

На правах рукописи

ПАХОМОВ Роман Александрович



**РАЗРАБОТКА ПИРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ
ТЕХНОЛОГИЙ ПЕРЕРАБОТКИ ОКИСЛЕННЫХ
НИКЕЛЕВЫХ РУД ПРИ КОНТРОЛЕ СОСТАВА
РАВНОВЕСНОЙ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ**

*Специальность 05.16.02 – Metallургия черных, цветных
и редких металлов*

**Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

Санкт-Петербург – 2020

Работа выполнена в ООО «Институт Гипроникель»

Научный руководитель:

Старых Роман Валерьевич
кандидат технических наук, доцент, ООО «Институт Гипроникель», лаборатория пирометаллургии, ведущий научный сотрудник

Официальные оппоненты:

Трофимов Евгений Алексеевич
доктор химических наук, доцент, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)», кафедра «Материаловедение и физико-химия материалов», кафедра «Техника и технологии производства материалов», профессор

Анисонян Карен Григорьевич
кандидат технических наук, федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, лаборатория № 1, старший научный сотрудник

Ведущая организация: федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого

Защита состоится 23 апреля 2020г в 14 час 00 мин. на заседании диссертационного совета Д 212.224.03 Горного университета по адресу: 199106, Санкт-Петербург, 21-я линия, д. 2, ауд. 1163.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Горного университета и на сайте <http://www.spmi.ru>.

Автореферат разослан 21 февраля 2020г.

УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ
диссертационного совета

Бодуэн
Анна Ярославовна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Мировые ресурсы никеля, по данным US Geological Survey, составляют свыше 130 млн. тонн: 60-70% - в латеритах, 30-40% - в сульфидах. Сульфидные руды менее распространены, но обеспечивают более половины мировой горной добычи никеля. Истощение сульфидных месторождений повышает актуальность разработки эффективных способов обогащения и переработки окисленных никелевых руд (ОНР).

Целевым компонентом ОНР является никель, реже кобальт. Извлечение остальных металлов (Fe, Si, Ca, Mg и др.) нерентабельно. ОНР характеризуется низким содержанием Ni (1-1,5, до 3-4% масс.) и крайне плохо обогащается, что осложняет металлургическую переработку такого сырья.

Степень разработанности темы исследования

К классическим схемам переработки ОНР относятся сульфидирующая плавка с получением товарного никеля, восстановительный обжиг и электроплавка с получением ферроникеля, а также гидрометаллургические схемы переработки - процесс Карона и HPAL процесс.

В настоящее время пирометаллургические технологии переработки окисленных никелевых руд испытывают определенный кризис вследствие ограниченного объема богатых руд, высокой себестоимости процессов, низкой экологической и технологической эффективности переработки бедных окисленных руд. Развитие технологий эффективной переработки ОНР, характеризующихся низким содержанием никеля, отчасти, тормозится недостатком физико-химических данных по ключевым процессам пирометаллургических схем переработки ОНР.

Цель работы: повышение эффективности технологий переработки бедных окисленных никелевых руд на основе контроля состава газовой фазы процессов восстановительного и сульфидирующего обжига, а также плавки.

Методология и методы исследования

Для исследований состава и строения образцов твердых материалов использовались методы химического анализа (атомно-

абсорбционная и атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой), растровый электронный микроскоп Tescan 5130MM с системой микроанализа INCA (Oxford Instruments, UK) на базе энергодисперсионного спектрометра, рентгеновский дифрактометр «Дифрей 401м» аналитическая рентгеновская линия Cr K α + β ($\lambda = 2.28970 \text{ \AA}$), термоанализатор Setsys Evolution – 1750 (Setaram). Исследования газовой фазы проводились при использовании масс-спектрометра ЭМГ-20-7. Исследование удельной поверхности образцов реализовано при использовании сорбтометра Катакон КНГУ 100.00.00.00. Термодинамическое моделирование производилось при использовании программного пакета FactSage версия 6.4.1, 2012 г. Экспериментальные исследования проводились при использовании трубчатых печей и камерной печи с нихромовыми нагревателями, вертикальных трубчатых печей с хромит-лантановыми и графитовым нагревателями, индукционной печи косвенного нагрева.

Научная новизна:

1. На основе анализа физико-химических особенностей переработки твердой шихты в печах барботажного типа показаны ограничения и возможности процесса восстановительной плавки окисленного сырья с использованием твердого восстановителя.

2. По результатам термодинамического моделирования и экспериментальным исследованиям, установлена количественная связь парциального давления кислорода при обжиге окисленной никелевой руды и составом ферроникеля, получаемого при последующей ликвационной плавке огарка. Изменение парциального давления кислорода при обжиге позволяет контролировать состав получаемого ферроникеля.

3. Показано, что сульфид кальция является перспективным, высокоэффективным сульфидизатором при реализации восстановительно-сульфидирующей плавки ОНР на штейн. Определены условия твердофазного восстановления сульфата кальция с получением сульфида кальция.

Теоретическая и практическая значимость работы:

1. Показана технологическая и энергетическая эффективность технологии переработки окисленных никелевых руд в печах

барботажного типа. Переработка ОНР в печах барботажного типа по энергозатратам не уступает электроплавке, приводит к получению ферроникеля требуемого состава с пониженным содержанием S, P, Cr, Si при высоких показателях извлечения никеля в ферроникель.

2. Доказано, что при комбинировании ликвационной плавки огарка и предварительного восстановления окисленного никелевого сырья возможно получение ферроникеля, требуемого (вплоть до 60% масс. Ni) состава при высоких показателях извлечения никеля в ферроникель.

3. Использование сульфида кальция в качестве высокоэффективного сульфидизатора при переработке бедного окисленного никелевого сырья или при обеднении железосиликатных шлаков цветными металлами открывает новые направления сульфидирующей плавки. Технология может быть реализована в шахтных печах, электропечах и в других плавильных агрегатах. Высокая эффективность и малый расход сульфида кальция обуславливают низкий уровень выбросов SO₂ при реализации технологии.

Основные защищаемые положения

1. Энергетическая эффективность переработки ОНР в печах барботажного типа близка электроплавке, но обеспечивает получение ферроникеля, содержащего до 60% масс никеля при пониженном содержании S, P, Cr, Si и высоких показателях извлечения никеля в ферроникель.

2. Контроль парциального давления кислорода при восстановительном обжиге гарантирует возможность получения богатого никелем ферроникеля и высокие показатели извлечения никеля в металл при последующей ликвационной плавке восстановленного огарка.

3. Использование сульфида кальция в пирометаллургии взамен традиционных железо-сульфидных материалов приводит к снижению потерь никеля со шлаками и росту экологической эффективности производства.

Обоснованность и достоверность результатов подтверждается их соответствием современным представлениям о механизме физико-химических процессов, протекающих при

восстановлении окисленных руд, использованием при выполнении экспериментальных исследований промышленных образцов руд и углеводородов, применением современных методик, оборудования и программного обеспечения.

Апробация работы

Основные положения диссертационной работы доложены и обсуждены на заседаниях научно-технических советов ООО «Институт Гипроникель», ПАО «ГМК «Норильский Никель», а также на следующих конференциях:

- XIV международной конференции по термическому анализу и калориметрии в России (RTAC-2013), РФ, СПб, 23–28 сентября 2013;

- VII Международный Конгресс и Выставка «Цветные металлы и минералы», РФ, Красноярск 14-17 сентября 2015;

- The 47th international conference on mining and metallurgy, Serbia, Bor, 04-06 October 2015;

- International Conference on Thermal Analysis and Calorimetry in Russia (RTAC-2016), Russia, Saint-Petersburg, 16 – 23 September 2016;

- XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, РФ, Екатеринбург, 26-30 сентября 2016;

- XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, РФ, СПб, 9-13 сентября 2019.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 9 научных работ, из них 3 – в изданиях, рекомендованных ВАК Минобрнауки России, Scopus и WoS

Личный вклад автора состоит в анализе известных технологий переработки ОНР, проведении термодинамических расчетов и экспериментальных исследований, обработке и обобщении полученных результатов, подготовке публикаций.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, библиографического списка и приложений. Содержит 175 страниц машинописного текста, 88 рисунков, 56 таблиц, список литературы из 85 наименований.

Автор выражает благодарность за научное руководство и творческую помощь в постановке задач исследования и обсуждении результатов канд.техн.наук Синёвой С.И.

А также специалистам ООО «Институт Гипроникель»: ст.н.сотр. Ласточкиной М.А. за помощь в проведении экспериментальных исследований, сотрудникам ИАЦ ООО (рук. Коротков В.А.) за исследования образцов методами аналитической химии, н.сотр. Вагнер Л.Я. за проведение рентгенофазового анализа образцов, гл.н.сотр. Ерцовой Л.Н. за исследования образцов методами РЭМ и РСМА.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, ее научная и практическая ценность, сформулированы цели и задачи исследований, изложены положения, выносимые на защиту.

В **главе 1** обсуждены химический и минералогический составы основных видов ОНР, рассмотрены существующие и перспективные технологические схемы переработки окисленного сырья.

В **главе 2** рассмотрены вещества, используемые в лабораторных исследованиях, приборное и программное обеспечение, а также методики исследований настоящей работы.

Глава 3 включает разработку технологии переработки ОНР в агрегатах барботажного типа (на примере плавки в жидкой ванне - ПЖВ), расчет материальных и тепловых балансов, результаты лабораторного моделирования технологии. Представлены результаты исследований строения и восстановительной способностей ряда классов твердых углеводородов.

В **главе 4** приведены результаты лабораторных исследований показателей газофазного восстановительного обжига ОНР с последующей электроплавкой восстановленного огарка.

Глава 5 посвящена совершенствованию технологии переработки ОНР на штейн. Изучены показатели сульфидирования окисленных никелевых руд при замене пирита на сульфид кальция. Определены оптимальные условия получения сульфида кальция.

Заключение отражает общие выводы и рекомендации по результатам исследований в соответствии с поставленными целями и решенными задачами.

Основные результаты исследования отражены в следующих защищаемых положениях:

1. Энергетическая эффективность переработки ОНР в печах барботажного типа близка электроплавке, но обеспечивает получение ферроникеля, содержащего до 60% масс никеля при пониженном содержании S, P, Cr, Si и высоких показателях извлечения никеля в ферроникель.

Наиболее распространённая технология переработки ОНР на ферроникель базируется на эксплуатации электропечей и сопряжена со значительным расходом электроэнергии, что определяет актуальность поиска технологий без использования электроплавки.

Одним из возможных путей является переработка руд в печах барботажного типа: ПЖВ или ПВ (плавка в жидкой ванне или печь Ванюкова, в КНР - плавка с боковым дутьем), Noranda Process, QSL, Hismelt, Ausmelt, Isasmelt. Необходимость создания высокого восстановительного потенциала при работе на высоких температурах осложняет задачу переработки ОНР: к настоящему времени ни одна промышленная технология получения ферроникеля в агрегате барботажного типа не эксплуатируется. Рассмотрим возможность переработки ОНР на ферроникель в ПЖВ.

В качестве объекта исследования использовалась руда Буруктальского месторождения – таблица 1.

Таблица 1 - Содержание основных компонентов (% масс) в Буруктальской руде природно-смешенного типа

Fe _{общ}	Ni	Co	S	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Cr ₂ O ₃	ППП
25,4	0,9	0,09	н/а	0,73	30,8	5,7	10,9	0,95	15,05

При использовании барботажных агрегатов для ОНР использование природного топлива решает две задачи:

- выделение тепла для расплавления;
- восстановление цветных металлов и железа.

Рассмотрены три варианта переработки сырья: переработка в однозонной печи (ПВ) влажной или прокаленной руды – вариант «ПВ»; переработка влажной или прокаленной руды в двухзонной печи (ДПВ) – вариант «ДПВ»; двухстадийная схема переработки с получением восстановленного огарка в трубчатых печах (ТП) и последующей переработкой огарка в однозонной ПВ – вариант

«ТП+ПВ». Для рассмотренных технологий определены условия процессов, оценены расходы топлива и воздуха для реализации операций прокалки, обжига, плавки.

Условия обжига и параметры трубчатой обжиговой печи:

- 1) Температура обжига 1000°C;
- 2) Степень восстановления для Fe 60% отн., Ni выше 95% отн;
- 3) Длина 160 м, внутренний диаметр 6 м;
- 4) Время пребывания в горячей зоне 2,5 часа;
- 5) Производительность по сырью 256,1 т/ч.

Основные показатели представлены в таблице 2

Для обеспечения требуемых условий восстановительной плавки при переработке ОНР в печах барботажного типа необходимо обеспечить низкий окислительный потенциал дутья (« α »¹ альфа на уровне 0,7-0,8), а также реализовать подачу твердого восстановителя. Низкий показатель альфа и загрузка холодного твердого восстановителя приводят к недостатку тепла в печи.

Один из путей компенсации тепла, предусматривает дожиг богатых СО газов плавки над ванной расплава. Указанная схема использована в процессе «Ромелт» для компенсации дефицита тепла печи, работающей на низких показателях альфа дутья².

Тепловые балансы ПВ оценены при следующих условиях:

- Температура шлака 1600°C, ферроникеля 1530°C;
- КВС 90% объемных O₂, природный газ 100%;
- « α » дутья 0,8 и 1,05 (окислительная зона);
- Расход природного газа на 1 фурму 120 м³/час, общее дутье 600-1200 м³/м²·час;
- Масса Ni в шихте 1,61т в час;
- Состав получаемого ферроникеля (% масс.): Fe 80, Ni 20;
- Тепловые потери со стенками окислительной зоны ДПВ - 410,1 МДж/м²·час, восстановительной зоны ДПВ - 376 МДж/м²·час;

¹ Альфа – отношение количества потребляемого кислорода для сжигания минерального топлива в данный момент ($Q_{\text{факт}}$) к количеству кислорода для полного сжигания топлива ($Q_{\text{полн}}$).

² Авторское свидетельство № 790800 «Пирометаллургический способ непрерывной переработки окисленного сырья цветных, черных металлов» получено в 1979 г.

- Доля тепла, возвращаемого ванне расплава от дожига газов 30% отн. - минимальный уровень возвращаемого ванне тепла от дожига отходящих газов процесса «Ромелт».

В таблице 3 представлены показатели 3-х технологий при использовании холодной шихты и дутья, а также с горячей рудой или огарком (800°C) и подогретым (300°C) дутьем.³

Несмотря на то, что тепловой баланс плавки остается дефицитным, процесс становится окислительным и приближается к механизму автогенной плавки в ПЖВ сульфидного сырья.

Предварительное восстановление Буруктальской руды приводит к существенному росту эффективности плавки по сравнению с ПВ: расход угля снижается 2,8-3,2 раза, расход кислорода на плавку и дожиг отходящего газа снижается в 1,8 раза, снижается общий объем отходящих газов.

Оптимальным вариантом переработки ОНР является двухстадийная схема с предварительным восстановлением руды в трубчатой печи и переработкой огарка в ПВ – вариант ТП + ПВ. Ограничения теплового баланса при необходимости прямого восстановления окисленного никеля руды в варианте ПВ не позволит получить металл контролируемого состава, а двухзонный вариант сложен в эксплуатации и сопровождается окислением капель и брызг расплава при джиге СО, а также возможной кристаллизацией металлической фазы под перегородкой, разделяющей зоны печи.

Рассмотрим общее количество электроэнергии, затрачиваемое на производство, т.е. оценим затраты условного топлива для различных схем⁴. Для получения одной тонны Ni ПВ необходимо затратить 972,7 ГДж. По варианту ТП+ПВ 831,4 ГДж тепла, а по ДПВ 732,8 ГДж. Для сравнения, в таблице 4 приведены энергозатраты ряда заводов на производство 1 тонны Ni электроплавкой сухой руды. При переработке руды Буруктальского

³ Количество тепла, необходимое для подогрева КВС до 300°C составит 10,6 ГДж/ч, количество тепла, поступающего в рекуператор от отходящих газов, составит 93,5 ГДж/ч, что в 8,8 раза выше необходимого и обеспечит подогрев КВС отходящими газами печи.

⁴ Теплота сгорания природного газа составляет 34,3 МДж/м³, теплота сгорания угля 25,1 МДж/кг, а для получения 1 м³ О₂ необходимо затратить 1,6 МДж

месторождения на представленных заводах показатели затрачиваемой энергии составят (оценочно) для завода Anglo American 919,1 ГДж/т Ni, а для завода ВНР-Billiton 537,4 ГДж/т Ni.⁵ Таким образом, переработка ОНР по технологии плавки в жидкой ванне не уступает по энергозатратам заводам, использующим технологию электроплавки окисленной никелевой руды на ферроникель.

Выполненные лабораторные исследования, моделирующие процесс печи Ванюкова при переработке ОНР и восстановленного огарка ОНР подтвердили возможность плавки в жидкой ванне восстановленного огарка ОНР с получением богатого 20-40 % масс ферроникеля и бедных никелем шлаков. В работе показано, что извлечение никеля в ферроникель может достигать 91,7-95,1% отн. при содержании никеля в ферроникеле 20-40% масс. Полученный при этом ферроникель характеризуется пониженным содержанием примесей (0,2, 0,02 и 0,03% масс S, P и C, соответственно). В тоже время лабораторная плавка ОНР при одновременном протекании окислительных и восстановительных реакций (барботажа расплава кислородом в присутствии избытка углерода) не привела к образованию донной металлической фазы. Прямая плавка ОНР на ферроникель при барботаже расплава азотом в присутствии избытка углерода привела к получению бедного никелем (6-18% масс Ni) ферроникеля. Извлечение никеля в ферроникель при этом составило 77,6-95,0% отн., а содержание никеля в шлаке (0,06 – 0,28% масс). Кроме того, металл характеризовался повышенным содержанием примесей (0,3-0,4, 0,1 и >3% масс S, P и C, соответственно). Результаты проведенных экспериментальных плавки, моделирующих ПЖВ проиллюстрированы данными в таблице 5.

В диссертации также приведены результаты исследований восстановительной способности твердых горючих ископаемых

⁵ Энергопотери при производстве электроэнергии составляют не менее 60% отн. т.к. для производства 1 МДж электричества требуется около 3 МДж энергии углеводородного топлива.

2. Контроль парциального давления кислорода при восстановительном обжиге гарантирует возможность получения богатого никелем ферроникеля и высокие показатели извлечения никеля в металл при последующей ликвационной плавке восстановленного огарка.

Условия восстановления ОНР с использованием восстановительных газовых смесей подробно обсуждаются в литературе. Общим недостатком обнаруженных работ, посвященных обсуждаемой теме, является рассмотрение степени и скорости восстановления конкретных руд в определенных условиях. Как правило, в работах не содержится обобщающих сведений, позволяющих анализировать поведение компонентов ОНР при изменении условий обжига, не определены степени восстановления или показатели извлечения Ni, Co, Fe в металл, что не позволяет оценить возможность практического применения обсуждаемых методов для получения ферроникеля.

Промышленное восстановление ОНР с использованием исключительно газовых смесей не нашло широкой промышленной реализации. Исключение составляет завод Kopiambo, Новая Каледония. На заводе, запущенном в 2014 г. используется смешенная технология восстановления ОНР (твердый восстановитель + газ) на базе печей кипящего слоя. Рассмотрим результаты исследований газового восстановительного обжига окисленных никелевых руд.

Установленные теоретические зависимости равновесного парциального давления кислорода, отвечающие равновесию Me-MeO для Ni и Fe от температуры, показывают, что различие парциальных давлений кислорода над NiO и FeO, составляет больше 4-х порядков и практически не зависит от температуры. Следовательно, теоретически возможно создать такие условия, при которых восстановится только Ni – рисунок 1. Объектами исследования текущего раздела являются два образца руды, которые относятся к магнезиальному и природно-смешенному типу руд. Содержание основных компонентов представлено в таблице 6.

Для проведения исследований выбрана температура 1000°C. В работе газовые смеси, полученные при смешении газов CO₂ и H₂

названы модельными газовыми смесями. Такие смеси моделируют газовую фазу, полученную при сжигании природного топлива.

Таблица 6 - Содержание (% масс) основных компонентов в используемых рудах

Руда	Fe _{общ}	Ni	Co	S	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Cr ₂ O ₃	ППП
Бурук-тал	23,7	0,9	0,09	0,09	0,86	31,5	5,9	11,3	1,0	14,3
Серов-ская	8,5	1,3	0,02	0,20	1,30	44,9	4,3	23,6	0,6	15,3

Для характеристики показателей обжига, может быть использована величина «парциальное давление кислорода» или «альфа» дутья» (« α »).

На рисунке 2 показано, что использование парциальных давлений кислорода на уровне $\lg(P_{O_2})=(-13)\div(-16)$ при 1000°C является реально достижимой в промышленных условиях величиной, так как отвечает « α » диапазона от 0,2 до 0,85.

Целевую фазу, образующуюся в результате восстановительного обжига окисленной руды и представляющую собой тонкодисперсные металлические прожилки растворов Fe, Ni и Co необходимо отделить от невосстановленной части руды, представленной пустой породой. Разделение может быть реализовано гидро- или пирометаллургическими способами.

Оценка эффективности отделения восстановленной металлической фазы (фаз) огарка методами гидрометаллургии, показала близость показателей выщелачивания исходной руды и огарков. В дальнейшем гидрометаллургические способы переработки рассматриваться не будут, разделение фаз производится пирометаллургическим способом - ликвационной плавкой.

Полученные огарки восстановительного обжига направлялись на исследования различными методами (РЭМ, РСМА, аналитическая химия), а также на ликвационную плавку, обеспечивающую выделение, усреднение и компактирование сформировавшейся при обжиге металлической фазы.

Восстановление ОНР каждого из двух типов осуществлено при выдержке от 1 часа до 24 часов в условиях неизменного p_{O_2} ($\lg(P_{O_2})=-15,2$) и температуре 1000°C. Через 3 часа обжига в используемых условиях огарок достигает неизменного состава.

Дальнейший обжиг руды при температуре 1000°C не приводит к существенным изменениям состава системы. Обжиг реализован при различных парциальных давлениях кислорода, т.е. различном соотношении содержаний $\text{CO}_2:\text{H}_2$ в модельном восстановительном газе - p_{O_2} варьировалось от $\lg(p_{\text{O}_2}) = -12,0$ до $\lg(p_{\text{O}_2}) = -17,2$. ($\text{CO}_2\text{-H}_2$ от 12 к 1 до 1 к 20 или «а» 0,96-0,05)

В первых случаях созданы условия, при которых с позиции формальной термодинамики, не учитывающей образование твердых растворов, должен восстанавливаться только Ni ($\lg(p_{\text{O}_2}) = -12,0$), а в последнем должны восстанавливаться оба металла ($\lg(p_{\text{O}_2}) = -17,2$).

Для оценки уровня механических потерь металла со шлаком, образцы закаленного шлака направлялись на исследования РЭМ-РСМА. Выполненные исследования показали, что содержание металлических королек размером более 3-5⁶ мкм в шлаковой матрице не превышает 0,1% масс. Указанное содержание металлической фазы в шлаке составляет 0,1-4% от массы металлического слитка, обнаруживаемого на дне тигля. Таким образом, механическими потерями металла со шлаковым расплавом при плавке огарков можно пренебречь.

На рисунках 3-4 приведены зависимости извлечения Ni в ферроникель, а также содержание Ni в металле и шлаке, полученных при плавке огарков ОНР, от парциального давления кислорода при обжиге ОНР модельными смесями газов (CO_2+H_2) и $\text{CH}_4 + \text{«КВС»}$ (50% O_2)

Извлечение никеля в ферроникель может достигать 92% отн. для руды природно-смешенного типа и 96% отн. для руды магнезиального типа. Однако если получаемый ферроникель от переработки магнезиальной руды богат никелем (более 30% масс никеля), то ферроникель от плавки огарка природно-смешенной руды, содержит менее 10% масс. никеля (рисунок 4).

Со снижением парциального давления кислорода, содержание Ni в ферроникеле снижается (% масс) от 80 до 30 для магнезиальных руд и от 70 до 8 для природно-смешенных руд. Таким образом, изменяя парциальное давление кислорода, возможно получить

⁶ Более мелкие корольки традиционно можно отнести к металлам, выделившимся из шлакового расплава при его кристаллизации

ферроникель широкого диапазона составов, вне зависимости от месторождения и типа руды.

При переработке бедных руд предварительное восстановление целесообразно реализовать при парциальном давлении кислорода в диапазоне от $\lg(P_{O_2}) = -15$ до $\lg(P_{O_2}) = -14$. Характеристика дутья при обжиге (альфа) составит $\langle\alpha\rangle=0,7$, при этом возможно получить ферроникель, содержащий 20% масс никеля с извлечением Ni в ферроникель на уровне 85-90% отн.

При переработке бедных магнезиальных руд парциальное давление кислорода при обжиге должно составлять от $\lg(P_{O_2}) = -16$ до $\lg(P_{O_2}) = -15$. Характеристика дутья при обжиге (альфа) составит $\langle\alpha\rangle=0,5-0,6$, при этом возможно получить ферроникель, содержащий 50% масс никеля с извлечением Ni в ферроникель на уровне 96% отн.

3. Использование сульфида кальция в пиromеталлургии взамен традиционных железо-сульфидных материалов приводит к снижению потерь никеля со шлаками и росту экологической эффективности производства.

Переработка ОНР по «сульфидной технологии» с получением никелевого штейна при использовании шахтных печей характеризуется рядом существенных недостатков. Высокий расход дорогостоящего кокса в сочетании со значительными выбросами SO_2 в атмосферу и потерями никеля и кобальта с отвальными шлаками ставят этот процесс на грань рентабельности.

Важнейшим недостатком процессов переработки ОНР на никелевый штейн является необходимость введения в технологию серы с последующим ее выводом с SO_2 -содержащими газами.

Основным источником серы при использовании шахтных печей традиционно является пирит. Технология сопровождается значительными выбросами диоксида серы, образующегося в результате диссоциации пирита и выделения элементарной серы, которая в условиях шахтной плавки в значительной мере не реагирует с компонентами шихты, окисляется и переходит в газы. Кроме того, использование пирита в качестве сульфидизатора приводит к получению значительных объемов бедного по никелю штейна за счет введения в штейн дополнительного железа.

Дополнительное железо увеличивает объем отвального шлака, что приводит к увеличению потерь никеля с отвальными шлаками.

Заменой пирита может стать сульфид кальция. Поскольку природный CaS не встречается, его можно получить, например, путём восстановления гипса ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) или алебаstra ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$).

Таким образом, представляет интерес рассмотрение теоретической и практической возможности восстановления сульфата кальция и последующее использование сульфида кальция в качестве сульфидирующего агента в технологии переработки окисленных никелевых руд на штейн.

В качестве объекта исследований использовалась руда магниального типа, содержание основных компонентов представлено в таблице 7 и полуводный сульфат кальция (алебастр). Таблица 7 - Содержание (% масс) основных компонентов в окисленной никелевой руде магниального типа (руда Серовская)

Fe _{общ}	Ni	Co	S	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Cr ₂ O ₃	ППП
8,6	1,1	0,016	н/а	1,41	42,4	5,4	24,2	н/а	н/а

На основании экспериментальных исследований и модельных расчетов определены оптимальные условия восстановления сульфата кальция до сульфида древесным углем (80% масс. С):

- Температура 900°C;
- Выдержка 2 часа;
- Количество углерода 19,2% отн. от массы шихты;
- Остаточное содержание углерода в огарке 11% масс.;
- Остаточное содержание серы в сульфате менее 6% масс.

Задачей дальнейших исследований стала отработка состава шихты при плавке ОНР на штейн с использованием пирита и восстановленного сульфата кальция.

При использовании пирита получены штейны с содержанием никеля 9 – 11% масс, серы 16 – 25% масс. и шлаки с содержанием никеля 0,2 – 0,3% масс, окиси кальция 19 – 20% масс.

При использовании огарка сульфида кальция получены штейны с содержанием Ni (16 – 20% масс). Обогащение штейнов никелем обусловлено, главным образом, тем, что при использовании

пирита в штейн дополнительно переходит железо, содержащееся в FeS_2 .

Таким образом, использование сульфида кальция более обоснованно, чем пирита. При одинаковом содержании никеля в шлаке, содержание никеля в штейне при сульфидировании сульфидом кальция выше. Теоретические и экспериментальные зависимости извлечения никеля в штейн от количества, подаваемого сульфидизатора представлены на рисунке 5.

Отличие лабораторных исследований от теоретических расчетов обусловлено механическими потерями, которые не учитываются в расчетах. Проведенные исследования методами РЭМ-РСМА показывают, что растворимые потери цветных металлов со шлаками остаются неизменными при замене сульфидизатора. Расчеты, основанные на результатах лабораторных экспериментов, показывают, что для извлечения Ni в штейн на уровне 90% отн. на одну тонну Ni необходимо ввести 4,05 т CaS или 12,14 т FeS_2 .

Рост Fe в системе при использовании FeS_2 приводит к увеличению количества оборотного шлака и отвального шлака, что в свою очередь, приводит к повышению потерь цветных металлов с отвальным шлаком. В тоже время замена сульфидизатора приводит к снижению выбросов серы, рисунок 6. Расчетные данные, подкрепленные результатами эксперимента, показали, что по сумме двух переделов при извлечении Ni 90% выбросы серы с использованием CaS снижаются до 0,56 т/т Ni, в то время как с пиритом выбросы серы составляют 5,0 т/т Ni.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Научно-технические результаты диссертационного исследования заключаются в следующем:

1. На основании термодинамических расчетов оценены материальные и тепловые балансы 3-х вариантов переработки ОНР в печах барботажного типа (ПЖВ): переработка в однозонной печи влажной или прокаленной руды, переработка влажной или прокаленной руды в двухзонной печи, двухстадийная схема

переработки с получением восстановленного огарка в трубчатых печах и последующей переработкой огарка в однозонной печи.

2. Переработка ОНР по технологии плавки в жидкой ванне не уступает по энергозатратам заводам, использующим технологию электроплавки окисленной никелевой руды на ферроникель. Однако технология более эффективна в условиях дефицита электричества.

3. Лабораторными исследованиями подтверждена возможность плавки в жидкой ванне восстановленного огарка ОНР с получением богатого ферроникеля. Показано, что извлечение никеля в ферроникель может достигать 91,7-95,1% отн. при содержании никеля в ферроникеле 20-40% масс. Полученный при этом ферроникель характеризуется пониженным содержанием примесей (0,2, 0,02 и 0,03% масс S, P и C, соответственно).

4. Уточнены параметры и технологические показатели селективного восстановления никеля при восстановительном обжиге ОНР магнезиального и природно-смешанного типа, на примере руд Серовского и Буруктальского месторождений с использованием смеси газов CO_2 , H_2 , а также промышленных газов (CH_4 + воздух, обогащенный кислородом).

5. Определено оптимальное парциальное давление кислорода при обжиге ОНР при температуре 1000°C.

5.1. Руда магнезиального типа Серовского месторождения: $\lg(\text{P}_{\text{O}_2}) = (-15) \div (-16)$, альфа дутья при обжиге «а» = 0,5-0,6, содержание никеля в ферроникеле, получаемом при плавке огарка 50% масс, извлечение Ni в ферроникель 96% отн.

5.2. Руда природно-смешанного типа Буруктальского месторождения: $\lg(\text{P}_{\text{O}_2}) = (-14) \div (-15)$, альфа дутья при обжиге «а» = 0,7, содержание никеля в ферроникеле, получаемом при плавке огарка 20% масс, извлечение Ni в ферроникель 85-90% отн.

6. Определены условия обжига и состав шихты для восстановления CaSO_4 . Наиболее полное восстановление гипса до сульфида кальция (степень восстановления выше 90% отн.) наблюдалось при восстановлении CaSO_4 древесным углем (26% масс в составе шихты с CaSO_4 , 900°C, 2 часа).

7. На основании термодинамических расчетов и лабораторных исследований, моделирующих сульфидирующе-восстановительную

плавку ОНР на штейн, показано, что количество сульфидизатора при использовании сульфида кальция взамен пирита снизится практически в три раза с 12,14 т FeS₂ на тонну Ni до 4,05 т сульфида кальция на тонну Ni. Количество серы, выбрасываемой в окружающую среду при замене сульфидизатора по итогам двух переделов плавки и конвертирования, снизится практически в 9 раз - с 5 до 0,56 т на тонну перерабатываемого Ni.

По теме диссертации опубликованы 9 научных работ:

- в изданиях из перечня ВАК Минобрнауки России и входящих в международную базу данных и систему цитирования Scopus:

1. Pakhomov, R.A. Preliminary Reduction of Oxidized Nickel Ores. / R.A.Pakhomov, R.V.Starykh // Russian Metallurgy (Metally). - 2014. - Vol. 2014. - No 11, - PP. 853-860. (BAK, Scopus, WoS)

2. Pakhomov, R.A. Melting of Oxidized Nickel Ores in a Barbotage Unit: I. Thermodynamic Analysis of Melting. / R.A.Pakhomov, R.V.Starykh // Russian Metallurgy (Metally). - 2015. - Vol. 2015. - No 9, - PP. 675-684. (BAK, Scopus, WoS)

3. Pakhomov, R.A. Melting of Oxidized Nickel Ores in a Barbotage Unit: II. Experimental Investigations. / R.A.Pakhomov, R.V.Starykh // Russian Metallurgy (Metally). - 2016. - Vol. 2016. - No 7. - PP. 587-591. (Scopus, WoS)

- в прочих изданиях:

4. Пахомов, Р.А. Использование методов термического анализа при исследовании процесса восстановления окисленных никелевых руд газовыми смесями. / Р.А.Пахомов // Сборник трудов XIV международной конференции по термическому анализу и калориметрии в России (RTAC-2013). - СПб, -2013. - С. 171-173.

5. Пахомов, Р.А. Влияние содержания водорода в газовой фазе на твердофазное восстановление компонентов окисленной никелевой руды. / Р.А.Пахомов // Сборник трудов VII Международного Конгресса и Выставки «Цветные металлы и минералы». - Красноярск. - 2015. - С. 264-265.

6. Pakhomov, R.A. Smelting of oxide nickel ore in the bubble furnace. / R.A.Pakhomov // The 47th intern. conf. on mining and metallurgy. - Serbia. - 2015. - PP. 295-298.

7. Pakhomov, R.A. Research of reducing ability of coals with the use of thermogravimetry. / R.A. Pakhomov // Intern. Conf. on Thermal Analysis and Calorimetry in Russia (RTAC-2016). - Saint-Petersburg. - 2016. - PP. 102-105.

8. Пахомов, Р.А. Газовое восстановление окисленных никелевых руд. / Р.А. Пахомов // Сборник трудов XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. – Екатеринбург. -2016. -Том 3. -С. 100.

9. Пахомов, Р.А. Влияние парциального давления кислорода на степень восстановления металлов при восстановительном обжиге лимонитовой руды / Р.А. Пахомов // Сборник трудов XXI Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. -Санкт-Петербург. -2019. -Том 3. -С. 85.

Таблица 2 - Основные показатели восстановительного обжига Буруктальской руды

Т _{нагр} отарка, °С	Т _{отх.} газов, °С	α дутья	Состав отходящих газов, % об.					V _{отх.} газов, нм ³ /ч	Расход С, т/т Ni в Fe-Ni	Расход CH ₄ , м ³ /т Ni в Fe-Ni
			CO	H ₂	CO ₂	H ₂ O	N ₂			
1000	250	0,9	8·10 ⁻⁴	2·10 ⁻⁴	21,1	7,8	71,1	216329	11,4	4659,2
1000	250	1	9·10 ⁻⁴	2·10 ⁻⁴	21,1	7,4	71,5	214946	11,8	4235,6
1000	250	1	0	0	9,5	19,0	71,5	164544	0	9078,1

В составе и V_{отх.} газов не учитывается физическая влага материала, однако тепло, необходимое для удаления 15,05 % масс. физической влаги, учитывается при расчете теплового баланса.

Таблица 3 - Результаты расчетов в пакете FactSage теплового баланса печи ПЖВ при переработке невосстановленной руды и восстановленного огарка

Вариант переработки	Т _{штукля} , °С	Т _{дутия} , °С	Кол-во фурм в печи	Расход угля, т/т Ni в Fe-Ni	Расход CH ₄ , нм ³ /т Ni в Fe-Ni	Расход O ₂ , нм ³ /т Ni в Fe-Ni	Металлизация сырья		Дефицит тепла ΔН, ГДж/час	V _{дожиг.} газов, нм ³ /ч	Расход КВС на дожиг газа, нм ³ /т Ni в Fe-Ni
							Fe % отн.	Ni % отн.			
ПВ	25	25	104	47,7	6 200	45 310	0	0	754,7	225048	47738
	800	300	44	22,2	2 621	19 153	0	0	232,7	83828	21692
ДПВ	25	25	80/22	13,5	7 028	28 317	0	0	59,5	22729	5779
	800	300	38/22	10,1	5 241	19 231	0	0	62,3	23168	5858
ТП+ПВ	25	25	66	15,1	3 975	20 869	60	99	185,1	68795	16811
	800	300	40	7,9	2 409	12 609	60	99	98,8	40062	9927

Таблица 4 - Энергозатраты на получение одной тонны Ni для различных схем переработки ОНР

Схема переработки	Расход угля		Расход CH ₄		Расход O ₂		Σ затраты энергии на тонну Ni, ГДж
	т/т Ni	Кол-во усл топл. ГДж	нм ³ /т Ni	Кол-во усл топл. ГДж	нм ³ /т Ni	Кол-во усл топл. ГДж	
ПВ	22,2	557,4	10223	350,7	40845	64,5	972,7
ДПВ	10,1	252,5	12843	440,7	25089	39,6	732,8
ТП+ПВ	22,7	569,0	6645	228,0	21816	34,5	831,4
Зарубежные заводы	Расход С		Расход диз. топлива		Эл-эн	Прир. газ	Σ загр. энерги и. на тонну Ni, ГДж
	т/т Ni	ГДж/т Ni	л/т Ni	ГДж/т Ni	ГДж/т Ni	ГДж т Ni	
ВНР-Billiton (Ni 1,7%)	2,3	57,7	132	5,6	83,2	138	284,5
ВНР-Billiton (прогноз для Буруктал. руды)	4,3	109	249	10,6	157,2	261	537,4
Anglo American (Ni 1,7%)	9,9	248,5	2809	119,6	118,4	-	486,6
Anglo American (прогноз для Буруктал. руды)	18,7	469,4	5306	225,9	223,6	-	919,1

Таблица 5 - Составы ферроникеля (% масс), полученного в лабораторных исследованиях

Газ, подаваемый в расплав	время продувки, мин	Fe	Ni	Co	Cr	Si	Mn	S	P	C	Извл. Ni в мет., % отн.
O ₂	12	53,6	43,5	2,0	0,01	0,05	0,005	0,54	0,02	0,10	91,7
O ₂	10,5	75,4	22,1	2,0	0,01	0,03	0,005	0,23	0,02	0,03	95,1
O ₂	9	88,6	10,0	0,8	0,01	0,04	0,005	0,25	0,02	0,03	96,2
O ₂	7,5	90,0	8,3	0,8	0,05	0,03	0,005	0,17	0,02	0,03	97,4
N ₂	30	85,0	6,3	0,50	0,07	0,03	0,005	0,29	0,09	3,34	95,0
N ₂	20	85,6	8,2	0,62	0,09	0,02	0,005	0,49	0,13	3,26	91,8
N ₂	10	77,8	18,4	1,07	-	-	-	-	-	0,75	77,6

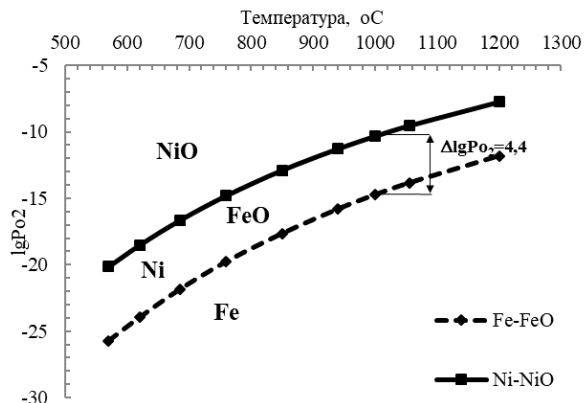


Рисунок 1 - Зависимость равновесного парциального давления кислорода над системами Me-O от температуры

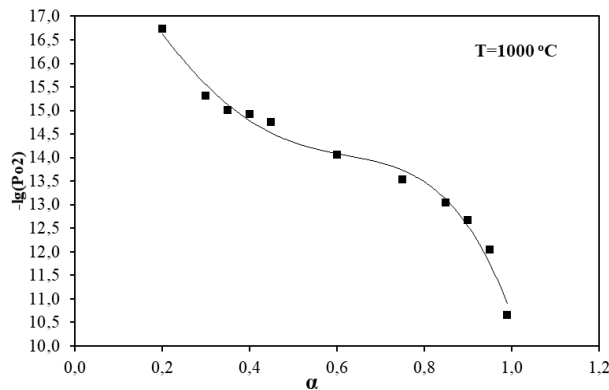


Рисунок 2 - Зависимость парциального давления кислорода в смеси от параметра «α» при конверсии метана в присутствии кислорода

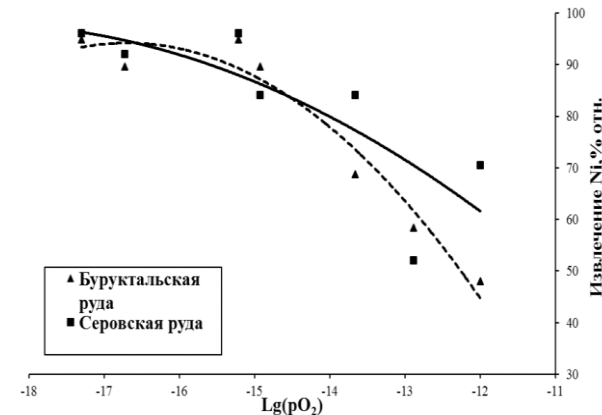


Рисунок 3 - Зависимость извлечения никеля в ферроникель при плавке огарка ОНР от парциального давления кислорода при обжиге

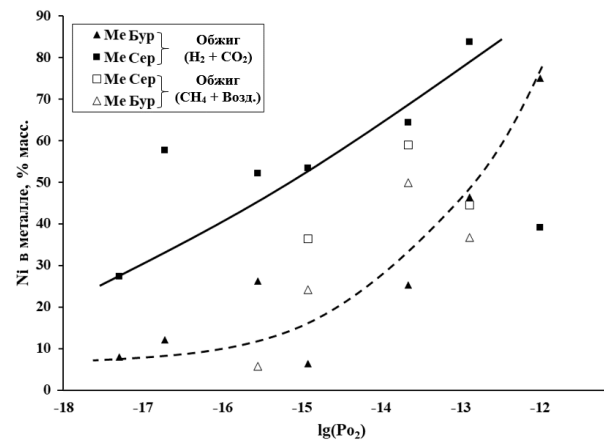


Рисунок 4 - Зависимость содержания Ni в металлической фазе от парциального давления кислорода по схеме обжиг-плавка

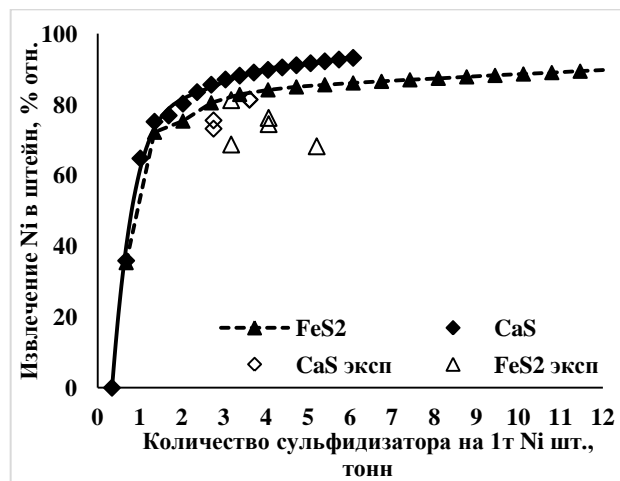


Рисунок 5 - Извлечение Ni в штейн при использовании в качестве сульфидизатора FeS₂ и CaS

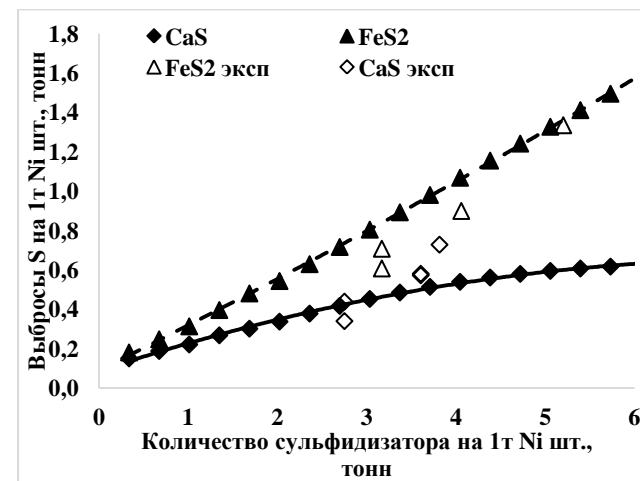


Рисунок 6 - Выбросы серы в газ, при использовании различных сульфидизаторов