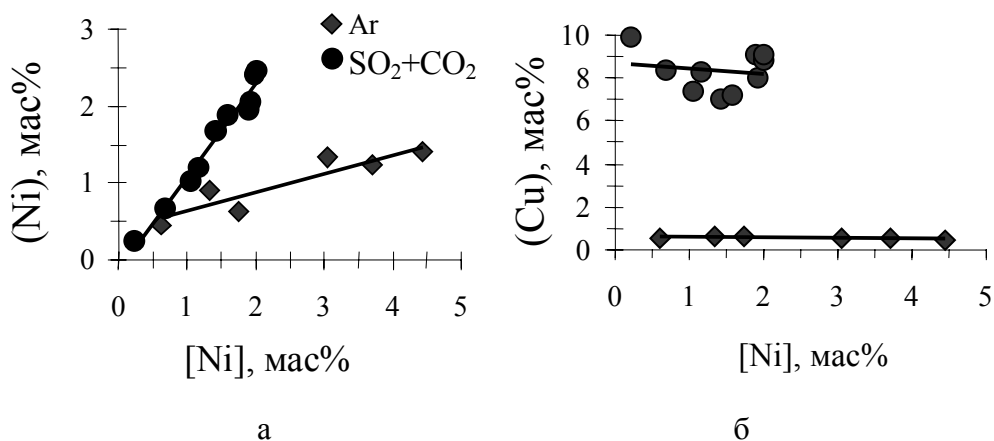


Рис. 10. Зависимости содержания никеля (а) и меди (б) в шлаке от концентрации никеля в меди в равновесной системе медь–шлак в атмосфере Ar (1) и  $SO_2+CO_2$  (2)

По нашему мнению, причина кроется в том, что в большинстве работ концентрация меди в шлаке определялась химическими методами, учитывающими общее содержание меди в шлаке, не разделяя ее на растворенную и на механические включения.



В табл. 6 приведены значения коэффициентов распределения меди и никеля в системе медь-шлак в атмосфере аргона. Изменение коэффициента распределения никеля в указанном диапазоне целиком связано с изменением содержания никеля в меди. Вполне очевидно, что на коэффициент распределения меди столь незначительное изменение состава донной фазы не оказывает заметного влияния.

Результаты исследований распределения меди и никеля между медью и шлаком в атмосфере  $SO_2+CO_2$  представлены на рис. 10 (а, б) и в табл. 6. Как видно из рис. 10а, содержание никеля в шлаке весьма заметно возрастает с увеличением его концентрации в металлическом расплаве. Увеличение  $P_{O_2}$  также значительно увеличивает концентрацию растворенного в шлаке никеля. Полученные нами данные хорошо согласуются с литературными. Содержание меди в шлаке (рис. 10б) довольно резко увеличивается с ростом парциального давления кислорода от 0,5-0,7 мас% в атмосфере Ar до 7-10 мас% в атмосфере  $SO_2+CO_2$ . Незначительное увеличение содержания никеля в медно-никелевом сплаве (до 2 мас%) почти не сказывается на растворимости меди в шлаке, но определенные тенденции к снижению концентрации растворенной меди все же наблюдаются.

В табл. 6 приведены коэффициенты распределения  $L_{Cu}$  и  $L_{Ni}$ , полученные при равновесии медь-шлак в окислительной атмосфере.

Таблица 6

Коэффициенты распределения меди и никеля  
между медью и шлаком

атмосфера Ar ( $P_{O_2} = 4 \cdot 10^{-8}$ атм)				атмосфера $SO_2+CO_2$ ( $P_{O_2} = 6 \cdot 10^{-5}$ атм)			
[Ni], мас%	[S], мас%	$L_{Cu}$	$L_{Ni}$	[Ni], мас%	[S], мас%	$L_{Cu}$	$L_{Ni}$
0,61	0,003	180,5	1,36	0,22	0,95	9,9	0,92
1,34	0,20	146,8	1,47	0,68	1,17	11,7	1,01
1,74	0,74	164,0	2,72	1,05	1,02	13,2	1,01
3,04	1,24	167,6	2,27	1,15	1,13	11,7	0,96
3,7	1,07	172,8	2,98	1,41	1,10	13,9	0,83
4,44	1,39	199,4	3,17	1,57	1,20	13,5	0,83
				1,89	1,17	10,7	0,96
				2,01	1,23	10,6	0,81

Как видно из данных табл. 6, коэффициент распределения меди при  $P_{O_2} = 6 \cdot 10^{-5}$  атм не зависит от содержания никеля (серы) в металлической фазе и в среднем равен 11,8. Так же он значительно ниже полученного в аргоне, что связано с ростом содержания растворенной меди в шлаке с увеличением парциального давления кислорода. Как можно заметить, коэффициент распределения никеля в интервале исследуемых концентраций (0,2-2,0 мас% Ni) в окислительной атмосфере имеет очень слабую тенденцию к уменьшению. С увеличением парциального давления кислорода величина  $L_{Ni}$  также уменьшается.

## ВЫВОДЫ

1. Экспериментальными и расчетными методами изучены физико-химические закономерности распределения Cu, Ni, Co и Fe между металлическими (сульфидными) и шлаковыми расплавами, образующимися при окислительной плавке сульфидного маложелезистого медного никельсодержащего концентрата. Все полученные в настоящей работе данные относятся к температуре, характерной для окислительной плавки сульфидного медного концентрата – 1300 °С.

2. Выполнен анализ имеющихся в литературе сведений о термодинамике жидких металлических систем на основе меди. На основании анализа выбраны надежные данные по двойным системам и рассчитаны активности компонентов в богатой медью области трехкомпонентной металлической системы Cu-Ni-Fe. Определено, что присутствие железа в малых концентрациях не оказывает заметного влияния на  $a_{Ni}$  и  $a_{Cu}$  при содержаниях меди более 90 ат%.

3. Экспериментально установлена зависимость растворимости кислорода в меди, находящейся в равновесии с расплавом Cu<sub>2</sub>O-NiO от содержания в ней никеля (от 0,1 до 1,3 мас%). Показано, что растворимость кислорода в указанных выше пределах снижается с 3,1 до 2,8 мас%.

4. Путем экспериментального изучения равновесия между медно-никелевым сплавом и оксидным расплавом Cu<sub>2</sub>O-NiO в его области гомогенности (0 - 11,6 мол% NiO) определены величины  $\gamma_{NiO}$ ,  $\gamma_{Cu_2O}$  и  $L_{Ni}=[Ni]/(Ni)$ , изменение которых описывается следующими уравнениями:

$$\gamma_{NiO} = -14,354X_{NiO} + 3,977; \gamma_{Cu_2O} = 1,175X_{NiO} + 1,002; L_{Ni} = -1,387 X_{NiO} + 0,399$$

Величины  $\gamma_{NiO}$  и  $\gamma_{Cu_2O}$  определены также расчетным путем из диаграммы состояния. Показано, что расчетные данные хорошо согласуются с экспериментальными. На основании выполненных исследований сделан вывод, что расплавы Cu<sub>2</sub>O-NiO в области гомогенности можно отнести к числу регулярных.

5. Экспериментально изучено равновесие между сплавом Cu-Ni и оксидным расплавом Cu<sub>2</sub>O-NiO-SiO<sub>2</sub> в его области гомогенности. Определены величины отношения  $\gamma_{NiO}/\gamma_{Cu_2O}$  и  $L_{Ni}$ , которые описываются уравнениями:

$$\gamma_{NiO}/\gamma_{Cu_2O} = -13,064 (NiO/Cu_2O) + 3,354; L_{Ni} = -1,377(NiO/Cu_2O) + 0,369$$

Показано, что величины отношений  $\gamma_{NiO}/\gamma_{Cu_2O}$  ниже по сравнению с аналогичными в расплавах Cu<sub>2</sub>O-NiO. Данный факт объясняется образованием ассоциатов между NiO и SiO<sub>2</sub>, что подтверждено результатами исследований закаленных оксидных расплавов методом РСМА.

6. Исследовано равновесие между металлическим сплавом на основе меди и расплавом  $\text{Cu}_2\text{O-NiO-FeO(Fe}_2\text{O}_3)$  в его области гомогенности. Установлено, что введение FeO приводит к снижению отношения  $\gamma_{\text{NiO}}/\gamma_{\text{Cu}_2\text{O}}$  и  $L_{\text{Ni}}$  по сравнению с системой  $\text{Cu}_2\text{O-NiO-SiO}_2$ . Концентрационная зависимость этих величин описывается уравнениями:

$$\gamma_{\text{NiO}}/\gamma_{\text{Cu}_2\text{O}} = -11,476 (\text{NiO}/\text{Cu}_2\text{O}) + 2,827; L_{\text{Ni}} = -0,95(\text{NiO}/\text{Cu}_2\text{O}) + 0,27$$

7. Изучено влияние одновременного добавления  $\text{FeO(Fe}_2\text{O}_3)$  и  $\text{SiO}_2$  на равновесие в системе  $\text{Cu-Ni-Cu}_2\text{O-NiO}$ . Установлено, что в этом случае величины  $\gamma_{\text{NiO}}/\gamma_{\text{Cu}_2\text{O}}$  и  $L_{\text{Ni}}$  снижаются более значительно, чем в случае добавления отдельно  $\text{FeO(Fe}_2\text{O}_3)$  или  $\text{SiO}_2$ , что объясняется образованием прочных микрогруппировок с участием никеля, железа, кремния и кислорода. Получены концентрационные зависимости этих величин в интервале отношения мольных концентраций  $\text{NiO}/\text{Cu}_2\text{O}$  от 0,01 до 0,52:

$$\gamma_{\text{NiO}}/\gamma_{\text{Cu}_2\text{O}} = -1,481(\text{NiO}/\text{Cu}_2\text{O}) + 1,133; L_{\text{Ni}} = -0,156(\text{NiO}/\text{Cu}_2\text{O}) + 0,187$$

8. По полученным значениям  $\gamma_{\text{NiO}}/\gamma_{\text{Cu}_2\text{O}}$  выполнена оценка термодинамического равновесия между медью и шлаком в промышленном агрегате с верхним кислородным дутьем. Установлено, что взвешенные в силикатном расплаве металлические корольки находятся с этим расплавом в состоянии, близком к равновесному. Показано, что для установления равновесия между донной металлической и шлаковой фазами требуется достаточно длительное время.

9. Изучено влияние содержания серы в белом матте на растворимость Cu, Ni и Co в железосиликатных шлаках в атмосфере аргона. Показано, что растворимость меди, никеля и кобальта в шлаке не зависит от содержания серы в сульфидном расплаве (17-21 мас%) и составляет, мас%: Cu-0,7-1,0; Ni-1,3-1,7; Co-0,5-0,7. Коэффициенты распределения металлов между белым маттом и шлаком составляют:  $L_{\text{Cu}}=75-104$ ;  $L_{\text{Ni}}=2-3$ ;  $L_{\text{Co}}=0,15$ ;  $L_{\text{Fe}}=0,09$ .

10. Изучено влияние содержания никеля в меди на растворимость меди и никеля в железосиликатных шлаках в атмосфере аргона ( $P_{\text{O}_2}=4 \cdot 10^{-8}$  атм). Установлено, что в интервале содержания никеля в меди от 0,6 до 4,4 мас% растворимость меди практически не меняется (0,7- 0,5 мас%), а растворимость никеля увеличивается с 0,3 до 1,5 мас%.  $L_{\text{Cu}}$  в указанном выше диапазоне концентраций не зависит от состава металлической фазы и составляет в среднем 172, а  $L_{\text{Ni}}$  увеличивается от 1,4 до 3,2. Показано, что полученные нами величины растворимости меди в железосиликатном шлаке ниже, чем по имеющимся данным. Это объясняется тем, что концентрация растворенной в шлаке меди в большинстве работ определялась химическими, а не локальными методами (РСМА), позволяющими разделить растворимые и механические потери.

11. Исследовано влияние содержания никеля в меди на растворимость меди и никеля в железо-силикатных шлаках в атмосфере  $\text{SO}_2+\text{CO}_2$  ( $P_{\text{O}_2}=6\cdot 10^{-5}\text{атм}$ ). Определено, что в интервале содержаний никеля в меди от 0,22 до 2,01 мас% растворимость меди в шлаке имеет тенденцию к уменьшению с 10 до 7 мас%, а растворимость никеля растет от 0,2 до 2,5 мас%, при этом  $L_{\text{Cu}}=11,8$ , а  $L_{\text{Ni}}=0,9$ .

12. Полученные данные по коэффициентам распределения металлов между никельсодержащей медью и шлаком использованы при выполнении ТЭР экономической эффективности внедрения автогенной плавки на комбинате «Североникель» и непрерывного конвертирования штейнов на черновую медь на Медном заводе Норильского комбината.

Полученные данные по коэффициентам активности компонентов в шлаковых расплавах могут быть использованы при совершенствовании процессов окислительной плавки, конвертирования штейнов, а также огневого рафинирования меди.

#### **Основное содержание диссертации опубликовано в работах:**

1. Федорова Н.А. Термодинамические свойства системы медь-никель. 24с. Деп. в ВИНТИ РАН. № 591-В2001. 06.03.01.
2. Федорова Н.А. Электрохимические исследования термодинамических свойств системы медь-кислород в жидком состоянии. 22 с. Деп. в ВИНТИ РАН. № 2115 – В2001. 09.10.01.
3. Федорова Н.А., Цымбулов Л.Б., Мироевский Г.П., Голов А.Н. Распределение меди, никеля и кобальта в системах белый матт-шлак и медь-шлак // Тр. X Российской конф. «Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов». Т. 3. Экспериментальные исследования структуры и свойств шлаковых расплавов. Екатеринбург-Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2001. С. 38-43.
4. Федорова Н.А. Термодинамические свойства системы  $\text{Cu} - \text{Fe}$ . Обзор. 23 с. Деп. в ВИНТИ РАН. № 654 – В2002. 09.04.02.
5. Морачевский А.Г., Федорова Н.А., Цымбулов Л.Б., Цемехман Л.Ш. Термодинамические свойства системы никель-медь-железо // Ж. прикл. химии. 2002. Т. 75. № 11. С. 1801-1805.
6. Федорова Н.А., Цымбулов Л.Б., Цемехман Л.Ш. Определение коэффициентов активности оксида меди и никеля в расплавах системы  $\text{Cu}_2\text{O-NiO}$  // Ж. прикл. химии. 2002. Т. 75. № 4. С. 535-539.
7. Федорова Н.А., Цымбулов Л.Б., Цемехман Л.Ш. Распределение меди, никеля, кобальта и железа между продуктами плавки медного концентрата от флотации фэйнштейна // Ж. прикл. химии. 2003. Т. 76. № 2. С. 185-189.

8. Федорова Н.А., Цымбулов Л.Б., Цемехман Л.Ш. Влияние  $\text{SiO}_2$  на равновесие в системе  $\text{Cu-Ni-Cu}_2\text{O-NiO}$  // Ж. прикл. химии. 2003. Т. 76. №4. С. 546-550.