

Общество с ограниченной ответственностью «Институт Гипроникель»

*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

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Научный                    руководитель:  
кандидат   технических   наук,  
доцент Старых Р.В.

Санкт-Петербург-2019

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	9
1.1 Окисленные никелевые руды (ОНР).....	9
1.2 Существующие схемы переработки.....	12
1.2.1 Сульфидная технология.....	13
1.2.2 Плавка на ферроникель.....	14
1.2.3 Кричный процесс.....	16
1.2.4 Гидрометаллургические схемы переработки.....	16
1.3 Новые схемы пиро- и гидрометаллургической переработки.....	19
1.3.1 Проект Kopiambo.....	19
1.3.2 Гидрометаллургические проекты.....	20
1.3.3 Прочие разработки.....	21
1.4 Выводы по первой главе.....	22
ГЛАВА 2 ОБЪЕКТЫ И ОСНОВНЫЕ МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЙ.....	24
2.1 Объекты исследований.....	24
2.1.1 Руды.....	24
2.1.2 Огарки.....	29
2.2 ОСНОВНЫЕ МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЙ.....	32
2.2.1 Технология переработки ОНР в барботажных агрегатах.....	32
2.2.2 Технология газофазного восстановительного обжига ОНР.....	40
2.2.3 Исследования, направленные на отработку технологии сульфидирования ОНР.....	48
2.3 Приборное и программное обеспечение исследований.....	51
2.4 Выводы по второй главе.....	54
ГЛАВА 3 ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ ОНР В АГРЕГАТАХ БАРБОТАЖНОГО ТИПА (НА ПРИМЕРЕ ПЖВ).....	55
3.1 Предварительное восстановление ОНР.....	55
3.2 Плавка в жидкой ванне, пути осуществления процесса.....	58
3.2.1 Тепловой баланс переработки ОНР или восстановленного огарка никелевой руды в печах ПЖВ.....	60
3.2.2 Механизм формирования ферроникеля в условиях ПЖВ.....	68
3.3. Сравнение предлагаемых схем переработки с существующими заводами, использующие электроплавку.....	70
3.4 Результаты лабораторных экспериментов.....	73
3.4.1 Восстановительный обжиг и окислительная плавка ОНР.....	73

3.4.2	Плавка невосстановленной руды .....	75
3.5	Классификация доступных промышленности твердых восстановителей .....	77
3.5.1	Твердые минеральные восстановители, используемые для твердофазного восстановительного обжига .....	77
3.5.2	Пиролиз твёрдых восстановителей .....	80
3.5.3	Механизмы твердофазного восстановления оксидных систем .....	82
3.6	Оценка и сравнение эффективности работы восстановителей .....	86
3.6.1	Исследование углеродсодержащих восстановителей термогравиметрическим методом (ТГА) .....	86
3.6.2	Определение газовой составляющей восстановителей .....	88
3.6.3	Исследование прокаленных углеродсодержащих восстановителей методом РЭМ .....	94
3.6.4	Определение удельной поверхности прокаленных углеродсодержащих восстановителей .....	95
3.6.5	Результаты исследования восстановления никелевого огарка летучими компонентами и углеродистым остатком твердых восстановителей .....	97
3.7	Выводы по третьей главе .....	100
ГЛАВА 4 ГАЗОФАЗНЫЙ ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЙ ОБЖИГ ОНР С ПОСЛЕДУЮЩЕЙ ЭЛЕКТРОПЛАВКОЙ ВОССТАНОВЛЕННОГО ОГАРКА .....		103
4.1	Эффективность газофазного восстановительного обжига .....	105
4.1.1	Равновесное парциальное давление кислорода в системах Me-MeO .....	105
4.1.2	Извлечение никеля и кобальта из огарков восстановительного обжига методами гидрометаллургии .....	108
4.1.3	Извлечение никеля и кобальта из огарков восстановительного обжига ликвационной плавкой восстановленного огарка на шлак и металлический сплав .....	113
4.1.4	Восстановительный обжиг ОНР при использовании модельных газовых смесей и конверсированного природного газа .....	116
4.2	Влияние содержания водорода в газовой фазе на показатели восстановительного обжига окисленной никелевой руды .....	123
4.2.1	Выбор состава газовых смесей для восстановления ОНР .....	123
4.2.2	Выбор условий проведения исследований .....	124
4.2.3	Теоретическая оценка восстановительной способности газовых смесей .....	127
4.2.4	Оценка показателей восстановления ОНР при обжиге .....	128
4.2.5	Кратковременный обжиг .....	131
4.2.6	Продолжительный обжиг .....	132
4.2.7	Обжиг при повышенном содержании кислорода в газовой смеси .....	133

4.2.8	Обжиг при пониженной температуре.....	135
4.3	Выводы по четвёртой главе.....	138
ГЛАВА 5 СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ ОКИСЛЕННОЙ НИКЕЛЕВОЙ РУДЫ НА ШТЕЙН.....		
5.1	Восстановительный обжиг сульфата кальция до сульфида.....	143
5.2	Плавка ОНР на штейн.....	150
5.3	Сравнение показателей технологий переработки ОНР на штейн при использовании двух типов сульфидизатора: (FeS <sub>2</sub> и CaS).....	156
5.4	Выводы по пятой главе.....	158
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....		160
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....		162
ПРИЛОЖЕНИЕ А Принципиальная схема получения никеля из окисленных руд шахтной плавкой.....		168
ПРИЛОЖЕНИЕ Б Схема переработки ОНР по технологии Elkem.....		169
ПРИЛОЖЕНИЕ В Схема кричного процесса.....		170
ПРИЛОЖЕНИЕ Г Схема процесса переработки ОНР по проекту Koniambo.....		171
ПРИЛОЖЕНИЕ Д Результаты экспериментов окислительного обжига ТГИ.....		172
ПРИЛОЖЕНИЕ Е Результаты экспериментов по проведению шахтной плавки с пиритом ...		173
ПРИЛОЖЕНИЕ Ж Результаты экспериментов по проведению шахтной плавки с сульфидом кальция.....		174
ПРИЛОЖЕНИЕ И Результаты РСМА шлаков.....		175

## ВВЕДЕНИЕ

### **Актуальность темы исследования**

Никель - пластичный ковкий переходный металл серебристо-белого цвета, при обычных температурах на воздухе покрывается тонкой защитной пленкой оксида, химически малоактивен.

Никелевые рудные месторождения представлены двумя основными категориями - сульфидными и оксидными. Мировые ресурсы никеля, по данным US Geological Survey, составляют, по крайней мере, 130 млн. т никеля, причем около 60-70% - в латеритах и 30-40% - в сульфидных рудах [49]. Сульфидные руды имеют широкое применение в России из-за возможности обогащения, на долю которой в 2007 г. пришлось 52% мировой горной добычи никеля. Кроме того, популярность переработки сульфидных руд из года в год растет, несмотря на то, что данный тип руд в природе встречается значительно реже, чем окисленные никелевые руды (ОНР). В связи с истощением, сульфидных руд, имеет смысл искать способы обогащения и переработки ОНР.

### **Степень разработанности темы исследования**

В настоящей работе обсуждается переработка ОНР. Обширные и богатые никелем месторождения ОНР сгруппированы на всем протяжении тропиков (Новая Каледония, Индонезия, Филиппины), однако наиболее крупные месторождения обнаружены в Западной Австралии [63].

Целевым компонентом ОНР является никель, реже кобальт. Извлечение остальных металлов (Fe, Si, Ca, Mg и др.), несмотря на то, что их содержание в руде может достигать 40% масс, нерентабельно. ОНР характеризуется низким содержанием Ni (до 3-4% масс., но, как правило, 1-1,5% масс) и крайне плохо обогащается, в связи с этим возникает трудность в пиро- и гидрометаллургической переработке такого сырья. К классическим схемам переработки ОНР относится сульфидирующая плавка с получением товарного никеля, восстановительный обжиг и электроплавка с получением ферроникеля<sup>1</sup>, а также гидрометаллургические схемы переработки - процесс Карона и HPAL процесс.

### **Цели и задачи**

Целью настоящей работы является выявление физико-химических закономерностей, протекающих при термохимическом воздействии на окисленное никелевое сырье и его компоненты. Полученные закономерности позволят разработать эффективные технологии переработки ОНР, не распространенные в современной пирометаллургии никеля: переработка

---

<sup>1</sup> Ферроникель — сплав на основе железа и никеля (ферросплав), получаемый, главным образом, при восстановительной электроплавке окисленных никелевых руд и используемый для легирования стали и сплавов.

руд в печах барботажного типа, использование газофазного восстановительного обжига руды с последующей электроплавкой огарка, применение высокоэффективных сульфидизаторов при плавке окисленного никелевого сырья на штейн.

### **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**

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 SO<sub>2</sub> при реализации технологии.

### **Методология и методы исследований**

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 $\alpha$ + $\beta$  ( $\lambda = 2.28970 \text{ \AA}$ ), 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.

### **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.**

Степень достоверности 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 47<sup>th</sup> 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.

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

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

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

#### **Благодарности**

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

Также выражаю благодарность 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. Ерцевой Л.Н. за исследования образцов методами РЭМ и РСМА.

## ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

### 1.1 Окисленные никелевые руды (ОНР)

Окисленные руды или руды коры выветривания представляют собой горные породы вторичного происхождения, содержащие изоморфную смесь гидратированных силикатов никеля, магния, алюминия и железа образующих латерит, гарниерит, непуит, ревенскит и другие подобные минералы. В частности, важнейший никель содержащий минерал ОНР – латерит, был преимущественно сформирован длительным наклоном "ультрамафических" скал, содержащих железомagneзиальные силикаты. В этом процессе никель выщелачивается от верхних слоев к нижним, заменяя NiO, MgO и FeO между собой в решетке силиката [84].

Помимо латерита, наиболее часто никель входит в состав гарниерита или ревенскита. Сами же никелевые минералы составляют незначительную часть рудной массы. Эти колебания наблюдаются даже в массиве одного месторождения. Возможные пределы концентраций компонентов руды характеризуются следующим составом, % масс: Ni 0,7-4; Co 0,04-0,16; SiO<sub>2</sub> 15-75; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5-65; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2-25; Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1-4; MgO 2-25; CaO 0,5-2; конституционная влага (кристаллическая) до 10-15.

По внешнему виду ОНР похожи на глину. Для них характерны пористое, рыхлое строение, малая прочность кусков и высокая гигроскопичность (до 40% масс).

Руды, в зависимости от содержания никеля, могут быть богатыми, средними и бедными. Так как исходные серпентиниты бедны по никелю, то в результате их выветривания образуются главным образом средние и бедные руды. Исходя из содержания никеля в добываемой руде, планируют способ переработки месторождения. Выборочная добыча богатых руд не допустима.

Также руды различают и по компонентному составу. Существуют три основных типа месторождений окисленных руд: железистый, магнезиальный и природно-смешанный.

Все типы окисленных никелевых руд могут быть переработаны при использовании как пиро-, так и гидрометаллургических схем.

Магнезиальные руды, как правило, подвергают электроплавке на ферроникель, содержащий, в зависимости от состава сырья и технологических особенностей производства, 15-50 % масс Ni+Co. Основная трудность пирометаллургической переработки магнезиальных руд - это образование тугоплавких шлаков.

Железистые руды отличаются высоким содержанием железа. Ферроникель из таких руд получается бедным по никелю из-за значительного восстановления железа; температура плавления шлаков от плавки таких руд относительно невысока (как правило, ниже 1400°C) благодаря образованию легкоплавких соединений. При содержании железа в руде более 30% масс накладываются ограничения на температуру восстановительного обжига руды:

образующиеся легкоплавкие эвтектики вынуждают проводить обжиг при низких температурах, что приводит к снижению его эффективности.

Гидрометаллургическими методами перерабатывают латеритовые руды с применением аммиачно-карбонатного выщелачивания или серноокислотного автоклавного выщелачивания. В зависимости от состава сырья и применяемых технологических схем конечными продуктами этих технологий являются: закись никеля (76-90 % масс. Ni), синтер (89 % масс. Ni), сульфидные концентраты различного состава, а также металлические никель электролитный, никелевые порошки и кобальт.

Природно-смешанные руды (нонтрониты) могут быть переработаны как гидро-, так и пирометаллургическим способом. Так, например, в России нонтронитовые руды перерабатывают по технологии пирометаллургии, включающей операцию сульфидирования и получения никелевого штейна. Товарным продуктом технологии является металлический никель. Основным недостатком природно-смешанных руд - это неоднородность химического и минералогического состава месторождения и, соответственно, руды, поступающей в переработку.

В таблице 1.1 приведены примеры составов окисленных никелевых руд, перерабатываемых пиро- и гидрометаллургическими способами.

Таблица 1.1 - Составы ОНР, перерабатываемых на действующих предприятиях [49, 84]

Элемент	Cerro Matoso, Колумбия	Моа, Куба	Murrin Murrin, Австралия	PT Inco, Индонезия	Eramet, Нов. Каледония
Процесс	Пирометал- лургия (FeNi)	Гидроме- таллургия	Гидрометаллургия	Пирометал- лургия (файнштейн)	Пирометал- лургия (FeNi)
Ni	2,8-2,9	1,2-1,3	1,2-1,3	1,8	2,5-2,7
Co	0,07	0,09-0,12	0,08-0,09	0,07	0,04-0,07
Fe	14-15	48	22	18	12-14
SiO <sub>2</sub>	46	4-9	42	34	37
Mg	9	0,6-1,0	4	10	15
Al	≈1	4,5-4,8	2,5-2,7		1,3
Mn		0,8	0,4		0,6
Cr		2	1		1,4
H <sub>2</sub> O	20-21	>20		35	

Содержание Ni в никелевых рудах, перерабатываемых на зарубежных предприятиях пирометаллургическим способом достаточно высокое. Отечественные месторождения характеризуются более низким содержанием целевых компонентов. Рассмотрим минеральный состав отечественных руд на примере руды Буруктальского и Серовского месторождений.

В таблице 1.2 представлен минералогический состав образцов руд месторождений используемых в работе.

Таблица 1.2 - Химический состав образцов руд Буруктальского и Серовского месторождений, %масс

Тип руды	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO	TiO <sub>2</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	Fe	Ni	Co	S	Σ
Буруктальское месторождение													
Железистая руда	0,5	4,5	5,9	31,6	0,04	0,00	0,60	0,00	32,2	0,60	0,02	0,08	76,0
Магнезиальная руда	1,0	13,0	4,2	41,4	0,79	0,02	0,68	0,63	17,3	0,78	0,00	0,01	79,9
Смешанная руда	0,4	7,2	5,3	40,3	0,24	0,02	0,95	0,66	22,7	0,70	0,00	0,00	78,4
Серовское месторождение													
Магнезиальная руда	0,0	23,6	4,34	44,9	1,33	0,00	0,57	0,00	8,49	1,25	0,02	0,19	84,7

Основными минералами являются гидроокислы и окислы железа, серпентин и минералы группы смектита (нонтронит, монтмориллонит). Второстепенными являются галлуазит, кварц, хромшпинелиды, асболан. Сопутствующие – хлориты, амфиболы, кальциты, церианит, рутин, барит. Минералогический состав проб руд Буруктальского месторождения представлен в таблице 1.3.

Таблица 1.3 - Минералогический состав проб руд Буруктальского месторождения, % масс

№	Минералы	Железистая руда	Магнезиальная руда	Природно-смешанная руда
1	Гидроокислы Fe, в т.ч.: Лимонит	45	12	22
2	Магнетит	7	8	10
3	Хромшпинелид, в т.ч.: Хромиты	1	2	2
4	Асболан	0,5	2	2
5	Кварц	14	10	18
6	Серпентин	12	35	20
7	Смектит, в т.ч.: Нонтронит, Монтмориллонит	12	25	18
8	Галлуазит	8	6	8
9	Прочие, в т.ч.: Хлорит, Амфибол, Кальцит, Церианит, Барит, Рутил	<0,5	<0,1	<0,1

В таблице 1.4 представлено распределение никеля по минералам на примере руды Буруктальского месторождения

Таблица 1.4 - Распределение никеля по минералам в разных типах окисленных никелевых руд Буруктальского месторождения

Минералы	Распределение никеля, % отн.		
	Железистая	Магнезиальная	Природно-смешанная
Гидроокислы Fe (Гетит, Лимонит)	26	4	4
Магнетит	2	0,5	4
Асболан	12	31	19
Смектиты (Нонтронит)	44	57	57
Серпентин	13	7	14
Галлуазит	3	0,5	2
Всего	100	100	100

Данные таблиц 1.2 -1.4 отражают низкое содержание никеля в рудах. Низкое содержание никеля в руде особенно характерно для отечественных руд. Этим обусловлены значительные масштабы металлургического производства. Для получения 1 тонны никеля необходимо переработать 100-150 тонн руды. В отличие от других руд цветных металлов, для ОНР не разработана технологии обогащения. Помимо никеля, целевым компонентом ОНР является только кобальт, но его содержания на порядок ниже, чем содержание никеля (0,1-0,5% масс). Кобальт извлекается попутно в процессе производства никеля.

Как уже отмечалось, ОНР содержат значительное количество влаги, которое в среднем составляет 20-30% масс, что значительно увеличивает массу перерабатываемого материала.

Основная часть руды — это серпентиниты, которые являются в основном мелким порошковым материалом. Вместе с тем, из-за неполного процесса природного разрушения серпентинитов, руды содержат редкие включения монолитной породы размером до 1,5 м, поэтому технологию приходится дополнять процессами, связанными с измельчением материала (дробилки, мельницы, грохоты и др.).

Рассмотрим более подробно распространенные гидро- и пирометаллургические методы переработки окисленных никелевых руд.

## 1.2 Существующие схемы переработки

Существует два принципиально разных пирометаллургических направления переработки окисленных никелевых руд: на товарный никель, при использовании сульфидных технологий и технологии переработки ОНР с получением ферроникеля. Также распространены две классические схемы переработки ОНР гидрометаллургическими методами – технология автоклавного серноокислотного выщелачивания (HPAL), использующие для перевода в раствор

Ni и Co серную кислоту и процесс Карона, использующий аммиачное карбонатное выщелачивание никеля подушенной или частично восстановленной руды.

### 1.2.1 Сульфидная технология

Сульфидные технологии в настоящее время применяются только в России и на одном заводе Inco Soroako в Индонезии (сульфидирующий обжиг). Отечественная технология предусматривает сульфидирование Fe и Ni на этапе шахтной плавки. На первом этапе сульфидной технологии материал направляется на сушку. После сушки содержания влаги в руде снижается с 20-25 до 12-15% масс. После сушки производится укрупнение мелких фракций руд и концентратов, методом окатывания, брикетирования или агломерацией. Окускованная руда сохраняет свою форму и размеры при дальнейшей переработке, что снижает сопротивление материала, пропускающего печные газы шахтной печи к минимуму, а также предотвращает пылевынос материала из шахтной печи.

Окисленные никелевые руды в основном являются силикатными рудами. Шахтная плавка таких руд без введения в шихту основных флюсов практически невозможна. В качестве флюса, связывающего избыток кремнезема руды, обычно используют известняк, расход которого при плавке составляет 20-30% от массы никельсодержащих материалов. Сульфидирующим реагентом служат пирит, природный маломедистый железный колчедан и гипс. Такая технология характеризуется значительными выбросами SO<sub>2</sub> в атмосферу. В результате плавки формируется штейн, содержащий (% масс.): 50 - 60 Fe; 10 - 20 Ni; 18 - 23 S.

Штейн направляется на конвертирование, задачей которого является практически полное (до 0,1-0,5% масс) удаление железа. Конечный продукт конвертерного передела представляет собой фاینштейн, состав которого (% масс): 77 - 78 Ni; 0,4 - 0,5 Co; 0,5 - 1,2 Cu; 20 - 22 S; 0,2 - 0,4 Fe.

Главная примесь никеля фاینштейна - сера, содержание которой в фاینштейне составляет 20 - 22% масс, в товарном же никеле допускается не более 0,03 - 0,04% масс. Для удаления серы фاینштейн обжигают в две стадии: первая стадия обжига производится в печах КС до содержания серы в огарке до 3% масс.

Содержащий 1 - 3% масс серы никелевый огарок, полученный на первой стадии обжига фاینштейна, подвергают хлорирующему (сульфат-хлорирующему) обжигу для отделения от никеля небольших количеств меди, которая попадает в расплав с сульфидизатором, подаваемым в шахтную печь - пиритом, содержащим около 0,3 - 0,5% масс меди.

Затем хлорированный огарок поступает на выщелачивание в опрокидывающиеся нутч-фильтры горячим слабым раствором серной кислоты для извлечения меди в раствор. Выщелоченный огарок, содержащий (% масс): 75 - 76 Ni; 0,15 - 0,25 Cu; 0,48 - 0,5 Co; 0,35 - 0,4

Fe; 0,9 – 1,2 S и до 10% влаги подвергают второй стадии окислительного обжига в трубчатых вращающихся печах с целью получения закиси никеля, содержащей не более 0,02% масс S.

После удаления серы огарок направляется на восстановительную электроплавку. Процесс электроплавки закиси никеля состоит из трех периодов: загрузки и восстановления закиси с одновременным плавлением никеля; наводки шлака и науглероживания металла; обезуглероживания и доводки металла. Никель после огневого рафинирования достаточно высокой чистоты, его разливают в чушки или гранулируют. Такой никель является товарным.

В России существенную долю никеля из ОНР получают по сульфидной технологии. Шахтной плавкой окисленные никелевые руды перерабатываются только в России. В России четыре никелевых завода перерабатывают окисленные никелевые руды:

Комбинат Южуралникель компании Мечел (остановлен в октябре 2012 года), ОАО «Режский никелевый завод», ОАО «Уфалейникель», входящие в Промышленно-металлургический холдинг и Буруктальский никелевый завод. Режский завод производит только никелевый штейн, который перерабатывается до товарного никеля на Уфалейникеле. Мощность Уфалейникеля 15 тыс. т/год никеля.

Основными недостатками сульфидной технологии являются:

- большое количество переделов;
- значительные выбросы вводимой серы на этапе шахтной плавки и конвертирования;
- значительные энергетические затраты в процессе переработки

Единственным зарубежным предприятием, использующим сульфидирование при переработке ОНР является завод Sorowako, PT Inco, Индонезия. Способ, предложенный компанией Inco, включает в себя следующие операции: Измельчение, сушка, сульфидирующий обжиг в трубчатых печах с вдуванием серы с последующей электроплавкой горячего сульфидированного огарка на штейн в печах Elkem, конвертирование в конвертерах Пирс-Смита, с получением товарного фанштейна [50,64,71,82].

В приложении А представлены схемы сульфидных технологий переработки ОНР.

Основным способом пирометаллургической переработки окисленных никелевых руд за рубежом является плавка на ферроникель.

### **1.2.2 Плавка на ферроникель**

Переработка окисленных никелевых руд на ферроникель электротермическим способом в промышленном масштабе осуществлена на множестве предприятий: Побужском никелевом заводе (Украина), в Новой Каледонии, США, Японии, Бразилии и в других странах. В разных странах мира работает 13 ферроникелевых плавильных заводов [84]. Ферроникель применяется в черной металлургии при получении легированных сталей, таким образом, зачастую нет

необходимости получать огневой или катодный никель, используя многопередельные сульфидные технологии – богатый никелем ферроникель может удовлетворить потребности большей части рынка никеля. Товарный ферроникель характеризуется составом (% масс): 19-25 Ni; 1-1,2 Co; 0,3-1 C; 0,2-1 Si; 0,02-0,03 P; остальное железо.

Большинство ферроникелевых заводов работает по технологии, разработанной компанией Elkem (Норвегия). Только на двух заводах использована иная технология: на заводе Voapa в Доминиканской Республике (способ компании Falconbridge) и на заводе Oheyaма в Японии (кричный процесс).

### *Технология Elkem*

Технологическая схема получения ферроникеля Elkem на первом этапе включает дробление, а следом измельчение материала, затем материал подвергается сушке. После сушки материала возможно проведение восстановительного обжига. Восстановительный обжиг при 1000°C проводится в трубчатой вращающейся печи. Восстановитель в печь подается в составе шихты, а также через питатели по всей длине печи. Восстановительный обжиг позволяет почти полностью восстановить оксиды Ni и Co, а также на 40-65% восстановить железо руды [7]. Продуктом трубчатой печи является полувосстановленный Ni огарок. Плавку огарка, часто нагретого до 700 - 900°C, на ферроникель ведут в руднотермических печах с добавлением восстановителя. Одновременно с никелем, кобальтом и железом восстанавливаются хром и кремний. Далее проводят рафинирование и обогащение первичного ферроникеля в конвертере с получением товарного продукта. Разливка производится в слитки массой по 45-50 кг. Извлечение никеля и кобальта при рафинировании составляет ~ 95-96 %.

В приложении Б представлена схема переработки ОНР по технологии Elkem.

### *Технология Falconbridge*

Отличительной особенностью технологической схемы завода является тщательная подготовка руды к металлургической переработке, разработанная компанией Falconbridge. После измельчения материал формуют в брикеты, которые направляются в шахтный реактор. После шахтного реактора брикеты, включающие в себя металлическую фазу, плавят в шестиэлектродных руднотермических печах. Полученный ферроникель рафинируют от серы, кремния, углерода, фосфора с применением вакуумных дуговых печей. Производительность завода в Доминиканской республике составляет 30 тыс. т. никеля в рафинированном ферроникеле в год [10].

### 1.2.3 Кричный процесс

Кричный процесс на переделе восстановительного обжига использует повышенные температуры. Шихту, в состав которой входит окисленная никелевая руда, уголь и, если необходимо флюсующие добавки для снижения температуры плавления шлака загружают в трубчатую печь. По мере подъема температуры окислы никеля и железа постепенно восстанавливаются до металла. На выходе из печи начинается плавление материала, шихта становится пастообразной. Восстановленные корольки никеля и железа коагулируют и вместе с шлакообразующей частью образуют губчатую массу, называемую люпой, которая содержит металлические куски от нескольких сантиметров до мелочи в смеси с тестообразным шлаком. Температура в зоне разгрузки достигает 1320°C.

Разгрузка производится в воду, благодаря чему шлак закаливается и становится хрупким. После промывки материал измельчается в шаровых мельницах и сортируется вручную для отбора крупных кусков, после чего просеивается на грохоте. Ферроникелевая крица имеет состав (% масс): Ni и Co - 22; S - 0,25; P - 0,08; C - 0,5; Si - 0,1. Хвосты, представляющие собой шлак, складываются, а металлический продукт направляется на рафинирование для удаления примесей [15].

В приложении В представлена схема кричного процесса.

Главные преимущества процессов, использующих электроплавку для производства ферроникеля - возможность переработки руд с тугоплавкой, магнезиально-силикатной пустой породой, достижение высоких показателей извлечения металлов, достаточно низкий расход твердого низкосортного восстановителя (по сравнению, например, с шахтной плавкой).

Однако следует отметить, что технология переработки ОНР на ферроникель основывается на эксплуатации электропечей и сопряжена со значительным расходом электроэнергии. Развитие технологии ограничено электроснабжением металлургических предприятий и невозможностью строительства электростанций вблизи каждого завода.

Следует также отметить, что за рубежом помимо пирометаллургических схем используются и гидрометаллургические схемы переработки ОНР.

### 1.2.4 Гидрометаллургические схемы переработки

На действующих предприятиях применяются два основных гидрометаллургических способа переработки окисленных никелевых руд: процесс Карона и технология автоклавного кислотного выщелачивания (HPAL) [20, 22].

Впервые гидрометаллургическая переработка восстановленных ОНР была предложена М.Х. Кароном в первой половине XX века и в последующем была внедрена на заводе Никаро (Куба).

Процесс Карона состоит в селективном восстановлении металлического никеля (вместе с кобальтом и небольшим количеством железа) из подсушенной руды при температуре около 700°C. Металлы извлекаются выщелачиванием полученного при обжиге огарка в аммиачно-карбонатном растворе. Никель из раствора выделяют в виде основного карбоната отгонкой аммиака. Карбонат никеля подвергают прокаливанию с получением закиси никеля.

Общее извлечение цветных металлов по схеме не велико (68-84% никеля и до 40 % кобальта) и, в первую очередь, определяется степенью восстановления цветных металлов и железа. При переводе в металлическую форму 15-17% железа и оптимальных условиях выщелачивания, в раствор извлекается до 90 % никеля и менее 30 % кобальта. При более полном восстановлении происходит рост извлечения в раствор кобальта (до 60 %) и падение – никеля (до 83 %). Для обеспечения приемлемых извлечений обоих металлов, степень восстановления железа поддерживают на уровне ~ 15-23%.

Другим фактором, определяющим невысокое извлечение цветных металлов в целом по схеме, являются вторичные потери с хвостами выщелачивания за счет соосаждения целевого компонента совместно с железом в процессе гидролиза, а также сорбции Ni активной поверхностью гидроксидов железа и компонентов огарка (кремнеземом или марганцевыми минералами) [23, 29].

На кубинских заводах для удобства использования закиси никеля в сталеплавильном производстве закись никеля восстанавливают с получением товарного синтера (% масс): 88 Ni; 0,7 Co; 1,7 Si; 7,5 O<sub>2</sub> и пр. Чтобы снизить содержание кобальта в товарном никелевом продукте, перед осаждением никеля из раствора выщелачивания при использовании сульфида аммония осаждают кобальт в виде никель-кобальтовых сульфидов, содержащих до 10% масс. железа. Извлечение кобальта в смешанные сульфиды составляет около 30%, никель-кобальтовые сульфиды (отношение Ni:Co = 3-4:1 и 10% Fe) из-за низкого качества не имеют высокой стоимости. Извлечение никеля на кубинских заводах составляет порядка 75 - 78%, а кобальта около 30% [53,62,78, 80].

Процесс Карона используется в настоящее время на трех действующих предприятиях, новые заводы с использованием этого процесса не строятся и не проектируются.

Этот процесс имеет преимущество над процессом автоклавного сернокислотного выщелачивания (HPAL) в том, что может перерабатывать руды с более высоким содержанием магния, чем HPAL процесс. Однако процесс характеризуется и существенными недостатками:

- он включает в себя пирометаллургические процессы: сушку и обжиг, которые являются энергоемкими;
- гидрометаллургический процесс потребляет значительный объем реагентов (карбонат аммония);

– извлечение никеля и, особенно кобальта, существенно ниже, чем при плавке или HPAL процессе.

Современные предприятия, использующие процесс Карона [51,67,79]:

-австралийский завод Yabulu, введенный в строй в 1974 г и в течение почти 10 лет совершенствовавший технологию;

-завод Sao Miguel Paulista компании Cia Niquel Tocantins, введенный в строй в 1981 году;

-завод Nisargo построенный в 1941, который является первым предприятием где использовался процесс Карона;

-завод Punta Gorda, спроектированный ООО «Институт Гипроникель» и введенный в эксплуатацию в начале 1990-х годов с помощью советских специалистов.

Более высокие показатели извлечения никеля и кобальта из ОНР (до 95 %) обеспечивает технология автоклавного сернокислотного выщелачивания (HPAL), которая применяется на ряде металлургических предприятий (Моа, Куба; Murrin Murrin, Австралия и др.). По технологии HPAL перерабатывают преимущественно лимонитовые руды [20,22].

В процессе автоклавной сернокислотной обработки (240–255°C, давление ~ 40 атм, расход кислоты 240 – 400 кг/т, продолжительность 1-2 часа) происходит разложение компонентов руды с переводом в раствор цветных металлов, магния, алюминия и железа. Параллельное развитие процессов высокотемпературного гидролиза обеспечивает отделение от цветных металлов основной части алюминия и железа. В раствор переходит более 95% никеля и кобальта. Однако магний, который также переходит в раствор практически полностью остается в растворенном виде, что приводит к значительному расходу серной кислоты. Данное обстоятельство ограничивает область применения HPAL процесса переработкой низкомагнезиальных разновидностей окисленных никелевых руд [23, 29].

После очистки раствора выщелачивания от железа, алюминия и хрома, и нейтрализации его до pH~2,5 из него газообразным сероводородом выделяют смешанный никель-кобальтовый сульфид, являющийся товарной продукцией.

Осаждение сульфидов проводится в трех- или четырехсекционном автоклаве с механическим перемешиванием. Автоклавы работают при температуре 121°C и давлении 1034 кПа. Для удаления инертных газов и поддержания концентрации сероводорода выше 90% автоклав постоянно продувается. Отходящий газ поступает на передел очистки от примесей [54].

В настоящее время наиболее стабильно работающим предприятием, использующим этот процесс, является кубинский завод Моа, работающий на базе совместного предприятия 50:50 Metals Enterprise в компании Sherritt International с канадским рафинировочным заводом Fort Saskatchewan. Это совместное предприятие получает высокоценную продукцию – никелевые и кобальтовые порошки и брикеты. Завод Моа был введен в действие в 1959 году по технологии

американской компании Greerport, разработанной специально для переработки кубинских железистых лимонитов с содержанием магния <1% и до конца 90-х годов 20 века был единственным предприятием, работающим по технологии HPAL [54].

Опыт эксплуатации заводов, работающих по технологии сернокислотного автоклавного выщелачивания показывает, что основной статьей затрат на производство никеля является приобретение серной кислоты. Организация замкнутого технологического цикла с регенерацией реагентов из-за высокой температуры разложения сульфатов малопривлекательна с экономической точки зрения.

Для переработки бедных окисленных руд или небольших месторождений окисленных никелевых руд, для которых дорого строить завод автоклавного кислотного выщелачивания, стала популярной технология кучного выщелачивания.

Основным достоинством кучного выщелачивания (и варианта биокучного выщелачивания, которому помогает использование биоорганизмов) являются низкие капитальные затраты.

Процесс кучного выщелачивания включает в себя сооружение штабелей (куч) и ирригацию их кислотой, селективно растворяющей никель. Раствор медленно продвигается к основанию кучи, затем собирается и перерабатывается для производства металлического никеля. Несмотря на относительную простоту процесса, основным залогом его успеха является знание правильного протекания процесса и характеристик руды.

В настоящее время нет предприятий, которые в промышленном масштабе используют технологию кучного выщелачивания для получения никеля [48,72].

### **1.3 Новые схемы пиро- и гидрометаллургической переработки**

#### **1.3.1 Проект Koniambo**

К новым схемам переработки можно отнести схему проекта завода Koniambo.

Компания Falconbridge (теперь Xstrata), владеющая месторождением окисленной никелевой руды Koniambo в Новой Каледонии, построила ферроникелевый завод производительностью 60 тыс. тонн в год никеля в ферроникеле, со сроком службы проекта не менее 25 лет. Запасы магнезиальной или сапролитовой руды составляют 62,5 млн. т с содержанием 2,4% никеля [68,69].

Сырая руда измельчается (до -1 мм) в молотковой мельнице и сушится во взвешенном состоянии, после чего сухая руда из бункера для хранения поступает в систему Polcal (циклонная установка для прокалки), где производится прокалка руды в противоточном режиме при 1000°C во взвешенном состоянии. Топливом для взвешенной сушки и прокалки руды служит уголь, а

взвешенное состояние обеспечивается продуктами сгорания угля в камере сгорания (по технологии Polysius для цементной промышленности). Прокаленная руда восстанавливается в печи КС, в которой пылевидный уголь газифицируется при 930°C. Частично восстановленная руда в горячем состоянии поступает в двухэлектродную печь постоянного тока мощностью 80 МВт, где она плавится при 1600°C. Отходящие печные газы сжигаются и охлаждаются при разбавлении воздухом, после чего направляются в камеру сгорания установки прокаливания для выработки энергии. Полученный в печи постоянного тока черновой ферроникель рафинируется в ковшовой печи ASEA-SKF. Рафинированный ферроникель гранулируется и выпускается в виде дроби [68,70].

Основные преимущества этой технологии по сравнению с традиционным являются:

- высокий термический КПД;
- высокая производительность;
- отсутствие пыли, отсутствие передела окомкования;
- компактное конструктивное решение (малая площадь завода);
- низкие капзатраты;
- низкие операционные затраты.

К основным недостаткам следует отнести:

- сложную систему газоочистки;
- невозможность использования технологии в регионах с дефицитом электроэнергии.

Технологическая схема переработки представлена в приложении Г.

### 1.3.2 Гидрометаллургические проекты

Так как, ни один из реализованных в промышленности процессов гидрометаллургической переработки ОНР нельзя считать оптимальным. Представляет интерес разработка процесса, обеспечивающего высокие показатели извлечения цветных металлов и сопутствующих компонентов, при невысоких передельных и капитальных затратах. Одним из таких способов является азотнокислородное атмосферное выщелачивание.

Наиболее активный разработчик, компания Direct Nickel, в декабре 2013 года успешно завершил демонстрационные испытания в городе Уотерфорд (Западная Австралия) и на данный момент планирует строительство завода в Индонезии, с производительностью 10-20 тыс. тонн/год никеля [57].

Также существует проект Ravensthorpe, который включает в себя открытый рудник и гидрометаллургический завод по переработке как лимонитовой, так и сапролитовой руды для

производства смешанных гидроксидов. Руда поддается обогащению, в результате которого содержание никеля в сырье, поступающем на выщелачивание, поднимается до 2 % масс.

Гидрометаллургический процесс, используемый в проекте, представляет собой сочетание автоклавного (PAL) и атмосферного выщелачивания (AL) и носит название усовершенствованного автоклавного кислотного выщелачивания (EPAL). EPAL предполагает отдельную добычу, складирование и обогащение лимонитовой и сапролитовой руды. Лимонитовая руда перерабатывается способом PAL, а сапролитовая руда – AL, т.е. она добавляется для нейтрализации остаточной кислоты от процесса выщелачивания лимонитов с одновременным извлечением никеля из сапролитовой руды. Процесс разработан и запатентован, в частности, компанией BHP Billiton. Он делает возможным переработку двух типов руды в едином цикле [59,81].

Следует отметить, что переработка ОНР руд гидрометаллургическими методами в настоящей работе подробно рассматриваться не будет ввиду высокой стоимости оборудования, сложности процесса и необходимости работы с кислотами.

### 1.3.3 Прочие разработки

Одним из недостатков шахтной плавки является использования пирита, что приводит к значительным выбросам  $SO_2$  и увеличению объема бедного по Ni штейна. Использование сульфидизатора, не содержащего железа и более полно усевающего серу позволило бы повысить рентабельность и экологичность процесса. Таким сульфидизатором может стать гипс ( $CaSO_4$ ), предварительно восстановленный до сульфида кальция. Один из разделов настоящей работы посвящен обсуждению теоретической и практической возможности восстановления сульфата кальция и последующее использование сульфида кальция в качестве сульфидирующего агента в технологии переработки окисленных никелевых руд на штейн.

Использование прямой плавки окисленных никелевых руд (ОНР) на ферроникель в электропечах является энергоемким процессом. Ферроникель, получаемый при рудной электроплавке, для большинства руд либо беден по содержанию никеля и требует многостадийного рафинирования, либо богат, однако процесс в этом случае характеризуется низкими показателями извлечения никеля в ферроникель.

Предварительное восстановление ОНР позволяет отчасти исключить указанные технико-экономические сложности. Предварительный обжиг руды обеспечивает разрушение гидроксидов и удаление основной части влаги руды, приводя к снижению энергозатрат при плавке. Кроме того, восстановительный обжиг приводит к частичному восстановлению никеля для получения при последующей плавке черного ферроникеля с более высоким содержанием никеля и пониженным содержанием примесей. Таким образом, предварительное восстановление

ОНР приводит к снижению затрат на рафинирование, снижению энергозатрат при плавке и снижению потерь никеля со шлаками.

Предварительное восстановление ОНР может быть реализовано при использовании твердого или газообразного восстановителя.

Использование твердого восстановителя имеет ряд существенных недостатков: большой расход восстановителя, плохой контакт восстановителя и восстанавливаемого материала, неравномерное распределение восстановителя в шихте из-за разной плотности материалов, а, следовательно, и неравномерное восстановление окисленной никелевой руды. Указанные особенности требуют избыточного расхода твердого восстановителя. Результатом является чрезвычайно низкое парциальное давление кислорода в агрегате твердофазного восстановления. Низкое парциальное давление кислорода обеспечивает восстановление не только окисленного никеля, но и существенной доли окисленного железа руды. Плавка такого «перевосстановленного» огарка приводит к получению бедного по никелю ферроникеля.

При использовании газового восстановления возможно селективное восстановление никеля при малой степени восстановления железа. Селективное восстановление возможно в связи с возможностью контроля состава восстановительной газовой смеси. Кроме того, при реализации газового восстановления обеспечивается равномерность степени восстановления огарка, обеспечиваются условия для высокого уровня автоматизации процесса и экономии энергоресурсов. Обсуждению физико-химических особенностей газового восстановления окисленных никелевых руд посвящена значительная часть настоящей работы.

Технология переработки ОНР на ферроникель, как уже сообщалось, основывается на эксплуатации электропечей и сопряжена со значительным расходом электроэнергии. Однако в мире существует достаточное количество месторождений окисленных никелевых руд, где энергетических мощностей недостаточно для рудно-термической плавки.

Одним из возможных способов решения проблемы дефицита электроэнергии является переработка руд в печах барботажного типа: ПЖВ или ПВ (плавка в жидкой ванне или печь Ванюкова), аналоги в КНР - плавка с боковым дутьем, Noranda Process, QSL, Hismelt, Ausmelt, Isasmelt.

Использование печи ПЖВ, как агрегат для получения ферроникеля рассматривается в главе 3

#### **1.4 Выводы по первой главе**

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 частным, необобщённым изучением исследователями физико-химических особенностей ключевых процессов пирометаллургических схем переработки ОНР.

Так, например, трудности переработки ОНР в агрегатах барботажного типа обуславливают низкий интерес исследователей к процессам, протекающим с участием окисленного никельсодержащего материала в условиях барботажной плавки. Соответственно, не сформулированы физико-химические условия, которые должны быть реализованы в таких агрегатах для эффективного извлечения никеля перерабатываемого сырья в самостоятельную фазу.

В литературе обнаружен крайне ограниченный объем опубликованных результатов исследований влияния парциального давления кислорода в газовой фазе и собственно и состава газовой фазы на показатели и селективность восстановления металлов ОНР.

При реализации восстановительно-сульфидирующей плавки ОНР на штейн реализуется либо схема сульфидирования восстановленной руды серой, либо используется пирит (гипс в настоящее время не используется). Однако исследователи не рассматривают возможность вовлечения в производство новых синтетических высокоактивных сульфидизаторов.

Таким образом задачами настоящей работы являются:

1. Рассмотреть особенности процессов, протекающих при переработке ОНР в агрегатах барботажного типа с получением ферроникеля. Изучить закономерности, протекающие при переработке сырой руды и восстановленного огарка. Уточнить причины различия реакционной активности твердых углеродсодержащих восстановителей при реализации твердофазного восстановительного обжига.

2. Исследовать физико-химические закономерности процессов, протекающие при газофазном восстановительном обжиге окисленных никелевых руд с последующей электроплавкой восстановленного огарка на богатый никелем ферроникель. Рассмотреть влияние парциального давления кислорода и состава газовой фазы на показатели и селективность восстановления металлов ОНР.

3. Изучить возможность и эффективность применения сульфида кальция в качестве сульфидизатора при реализации восстановительно-сульфидирующей плавки ОНР на штейн.

## ГЛАВА 2 ОБЪЕКТЫ И ОСНОВНЫЕ МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЙ

### 2.1 Объекты исследований

#### 2.1.1 Руды

Для исследования использовались руды Серовского и Буруктальского месторождений, относящиеся к магнезиальному и природно-смешенному типу руд соответственно. Исследования проводились в разный период времени, поэтому составы природно-смешенной руды Буруктальского месторождения, используемой при выполнении исследований глав 3 и 4 несколько, различаются. Также несколько различаются составы руды Серовского месторождения, используемой при выполнении исследований глав 4 и 5. Содержание основных компонентов в окисленных рудах, используемых при выполнении термодинамических оценок и лабораторных исследований, представлены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 - Содержание основных компонентов в ОНР, использованных при выполнении настоящей работы

Руда	Содержание, % масс									
	Fe <sub>общ</sub>	Ni	Co	S	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ППП
Буруктальская 1 (глава 3)	25,4	0,9	0,090	н/а	0,73	30,8	5,7	10,9	0,95	15,05
Буруктальская 2 (глава 4)	23,7	0,9	0,090	0,09	0,86	31,5	5,9	11,3	1,00	14,3
Серовская 1 (глава 4)	8,5	1,3	0,020	0,20	1,30	44,9	4,3	23,6	0,60	15,3
Серовская 2 (глава 5)	8,6	1,1	0,016	н/а	1,41	42,4	5,4	24,2	н/а	н/а

Руда каждого типа была предварительно измельчена в щековой дробилке. Крупность частиц составила – 1-2 мм.

#### Руда Буруктальского месторождения

Руды Буруктальского месторождения могут относиться к трем основным типам окисленных никелевых руд: железистым, природно-смешанным и магнезиальным. Руду, использованную в настоящей работе, можно отнести к природно-смешанному типу, так как она характеризуется высоким содержанием железа и магния.

Выбор объекта исследований обусловлен значительными трудностями пирометаллургической переработки такого типа руд. Действительно, содержание никеля в таких рудах не превышает 1% масс, а содержание железа превышает 20% масс. Переработка бедной никелем руды на ферроникель по классической схеме обжиг – плавка в электропечах приводит к

получению бедного никелем (содержание никеля 5-15% масс.) ферроникеля. Кроме того, природно-смешанная руда характеризуется низкой температурой размягчения и плавления, в отличие от магнезиальной или гарниеритовой руды, характеризующихся высоким содержанием окиси магнезия. Легкоплавкость высокожелезистых ОНР ограничивает температуру, а, следовательно, и скорость твердофазного восстановительного обжига руды. Температура промышленного восстановительного обжига природно-смешанных и железистых руд ограничена, как правило, 1000°C [24].

Зависимость типа руды Буруктаьского месторождения (железистая, природно-смешанная, магнезиальная) от ее минералогического состава проиллюстрирована данными таблицы 2.2. Содержание Ni в указанных минералах представлено в таблице 2.3.

Таблица 2.2 - Минералогический состав проб руд Буруктаьского месторождения, % масс.

Минералы	Железистая руда	Магнезиальная руда	Природно-смешанная руда
Гидроокислы Fe, в т.ч.: Лимонит	45	12	22
Магнетит	7	8	10
Хромшпинелид, в т.ч.: Хромиты	1	2	2
Асболан	0,5	2	2
Кварц	14	10	18
Серпентин	12	35	20
Смектит, в т.ч.: Нонтронит, Монтмориллонит	12	25	18
Галлуазит	8	6	8
Прочие, в т.ч.: Хлорит, Амфибол, Кальцит, Церианит, Барит, Рутил	<0,5	<0,1	<0,1

Таблица 2.3 - Содержание NiO в основных минералах ОНР

Минералы	Содержание NiO в минерале, % масс.		
	Железистая	Магнезиальная	Природно-смешанная
Гидроокислы железа (Гетит, Лимонит)	0,8	0,3	0,3
Магнетит	0,3	0,1	0,1-0,9
Асболан	11-22	10-20	11
Смектиты, ср. содержание (Нонтронит, Монтмориллонит)	2,6	2,3	3,6
Серпентин	0,7	0,2	0,8
Галлуазит	0,2	0,2	0,2

Следует отметить, что окисленные никелевые руды очень неоднородны, отличия возможны даже в пределах одного типа руд одного месторождения.

Основными минералами исследуемой окисленной никелевой руды являются хлорит (гидрохлорит) и нонтронит. В меньших объемах присутствуют гидроксиды железа, хромиты двух типов; в подчиненных объемах - ильменит, серпентин, магнетит, галлуазит, асболан, кварц. Состав основных минералов, используемых образцов руды Буруктальского месторождения представлен в таблице 2.4.

Таблица 2.4 – Состав основных минералов образцов руды Буруктальского месторождения, используемых при выполнении исследований настоящей работы

Минерал	Содержание, % масс.											
	Na/ Na <sub>2</sub> O	Mg/ MgO	Al/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Si/ SiO <sub>2</sub>	Ca/ CaO	Ti/ TiO <sub>2</sub>	Cr/ Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mn/ MnO	Fe/ Fe <sub>x</sub> O <sub>y</sub>	Co/ CoO	Ni/ NiO	вода
хлорит	0,1 0,1	17,8 29,5	7,7 14,6	15,6 33,4	0,2 0,3	-	0,1 0,1	-	4,7 6,7	-	0,3 0,4	12
гидрохлорит	-	12,5 20,7	6,3 11,9	14,3 30,6	0,1 0,1	0,2 0,3	0,1 0,1	0,1 0,1	9,5 13,6	0,2 0,3	5,7 7,3	12
нонтронит	0,8 1,1	1,1 1,8	4,4 8,3	21,4 45,8	0,9 1,3	-	0,9 1,3	-	15,1 21,6	-	1,1 1,4	19
гидроксиды же леза	-	0,3 0,5	0,4 0,8	2,7 5,8	0,2 0,3	0,1 0,2	0,1 0,1	0,5 0,6	49,5 74,0	0,2 0,3	1,3 1,7	15
хромиты 1	-	0,3 0,5	0,1 0,2	0,2 0,4	-	0,7 1,2	9,4 13,8	0,5 0,6	63,5 81,7	0,4 0,5	0,7 0,9	-
хромиты 2	-	2,0 3,30	6,6 12,50	0,1 0,20	-	-	36,2 53,20	1,1 1,40	22,4 28,80	0,2 0,30	-	-
серпентин	-	22,1 36,7	0,4 0,8	19,6 42,0	-	-	0,1 0,1	-	3,0 4,3	-	0,6 0,8	14
магнетит	-	0,4 1,3	0,1 0,2	0,2 0,4	-	0,1 0,2	0,8 1,2	0,4 0,5	66,9 92,4	0,4 0,5	0,7 0,9	-
галлуазит	0,3 0,5	0,5 0,8	16,7 31,6	20,2 43,3	0,1 0,1	0,4 0,7	-	-	2,5 3,6	-	0,2 0,3	15
асболан	0,5 0,7	1,5 2,5	1,5 2,8	0,8 1,7	1,2 1,7	-	-	24,8 32,0	3,2 4,6	12,3 15,6	10,4 13,2	15
нонтронит выветрелый	0,4 0,5	0,5 0,8	3,3 6,2	9,0 19,3	0,4 0,6	-	0,6 0,9	-	28,6 40,9	0,2 0,3	1,3 1,7	14

Основными никельсодержащими минералами исследуемой руды являются гидрохлориты, а также хлориты и нонтрониты. Значительно меньшая доля никеля руды входит в состав гидроксидов железа (гетита и лимонита) и хромитов двух типов. Наименьшая доля никеля входит в состав ильменита, серпентина, магнетита, галлуазита, асболана, кварца.

### Руда Серовского месторождения

Для проведения лабораторных исследований использовали пробу руды Серовского месторождения, поставленную ОАО «Уфалейникель». Руда Серовского месторождения относится к магнезиальным рудам, которые перерабатываются только по пирометаллургической технологии. Низкая эффективность переработки такого типа руд методами гидрометаллургии обусловлено высоким содержанием магния в руде, что приводит к повышенному расходу реагентов и низкой рентабельности производства.

Содержание основных компонентов в использованных в работе образцах руды представлено в таблице 2.1.

Данной руде, как и другим окисленным никелевым рудам, свойственно мелкое взаимное прораствание одних минералов в другие, наличие тонких слоистых структур и смесей, из-за чего возможна лишь грубая оценка объемного содержания минералов в различных фракциях. Результаты такой оценки представлены в таблице 2.6, а в таблице 2.5. перечислены основные рудообразующие минералы.

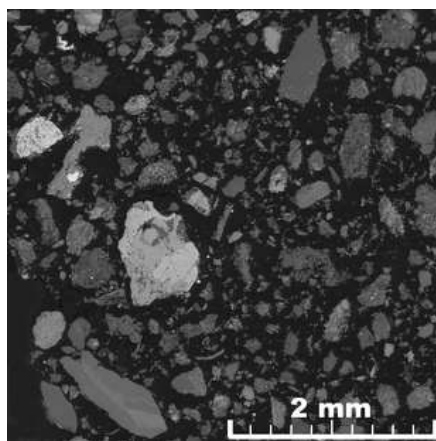
Таблица 2.5 - Основные и второстепенные минералы руды

	Никельсодержащие	Не содержащие никеля
Основные минералы	гриналит, клинохлор, монтмориллонит (1)	кварц, серпентин (1), монтмориллонит (2)
Второстепенные минералы	селадонит, серпентин (2)	монтмориллонит (3), гидрогетит, амфибол, хромшпинелиды, магнетит
Сопутствующие минералы	никелевые силикаты, сульфиды железа и никеля, никелистый клинохлор (нимит)	магнезиальный клинохлор, пирофанит, гидрогетит с Mn, кальцит (CaCO <sub>3</sub> )

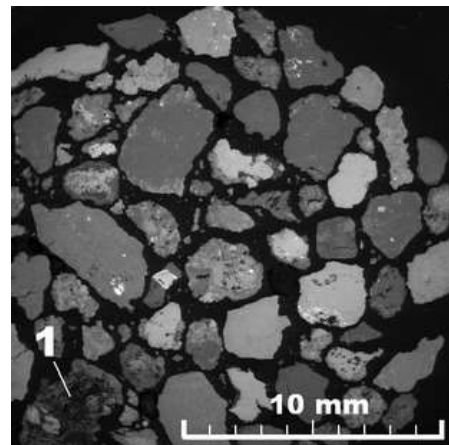
Большинство частиц рудной массы - это плотные образования, неоднородные по строению. Минералы, имеющие пористую структуру, относительно редки, и при этом практически не содержат никеля. Этими минералами являются, прежде всего, кварц, а также разновидность монтмориллонита с малой концентрацией никеля. На рисунке 2.1 приведен общий вид пробы каждой фракции (изображения получены методом растровой электронной микроскопии), что иллюстрирует малую долю пористых частиц от общего объема частиц проб.

Таблица 2.6 - Объемное содержание минералов в пробах фракций окисленной никелевой руды Серовского месторождения, % об.

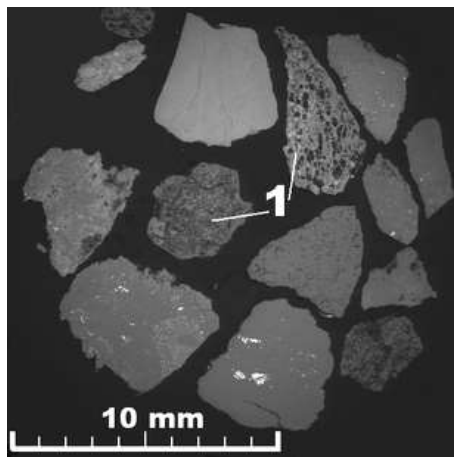
	Минерал	Обознач. на рисунках	Фракция, мм			
			- 1	- 5 + 1	- 10 + 5	+ 10
Основные Ni-содерж.	гриналит	grn	12 - 16	32 - 26	~ 6	21 - 26
	клинохлор	chl	4 - 7	11 - 13	19 - 25	н/обн.
	монтмориллонит (1)	mont 1	21 - 26	~ 4	~ 6	~ 3
Основные, не содерж. Ni	монтмориллонит (2)	mont 2	19 - 23	6 - 7	10 - 25	45 - 50
	кварц	q	10 - 13	~ 10	21 - 25	~ 12
	серпентин (1)	serp 1	~ 2	15 - 18	8 - 9	~ 5
Второстепен. Ni-содерж.	серпентин (2)	serp 2	~ 4	~ 2	~ 5	н/обн.
	селадонит	seld	~ 1	~ 1	н/обн.	н/обн.
Второстепен. не содерж. Ni	монтмориллонит (3)	mont 3	~ 3	~ 4	н/обн.	н/обн.
	гидрогетит	ht	~ 3	6 - 8	н/обн.	~ 2
	амфибол	amf	~ 1	н/обн.	~ 6	~ 2
	хромшпинелиды	cr-sp	~ 6	~ 2	~ 2	~ 2
	магнетит	mt				
Сопутствующие	кальцит, сульфиды, никелевые силикаты	сульфиды: sulf	< 3	< 3	< 3	< 3
	пирофанит, нимит					



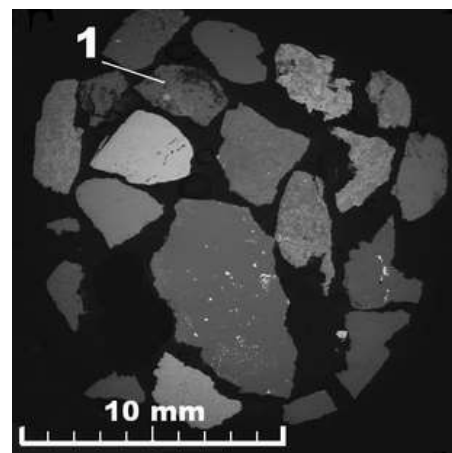
а



б



в



г

1 – пористые частицы (кварц либо монтмориллонит)

Рисунок 2.1 - Общий вид проб фракций ОНР Серовского месторождения: а: «- 1 мм»; б: «- 5 + 1 мм»; в: «-10 + 5 мм»; г: «+ 10 мм»

Некоторые фрагменты руды, составленные из большого количества разных минералов, имеют множество трещин, что иллюстрировано рисунком 2.2 (изображение получено методом растровой электронной микроскопии). По сравнению с другими частицами проб, такие фрагменты еще можно назвать пористыми. Средний состав таких частиц определить невозможно из-за значительной вариативности минералов, которыми представлены такие частицы.

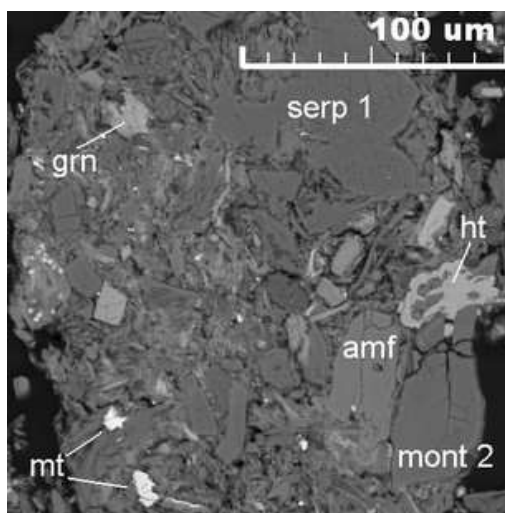


Рисунок 2.2 - Фрагмент руды Серовского месторождения, состоящий из разных минералов

Таким образом, исследуемые руды представлены разнородным и сильно различающимися по составу минералами. Кроме того, никельсодержащие минералы представлены в довольно большом разнообразии, а содержание в них никеля и железа варьируется в широком диапазоне.

### 2.1.2 Огарки

В работе обсуждаются два вида восстановленных огарков: полученных газовым восстановлением ОНР и углеродным восстановлением<sup>2</sup> [40,73,74].

#### *Огарки, полученные при восстановлении ОНР твердым восстановителем*

Рассмотрим огарки твердофазного обжига ОНР (восстановление руды древесным углем при температуре 1000°C).

Крупность восстановленных металлических частиц огарка варьируется в диапазоне от десятых долей микрона до сотен микрон. Формирующаяся при восстановлении разных минералов ОНР металлическая фаза резко неоднородна, содержание Fe в ней, например, может варьироваться от 50 до 97 % масс. Указанные особенности строения огарков обусловлены тем, что минералы руды восстанавливаются в разной степени. Наиболее полно и быстро

<sup>2</sup> В настоящем разделе приводится лишь общее описание строения огарков, полученных при восстановлении ОНР газообразными или твердыми восстановителями. Подробное описание выбора условий восстановления и достигнутые результаты обжига отражено в соответствующих разделах настоящей работы.

восстанавливаются нонтрониты  $((\text{Na}, \text{Ca})_{0,3-0,5}(\text{Fe}^{3+}, \text{Al}, \text{Mg})_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n(\text{H}_2\text{O}))$ , в которых содержится около 50 % отн. никеля ОНР, а также хлориты  $(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+})_6[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_8$  и гидроокислы (гетит  $\text{FeO}(\text{OH})$  или лимонит  $\text{FeO}(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) в них содержание никеля достигает 25% отн. Менее полно восстанавливаются ильмениты и хромиты. Практически не восстанавливаются галлуазит  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  и серпентин  $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  (содержание Ni варьируется от 7 до 13 % отн.).

Изображение характерной структуры восстановленного огарка (получено методом растровой электронной микроскопии) представлено на рисунке 2.3.

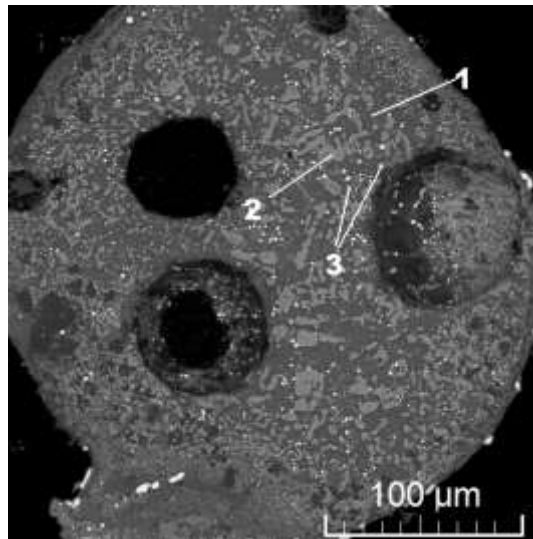


Рисунок 2.3 - Изображение микроструктуры огарка, восстановленного древесным углем при температуре 1000°C

#### ***Огарки, полученные при восстановлении ОНР газообразными восстановителями***

На рисунке 2.4 представлена фотография огарка, полученного при газовом восстановлении ОНР (температура 1000°C, 3 часа,  $p_{\text{O}_2}$  газовой смеси  $\text{H}_2\text{-CO-CO}_2$   $1,9 \cdot 10^{-17}$  атм). Для примера в таблицах 2.7 и 2.8 приведен развернутый состав восстановленного огарка и получаемого из него после плавки никельсодержащего металла, состав которого определен с помощью методов аналитической химии.



Рисунок 2.4 - Фотография огарка, полученного при газовом восстановлении ОНР

Таблица 2.7 - Содержание основных компонентов в огарке

Парциальное давление O <sub>2</sub> , атм	Содержание, % масс							
	Fe	Ni	Co	SiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1,9·10 <sup>-17</sup>	15,3	0,024	0,089	35,6	20,8	10,9	8,9	1,2

Таблица 2.8 - Содержание основных компонентов в металлической фазе

Парциальное давление O <sub>2</sub> , атм	Содержание, % масс.			
	Fe	Ni	Co	Cr
1,9·10 <sup>-17</sup>	86,1	12,1	1,2	0,14

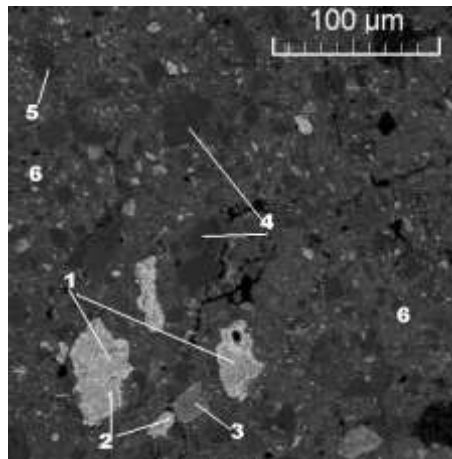


Рисунок 2.5 - Характерное изображение микроструктуры огарка, полученного при газовом восстановлении ОНР

1 – вюстит; 2 – металлическая фаза; 3 – хромиты; 4 – «серпентин»;  
5 – кварц; 6 – спечённая дисперсная масса

На рисунке 2.5 представлено строение характерного образца огарка (изображение получено методом растровой электронной микроскопии). Строение огарков исследовалось с использованием растрового электронного микроскопа, оборудованного системой микроанализа.

Размер выделившейся при восстановлении руды металлической фазы, как видно на рисунке 2.5, не превышает 10 мкм. Отделение столь дисперсной фазы методами обогащения практически невозможно (тем более что частицы выделившегося металла находятся в сростках с оксидной фазой). Определение состава восстановившейся металлической фазы и степени восстановления ОНР приборными методами, возможно лишь на качественном уровне.

Таким образом, степень восстановления металлов руды не может быть оценена при исследовании огарков т.к. имеющиеся методы исследования вещества не позволяют определить усредненный по образцу состав и массу металлической фазы огарков вследствие их вариативности. Для усреднения состава и оценки массы, образующейся при обжиге

металлической фазы необходимо использовать дополнительные методики разделения и определения среднего состава металлической и оксидной фаз огарков.

## 2.2 Основные методики исследований Технология переработки ОНР в барботажных агрегатах

### Плавка исходной руды и предварительно восстановленного огарка на ферроникель

Для выполнения исследований наработана проба восстановленного огарка руды Буруктальского месторождения массой 5 кг. Огарок получен в печи камерного типа при 4-х часовой выдержке и температуре 1000°C. Содержание древесного угля в шихте составило 7% масс. Степень восстановления железа огарка (около 60% отн.) определена качественно<sup>3</sup>.

Полученный восстановленный огарок или исходная руда переработаны на ферроникель в условиях, моделирующих плавку в жидкой ванне.

Особенностью плавки в жидкой ванне является подача твердой шихты в барботируемый газом или смесью газов жидкий шлак расплава.

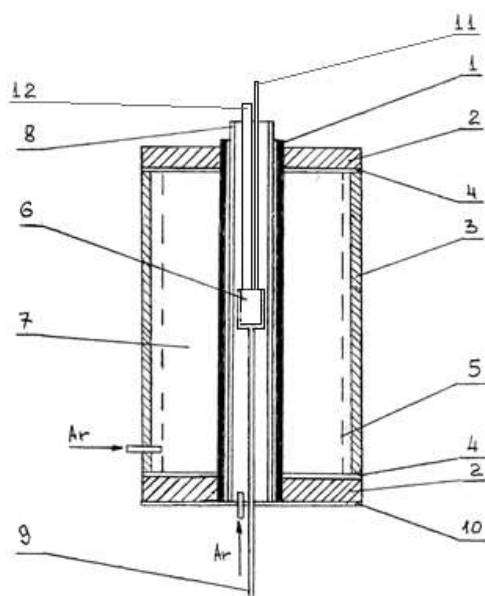


Рисунок 2.6 - Схема экспериментальной установки, используемой для проведения лабораторных исследований настоящей работы

1 – графитовая труба – нагреватель; 2 – медные водоохлаждаемые токоподводы; 3 – водоохлаждаемый кожух; 4 – электроизоляторы; 5 – тепловой экран; 6 – тигель с расплавом; 7 – теплоизолятор; 8 – керамический ( $Al_2O_3$ ) реактор; 9 – чехол с термопарой (термопара системы автоматического управления температурного режима печи); 10 – нижний кожух, 11 - трубка подачи дутья в расплав; 12 - корундовая трубка (использовалась для загрузки огарка)

<sup>3</sup> Выбор условий проведения твердофазного восстановительного обжига обсуждается в главе 3 “Технология переработки ОНР в агрегатах барботажного типа (на примере ПЖВ)” настоящей работы

Процесс плавки в жидкой ванне моделировался в печи Таммана – рисунок 2.6. Для барботажа расплава использовался кислород (плавка огарка), азот или отдельная подача природного газа и кислорода (плавка невосстановленной руды).

В разогретую до температуры 1500-1600°C печь вводился корундовый тигель объемом 70 мл с измельченным шлаком, состав которого близок составу шлака, образующегося при ливационной плавке восстановленного никелевого огарка.

### ***Плавка восстановленного огарка***

После расплавления шлака в тигель непрерывно подавалась навеска предварительно восстановленного огарка в течение определенного периода времени. Одновременно с подачей восстановленного огарка, расплав барботировался кислородом марки ХЧ (расход  $O_2$  0,35 л/мин). Так как масса навески огарка и расход кислорода выдерживались постоянными, время (7,5-15 минут) загрузки определяло соотношение шихта: кислород, то есть глубину окисления огарка. По завершении загрузки и барботажа расплава газовой смесью производилась выдержка расплава в печи в течение 10 минут, затем тигель извлекался и охлаждался на воздухе. Образовавшиеся фазы шлака и металла были разделены, после чего направлялись на исследования химического состава методами аналитической химии.

Масса синтезируемого шлака и восстановленного огарка определялась размерами тигля объемом 70 мл, а также необходимостью получения более 0,5 грамм ферроникеля, необходимых для дальнейшего исследования его состава. Температура выполнения исследований выбиралась выше температуры ликвидус шлака и металла, но была несколько ниже расчетных температур реального процесса для минимизации вероятности растворения стенок корундового тигля, искажения состава шлака и протечек расплава.

Условия проведения моделируемого процесса - плавка в жидкой ванне при использовании восстановленного огарка.

- температура процесса 1500°C;
- расход  $O_2$  0,35л/мин;
- масса синтезированного шлака – 74 гр;
- масса восстановленного огарка – 55 гр;
- время барботажа  $O_2$  и загрузки восстановленного огарка 7,5; 9; 10,5 и 12 мин.

### ***Плавка невосстановленной руды***

При плавке невосстановленной руды в разогретую печь с расплавленным синтезированным шлаком подавалась шихта (руда + древесный уголь). Одновременно с подачей шихты расплав барботировался кислород-метановой газовой смесью (расход  $O_2$  0,5 л/мин,  $CH_4$

0,156 л/мин) или азотом (расход  $N_2$  1,25 л/мин). Время загрузки шихты и барботажа расплава составляло (7,5-14 минут и 4 минуты соответственно). Дальнейшие действия аналогичны описанным ранее.

Условия проведения моделируемого процесса - плавка в жидкой ванне при использовании сырой и прокаленной руды:

- температура процесса 1500°C;
- расход газовой смеси  $O_2$  0,5 л/мин,  $CH_4$  0,156 л/мин или  $N_2$  1,25 л/мин;
- масса синтезированного шлака – 74 гр;
- масса восстановленного огарка – 55 гр.

Расходы газов, используемые в лабораторном эксперименте, позволяют осуществлять активное перемешивание расплава. Массы используемого шлака и огарка обусловлены размером тигля ( $V = 50$  мл,  $\varnothing=50$  мм), а также необходимостью получать ферроникель массой более 0,5 грамм для исследования его методами аналитической химии.

### **Исследование углеродсодержащих восстановителей**

#### ***Исследование углеродсодержащих восстановителей термогравиметрическим методом (ТГА)***

Для исследования использовался термоанализатор SETSYS evolution TG-DSC/DTA 1750 (Setaram, Франция). Для исследования были выбраны 5 образцов твердых восстановителей: уголь ЛПМ, бурый уголь, уголь Бачастского месторождения, кокс, древесный уголь, антрацит. Отобранные образцы относятся к различным типам, обладающих разными физическими и физико-химическими свойствами, о чем говорилось ранее. Все образцы были измельчены до одинаковой крупности 600 мкм.

Эксперимент по исследованиям углеродсодержащих материалов условно можно разделить на два этапа.

Первый этап - это высокотемпературный обжиг в инертном газе, с температурной выдержкой и последующем охлаждением. Обжиг в инертном газе позволяет определить долю летучих компонентов, а также долю влаги, содержащихся в углерод содержащем материале.

Условия проведения экспериментов

1) Масса образцов составляла 20–55 мг; в качестве держателей образцов выступали цилиндрические корундовые тигли объемом 80 мкл.

2) Нагрев печи с экспериментальными образцами осуществлялся от комнатной температуры до 1000°C со скоростью 20 град/мин с выдержкой при конечной температуре в течение 1 часа, после чего печь охлаждалась со скоростью 20 град/мин.

3) При проведении экспериментов по определению летучести образцов в течение эксперимента в камере печи поддерживалась динамическая инертная атмосфера. В качестве газ-носителя использовался предварительно очищенный от кислорода и влаги азот марки ВЧ.; расход газа контролировался в течение всего эксперимента и составлял 40 мл/мин.

Для уменьшения остаточного содержания кислорода при проведении экспериментов в атмосфере инертного газа камера печи вакуумировалась до величины остаточного давления  $10^{-2}$  атм., после чего заполнялась инертным газом до величины атмосферного давления.

По окончании первого этапа образцы из печи не извлекались, а сразу подвергались окислительному обжигу, т.е. второму этапу эксперимента.

На втором этапе эксперимента производился высокотемпературный окислительный обжиг с последующей температурной выдержкой и охлаждением. Вторая половина эксперимента позволила определить долю углерода, а также зольность материала, т.е. содержание негорючего остатка, который состоит из минеральных примесей.

Температурная программа представлена на рисунке 2.7.

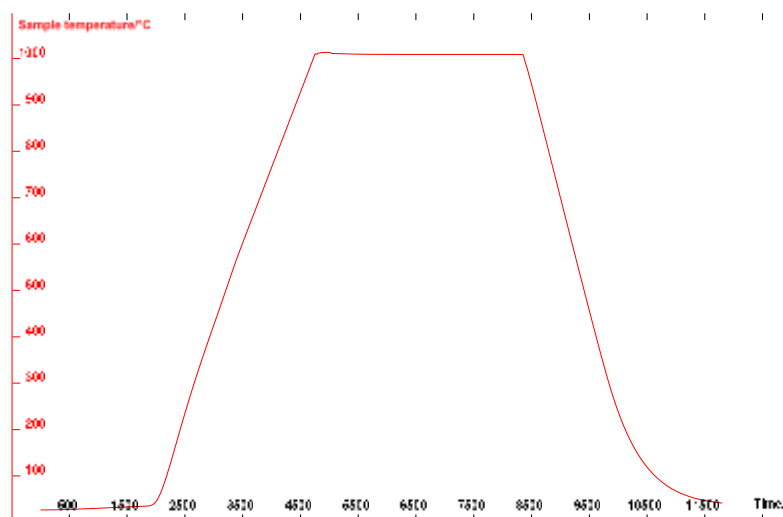


Рисунок 2.7 - температурная программа исследования углеродистых восстановителей

#### Условия проведения экспериментов

1) Образцами служили материалы, полученные после первого этапа – обжига в инертной атмосфере.

2) Условия нагрева, температурной выдержки и последующего охлаждения в окислительной атмосфере аналогичны экспериментам 1-го этапа.

3) При проведении экспериментов на определение зольности образцов твердых восстановителей в течение эксперимента в камеру печи подавалась кислородно-азотная смесь (33 % об.  $O_2$ ). Расход потока смеси газов контролировался и составлял 24 мл/мин  $N_2$  и 16 мл/мин  $O_2$ .

Следующий этап работы был посвящен исследованию скоростей окисления углерода в восстановителях при постоянной температурной выдержке.

Температурная программа представлена на рисунке 2.8.

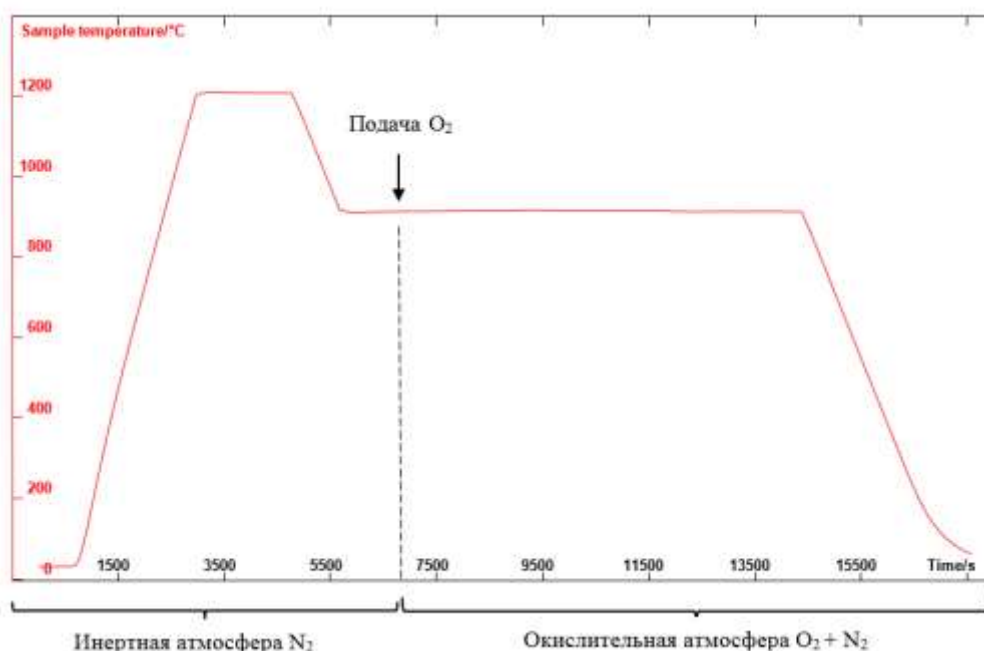


Рисунок 2.8 - Температурная программа исследования углеродсодержащих материалов

Проведение экспериментов начинается с кратковременной выдержки при комнатной температуре, для того, чтобы получить “площадку” на ТГА кривой. После чего производится высокотемпературный нагрев до 1200°C в инертной среде для удаления всех летучих, также, как и при комнатной температуре производится температурная выдержка. Затем температуру в печи опускают до принятой ранее, после незначительной выдержки при заданной температуре в реактор печи подается кислород. Окисление ТГИ производилось при температурах 500, 600, 700, 900 и 1100 °C. По завершении температурной выдержки материал охлаждался вместе с печью.

### ***Исследование газовой составляющей восстановителей***

При исследовании газовой выделения различных видов восстановителей, каждый из них был предварительно измельчен в дробилке до крупности фракции +0,5 – 1 мм.

Исследование проводилось на герметичном горизонтальном реакторе, находящемся внутри электрической печи СУОЛ-044. В разогретый до рабочей температуры (1100±5°C) кварцевый реактор помещалась навеска исследуемого восстановителя массой 1,0 грамм. В качестве газа-носителя применялся аргон, подаваемый со скоростью 0,1 л/мин. Время нахождения в печи восстановителя 20 минут. Состав образующегося при пиролизе газа измерялся по ходу экспериментов на масс-спектрометре ЭМГ-21.

Электropечь представляет собой прямоугольный корпус, выполненный из тонколистовой стали, в котором размещены камеры нагрева и блок управления. Камера нагрева состоит из нагревателя, защитной трубы и двух керамических фланцев. Нагреватель выполнен в виде керамической трубы, на которой высокоглиноземистой обмазкой закреплена проволока из сплава сопротивления. Внутренняя поверхность трубы нагревателя образует рабочее пространство электропечи. Блок управления служит для автоматического поддержания заданной температуры с точностью  $\pm 2^\circ\text{C}$ . Для уменьшения тепловых потерь через торцевые отверстия рабочей камеры, они закрываются керамической пробкой. Характеристики печи: длина 400мм, диаметр реактора 40мм, мощность 3,4 кВт, максимальная температура  $1250^\circ\text{C}$ <sup>4</sup>.

Общая схема установки для проведения эксперимента приведена на рисунке 2.9.

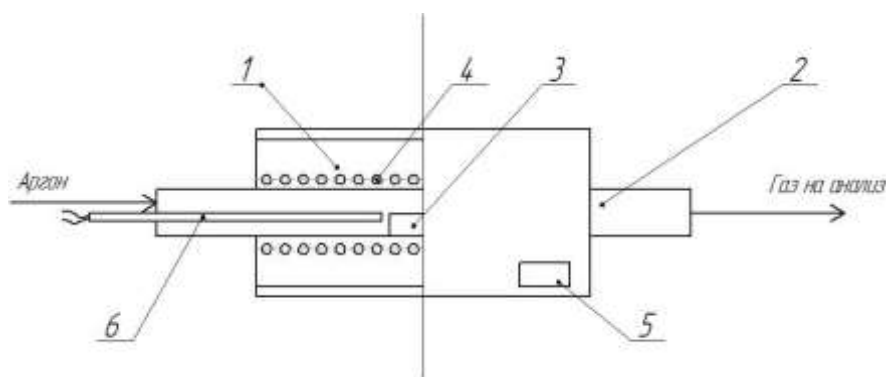


Рисунок 2.9 - Схема установки. 1 – печь; 2 – реактор; 3 – лодочка; 4 – нагревательный элемент; 5 – терморегулятор; 6 – термопара

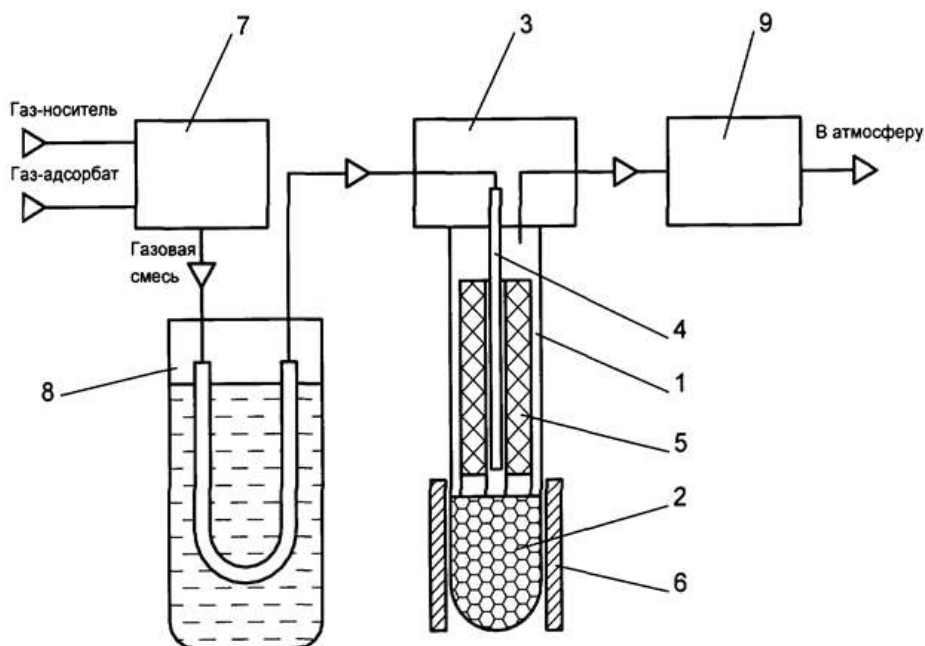


Рисунок 2.10 – Технологическая схема прибора

<sup>4</sup> Технологическая инструкция по эксплуатации горизонтальной печи СУОЛ-044, ООО “Институт Гипроникель”, СПб, 2011

### ***Исследование удельной поверхности прокаленных углеродсодержащих восстановителей***

Для определения удельной поверхности исследуемых восстановителей использовался анализатор удельной поверхности сорбтометр (Катакон).

Схема работы сорбтометра представлена на рисунке 2.10.

Исследуемый образец 2 помещают в объем 1, заполняют свободную часть последнего вставкой 5 из материала с малой общей поверхностью и низкой теплопроводностью. Перед исследованием удельной поверхности над образцом проводят термотренировку для удаления газов из пор образцов. После чего объем 1 продувают стационарным потоком газовой смеси, состоящей из газа-адсорбата и газа-носителя. В качестве газа-носителя используют гелий, а в качестве газа-адсорбата - газ с температурой кипения выше или равной температуре кипения жидкого азота (азот, аргон, криптон и др.). Газовую смесь готовят с помощью блока подготовки газовой смеси 7 смешиванием дозированных количеств газа-носителя и газа-адсорбата. Полученную смесь газов пропускают через охлаждаемую азотную ловушку 8 для очистки газовой смеси от нежелательных примесей. Далее газовую смесь постоянного состава подают в объем 1 с испытуемым материалом через трубку 4, которую фиксируют с помощью узла крепления 3 в таком положении, чтобы ее нижний конец находился над поверхностью испытуемого материала. Объем 1 с испытуемым материалом 2 помещают в жидкий азот. При охлаждении молекулы газа-адсорбата поглощаются испытуемым материалом, что приводит к снижению концентрации газа-адсорбата в потоке газовой смеси. Поглощение происходит вплоть до установления динамического равновесия между газовой и адсорбционной фазами, после чего нагревают объем 1 с помощью нагревателя 6 и производят измерения. Изменения концентрации газа-адсорбата в газовой смеси регистрируют с помощью датчика 9. Площадь десорбционного пика, регистрируемого датчиком 9, пропорциональна общему количеству десорбированного газа. По результатам измерения площади десорбционного пика вычисляют удельную поверхность испытуемого образца.

### ***Исследование восстановления никелевого огарка летучими компонентами твердых горючих ископаемых***

Исследование восстановления никелевого огарка выделяющимися летучими компонентами при различных температурах проводилось в лабораторной вертикальной трубчатой электропечи ЭТПМ 0,8/1600 ВП.

Для исследования восстановления никелевого огарка летучими компонентами на дно цилиндрического высокого тигля насыпался восстановитель затем тонкий слой кварцита, а поверх этого слой огарка. Тигель загружался в печь при установленной температуре в токе инертного газа (аргона).

Условия проведения экспериментов:

- Рабочая температура процесса - 1100°C и 900°C;
- Время проведения процесса – 120 мин;
- Масса навески NiO – 3 гр;
- Крупность материала – 0,25 – 1 мм;
- В качестве газа-носителя применялся аргон марки ХЧ.

Схема установки для проведения эксперимента приведена на рисунке 2.11.

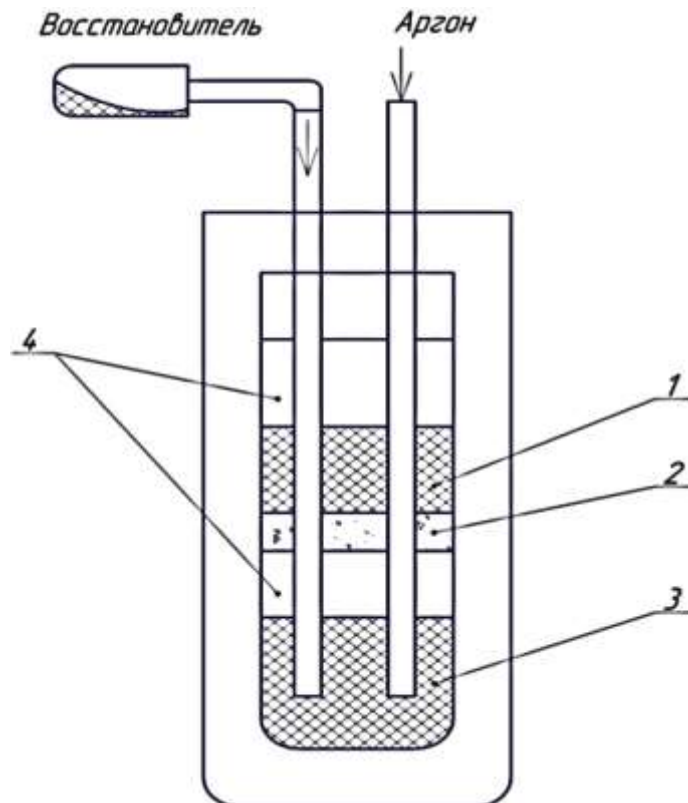


Рисунок 2.11 - Схема установки для восстановления никелевого огарка летучими компонентами. 1 – никелевый огарок; 2 – кварцит; 3 – восстановитель; 4 – стекловата

В период обжига восстановитель подгружался в течение всего эксперимента равными порциями через одинаковые промежутки времени.

### ***Исследование восстановления никелевого огарка углеродистым остатком***

Исследование восстановления никелевого огарка углеродистым остатком проводилось также в лабораторной вертикальной трубчатой электропечи ЭТПМ 0,8/1600 ВП.

Для исследования восстановления никелевого огарка углеродистым остатком уголь в нейтральной атмосфере обжигается до полного выхода летучих компонентов, после чего производилось охлаждение и приготовление шихты из никелевого огарка и обезгаженного восстановителя. Приготовленная шихта засыпалась в тигель и помещалась предварительно разогретую печь. Для создания инертной атмосферы в тигель подавался Ar.

Условия проведения экспериментов:

- рабочая температура процесса - 1100°C и 900°C;
- время проведения процесса – 120 мин;
- масса навески NiO – 10г;
- крупность материала – 0,25 – 1мм;
- в качестве газа-носителя применялся аргон.

Схема установки для проведения экспериментов по восстановлению никелевого огарка углеродистым остатком приведена на рисунке 2.12.

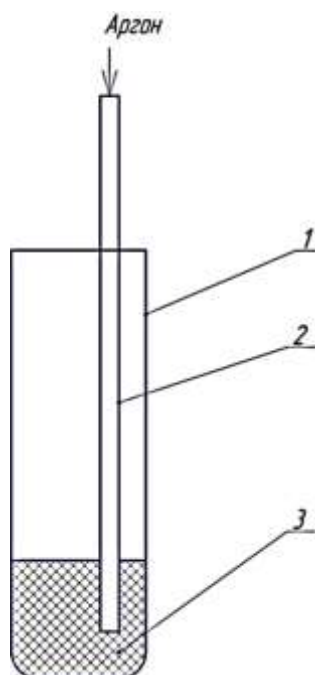


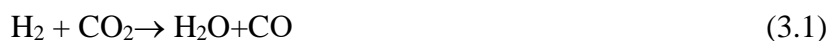
Рисунок 2.12 - Схема установки для восстановления никелевого огарка углеродистым остатком.

1 – колба; 2 – трубка для подачи аргона; 3 – шихта (углеродистый остаток + NiO)

## 2.2.2 Технология газофазного восстановительного обжига ОНР

### *Восстановительный обжиг модельными смесями газов*

Для выбранной температуры требовалось обеспечить определенное парциальное давление кислорода. Необходимый состав газа может быть обеспечен выбором соотношения сжигаемого минерального топлива и кислорода. В настоящей работе необходимое парциальное давление кислорода смоделировано смесью газов CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>. При температуре ниже 500°C в смеси этих газов возможно выпадение углерода по следующей упрощенной схеме (3.1) и (3.2):



Чтобы предотвратить выпадение углерода, использована раздельная подача газов-компонентов смеси в область реактора, находящуюся при температуре выше 500°С.

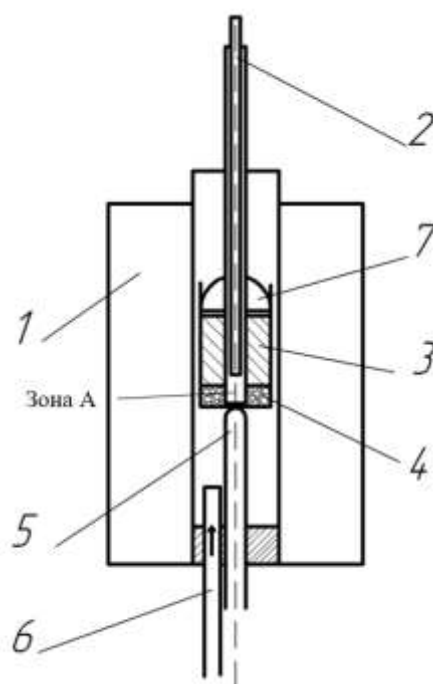


Рисунок 2.13 - Схема установки для восстановительного обжига окисленной никелевой руды  
1 - электропечь, 2 - раздельная подача газов, 3 - измельченная руда, помещенная в тигель, 4 – речной песок, 5 - термопара, 6 – трубка подачи аргона, 7 – керамическая крышка

Обжиг производился при использовании установки, схема которой представлена на рисунке 2.13. В пустой тигель объемом 0,14 литра помещается керамическая трубка (2), в которую помещена еще одна трубка меньшего диаметра. С помощью двух трубок осуществлялась раздельная подача газов ( $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2$  или  $\text{CO}_2+\text{H}_2$  и  $\text{CO}$ ), что позволило избежать преждевременного смешения газов и предотвратить выпадение сажистого углерода для данных смесей при низких температурах. Расходы газов во время экспериментов составляли 0,32-0,37 л/мин. Выбор расхода газа направлен на минимизацию пылевыноса ОНР при постановке экспериментов. Условия, при которых из газовой фазы возможно выпадение углерода, обсуждены ниже.

На дно тигля засыпался слой кварцита (4) (крупность частиц около 3-5 мм) для равномерного распределения подаваемой газовой смеси по всей площади тигля. Далее в тигель загружалась измельченная руда крупностью -1-2 мм (3). Тигель помещался разогретую до 1000°С печь, а для снижения пылевыноса накрывался крышкой (7). Для управления температурой обжига, снизу к тиглю подведена термопара (5), для создания инертной среды в реактор подается аргон (6) марки ХЧ, расход аргона составил 0,25 л/мин.

По окончании эксперимента тигель извлекался из печи и охлаждался на воздухе. Для повышения скорости охлаждения и минимизации изменения степени восстановления при охлаждении тигель обдувался воздухом вентилятора. Время охлаждения до 200°C – 250°C не превышало 10-15 минут, что контролировалось термопарой, помещенной в слой огарка.

После охлаждения, материал извлекался из тигля. Верхний слой огарка (приблизительно ¼ материала) выбрасывался, так как мог взаимодействовать с кислородом атмосферы воздуха при изъятии из печи и охлаждении. Нижние слои огарка направлялись на исследования методами растровой электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа (РЭМ и РСМА), а также на последующий этап переработки огарка - плавку.

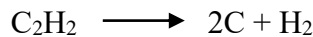
**Восстановительный обжиг промышленно реализуемыми смесями газов (CH<sub>4</sub> + воздух, обогащенный кислородом (50%O<sub>2</sub>, 50%N<sub>2</sub>))**

***Выпадение углерода в смеси газов CH<sub>4</sub> + O<sub>2</sub>***



Выпадение углерода происходит из-за разрушения связей в молекуле CH<sub>4</sub> [1,18].

В результате чего происходит диссоциация поврежденной молекулы на C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> и другие углеводороды. Ацетилен (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) является неустойчивым химическим соединением, которое сразу диссоциирует по реакции:



Термодинамически, при наличии кислорода в системе, углерод и водород, выделившиеся при диссоциации ацетилена, окисляются в равной степени. Однако кинетически взаимодействие в гетерогенной системе (твердое + газ) происходит значительно медленнее, чем в гомогенной (газ + газ) системе.

Таким образом, выпавший углерод может не успеть окислиться и, в случае подачи полученной газовой смеси по трассе к реактору восстановления, углерод будет накапливаться на стенках трассы, затрудняя, тем самым, проход газа. Кроме того, выпадение углерода будет сопровождаться изменением равновесного парциального давления кислорода в сторону увеличения, что приведет к изменению условий восстановления металлов ОНР.

Решение проблемы выпадения углерода в разогретой газовой трассе подачи смеси метана и кислорода (воздуха или воздуха, обогащенного кислородом) может быть осуществлено с помощью предварительного сжигания метана.

Схема узла сжигания метана, используемого в настоящей работе, представлена на рисунке 2.14.

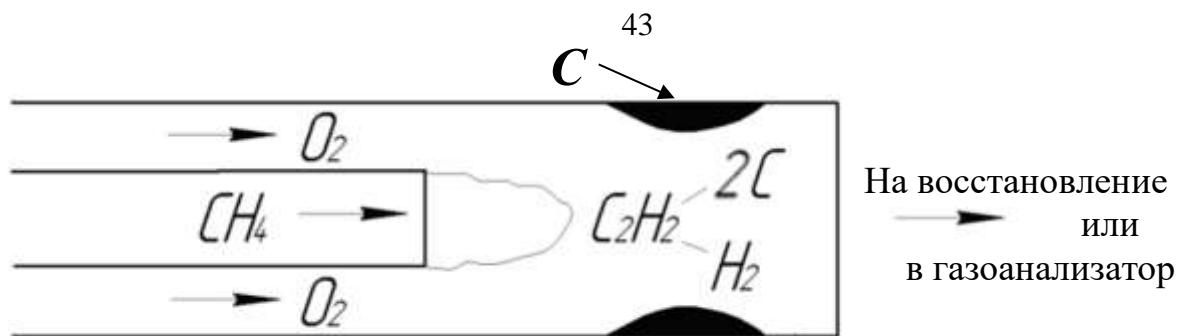


Рисунок 2.14 - Схема узла сжигания метана кислородом воздуха или воздуха, обогащенного кислородом, используемого в настоящей работе

Газогенератор или узел конверсии метана, представлял собой конструкцию типа труба в трубе. Сжигание происходит на конце внутренней трубки. При смешении  $\text{CH}_4$  с воздухом (21%  $\text{O}_2$ ) горение метана в трубке крайне нестабильно (избыток  $\text{N}_2$  в газовой смеси сбивает пламя). Это обусловлено тем, что в лабораторных условиях используются минимально возможные расходы газов. Решение этой проблемы возможно, либо увеличением расходов подаваемых газов, либо увеличением содержания  $\text{O}_2$  в смеси. Так как увеличение расходов газа приведет к пропорциональному увеличению расходов других реагентов при проведении исследований, решено использовать в настоящей работе воздух, обогащенный кислородом до 50% объемных.

#### **Предварительное сжигание (конверсия) метана**

Схема установки конверсии метана, используемой в настоящей работе, представлена на рисунке 2.15.

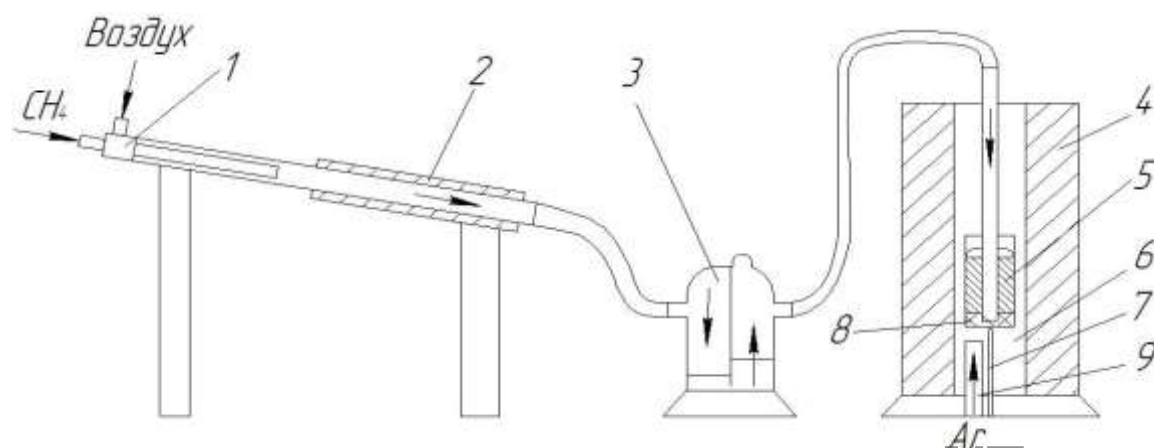


Рисунок 2.15 - Схема установки предварительного восстановления ОНР конверсированным природным газом

1 - раздельная подача газов; 2 - система охлаждения сгоревших газов; 3 - конденсатор паров воды; 4 - электрическая печь восстановления ОНР (температура  $1000^\circ\text{C}$ ); 5 - Восстанавливаемая ОНР; 6 - реактор электропечи; 7 - термопара управления температуры печи; 8 - кварцит «подложки»; 9 - подача в реактор Ar

Используя раздельную подачу газов (1), реализовано сжигание метана, полученная смесь газов охлаждалась, с помощью системы охлаждения (2). Затем газ поступал в систему конденсации образовавшихся паров воды (3), после чего газ направлялся на газовый анализ для определения состава.

С помощью газоанализатора ЭМГ-20-1 (работает на базе масс спектрометра времяпролетного типа) определен состав газовых смесей, полученных при сжигании метана в различном соотношении  $\text{CH}_4:\text{O}_2$ , данные представлены в разделе «Полученные результаты и их обсуждение». При использовании термодинамического пакета определены парциальные давления кислорода, обеспечиваемые газовыми смесями при температуре обжига ( $1000^\circ\text{C}$ ) и температуры, выше которых углерод перестает выпадать из газовой в твердую фазу. Результаты газового анализа смесей, полученных при сжигании метана, представлены в разделе 4.1.4 «Восстановительный обжиг ОНР при использовании модельных газовых смесей и конверсированного природного газа».

После определения состава газа, полученного путем частичного сжигания метана, производилось восстановление ОНР двух типов месторождений по методике, отработанной с модельными газовыми смесями.

### **Разделение фаз**

#### ***Гидрометаллургический способ***

Для извлечения никеля и кобальта из огарков восстановительного обжига могут быть применены различные методы. Одним из перспективных гидрометаллургических приемов, рассмотренном в литературном обзоре является, использование азотнокислого выщелачивания.

Использование азотной кислоты позволяет организовывать замкнутые технологически циклы, проводить выщелачивание при относительно низких параметрах процессов с использованием относительно простого аппаратного оформления. Особенность метода заключается в возможности переработки любых видов окисленных руд (от лимонитов до сапролитов) при извлечении более 95% никеля и 85% кобальта в раствор и последующей регенерации азотной кислоты.

Следует отметить, что, как и в других кислотных методах переработки ОНР, для обеспечения высоких показателей извлечения никеля и кобальта, необходимо обеспечить глубокое вскрытие исходных минералов, что обуславливает большой расход азотной кислоты. В связи с этим представляет интерес попытка селективного извлечения никеля и кобальта из частично восстановленной никелевой руды.

Опыты по азотнокислому выщелачиванию проводили на исходных рудах Буруктальского и Серовского месторождений и огарках их восстановительного обжига при температуре 80–

110°С, начальном Ж:Т пульпы 4,6-6, исходной концентрации азотной кислоты 78 – 904 г/дм<sup>3</sup> в течение 3,5–4 часов. В ряде случаев материал подвергали предварительному измельчению.<sup>5</sup>

В главе 4 показана несостоятельность гидрометаллургических способов переработки восстановленных огарков настоящей работы и в дальнейшем в работе они рассматриваться не будут. Основным способом разделения металлической фазы и шлака в работе остается пирометаллургический метод.

### *Пирометаллургический способ*

Для разделения мелкодисперсных оксидной и металлической фаз огарков, а также для усреднения состава металлической фазы, образовавшейся при газовом восстановлении многочисленных минералов, входящих в состав ОНР [17], восстановленный огарок подвергнут плавке.

Можно предположить, что при плавлении огарка произойдет перераспределение кислорода между железом и никелем по упрощенным реакциям (3) и (4).



Развитие реакции (3.4) представляется спорным по термодинамическим ограничениям. Протекание реакции (3.3) термодинамически возможно, однако при условии термодинамического равновесия огарка газовой фазе при реализации обжига, в первом случае огарок не содержит металлического железа (при достаточно высоком уровне  $P_{\text{O}_2}$ , обеспечивающем селективное восстановление никеля) и реакция 3.3 протекать не будет. Во втором случае огарок не содержит оксида никеля (при достаточно низком уровне  $P_{\text{O}_2}$ , обеспечивающем восстановление не только никеля, но и значительной части железа) и металлическому железу нечего восстанавливать. Обратная реакция не может протекать по термодинамическим ограничениям. Приведенные рассуждения подтверждены расчетами, выполненными в программе FactSage [41], представленные в таблице 2.9.

Таким образом, средний состав и массу металлической фазы огарка можно считать неизменными при реализации не восстановительной ликвационной плавки восстановленного огарка.

---

<sup>5</sup> Результаты исследований по разделению руд и огарков гидрометаллургическим способом обсуждается в главе 4 “Технология газофазного восстановительного обжига ОНР с последующей электроплавкой восстановленного огарка настоящей работы

Таблица 2.9 - Термодинамические расчеты восстановления шихты (NiO, FeO) смесью газов CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>

Т, °С	Шихта, гр		Смесь газов, л		lg(P <sub>O<sub>2</sub></sub> )	Огарок, гр		Извл., %отн.	
	NiO	FeO	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>		Ni ме	Fe ме	Ni	Fe
1000	1	20	108	9	-12,0	0,63	0,06	81,0	0,37
1000	1	20	28,8	20,2	-13,7	0,74	0,40	94,5	2,56
1000	1	20	7,5	36	-14,9	0,79	9,97	99,9	64,2

Для определения количественного состава и соотношения восстановленной и окисленной составляющих огарка образцы восстановленного огарка будем подвергать плавке в атмосфере инертного газа. Продуктами плавки будут являться шлаковая и металлическая фазы, определив массы и составы которых можно количественно судить о достигнутых показателях восстановления компонентов ОНР.

Схема установки, используемой для плавки восстановленного огарка, представлена на рисунке 2.16.

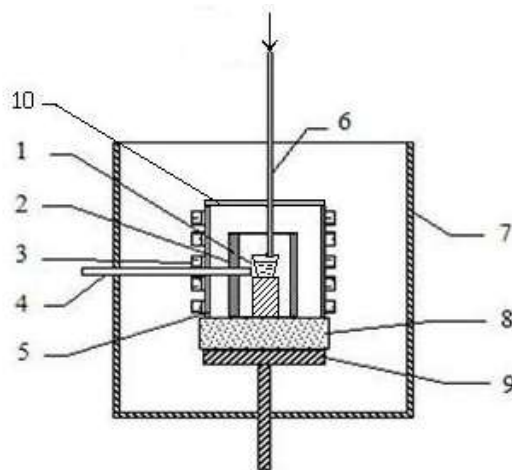


Рисунок 2.16 - Схема установки, используемой для плавки восстановленного огарка

1 - тигель с расплавом; 2 - графитовый тигель; 3 - индуктор; 4 - термопара; 5 - защитная труба; 6 - корундовая трубка; 7 - камера; 8 - подставка; 9 – столик; 10 - крышка

Плавка производилась в индукционной печи<sup>6</sup>. В разогретую до 1600°С печь помещается тигель с шихтой (огарок + предварительно обожженный СаО). СаО предварительно подвергнут обжигу при температуре 900°С для удаления влаги и CO<sub>2</sub>, поглощаемого оксидом кальция из воздуха. После расплавления шихты расплав выдерживался 10 минут, после чего металлическим прутом отбиралась закаленная проба шлакового расплава, затем тигель извлекался из печи и охлаждался на воздухе. Для предотвращения окисления шихты кислородом воздуха в течение

<sup>6</sup> Технологическая инструкция по эксплуатации индукционной печи ТГИЛ 6.799, ООО “Институт Гипроникель”, СПб, 2012

всей плавки в тигель, выше уровня переплавляемой шихты, через корундовую трубку (6) подавался аргон марки ХЧ, для создания инертной атмосферы, расход аргона составлял 0,4 л/мин. Сверху реактор закрывался крышкой (10), для снижения тепловых потерь.

Количество металлической фазы, выделившейся при плавлении огарка, могло быть искажено формированием взвеси корольков металлической фазы в шлаке. Для оценки уровня механических потерь металла со шлаком, после окончания десятиминутного отстоя расплава, металлическим прутом отбиралась и закаливалась в воду проба шлакового расплава. Закалка отбираемых образцов шлака необходима для сохранения фазового состава расплава при его кристаллизации. Образцы закаленного шлакового расплава направлялись на исследования методами растровой электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа. А измельченные образцы шлака и металлического сплава направлялись на исследования методами аналитической химии. Выполненные исследования показали, что содержание металлических корольков размером более  $3-5^7$  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. Фотография полученного металла представлена на рисунке 2.17.



Рисунок 2.17 - Фотография ферроникеля, полученного после проплавления восстановленного огарка

Разработанная методика определения степени восстановления металлов ОНР использована при выполнении последующих исследований.

---

<sup>7</sup> Более мелкие корольки традиционно [38] можно отнести к металлам, выделившимся из шлакового расплава при его кристаллизации

### 2.2.3 Исследования, направленные на обработку технологии сульфидирования ОНР

#### Восстановление сульфата кальция до CaS

Для обработки условий восстановления сульфата кальция до сульфида кальция, собрана установка. Восстановление проводилось в разогретом реакторе без доступа кислорода, а образующиеся газы отводились через верхнюю часть реактора. В качестве объекта исследования использовался алебастр ( $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ ).

Приготовленную шихту с нужным соотношением алебастра и твердого восстановителя помещали в запаянную с одного конца кварцевую трубку, разделив на несколько зон стекловатой. После чего кварцевая трубка помещалась в горячую зону печи где и производилась температурная выдержка при различных температурах. По окончании эксперимента образцы извлекались из печи и охлаждались при комнатной температуре под слоем хлористого магния ( $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ ). Данная операция выполнялась в связи с возможной гидролизацией сульфида кальция влагой, содержащейся в атмосфере. После образцы были подготовлены и помещены в эксикатор для проведения анализов методом аналитической химии. Фотография кварцевого реактора с шихтой представлена на рисунке 2.18



Рисунок 2.18 – Фотография кварцевого реактора с шихтой для восстановления алебастра

Для моделирования коксовой батареи были проведены дополнительные эксперименты на той же установке. Отличие второй серии экспериментов заключалось в том, что кварцевый реактор с шихтой помещали в разогретую печь таким образом, чтобы начало трубки было у входа

в печь. Каждые 15 минут перемещали трубку с шихтой на 5 см вглубь печи, чтобы в среднем шихта находилась в активной зоне 2 часа, и непрерывно следили за происходящими процессами и изменениями. После прохождения нижнего конца трубки через активную зону печи, эксперимент заканчивали, трубку извлекали, продукт отдавали на исследования методами аппаратной аналитической химии. Схема установки представлена на рисунке 2.19.

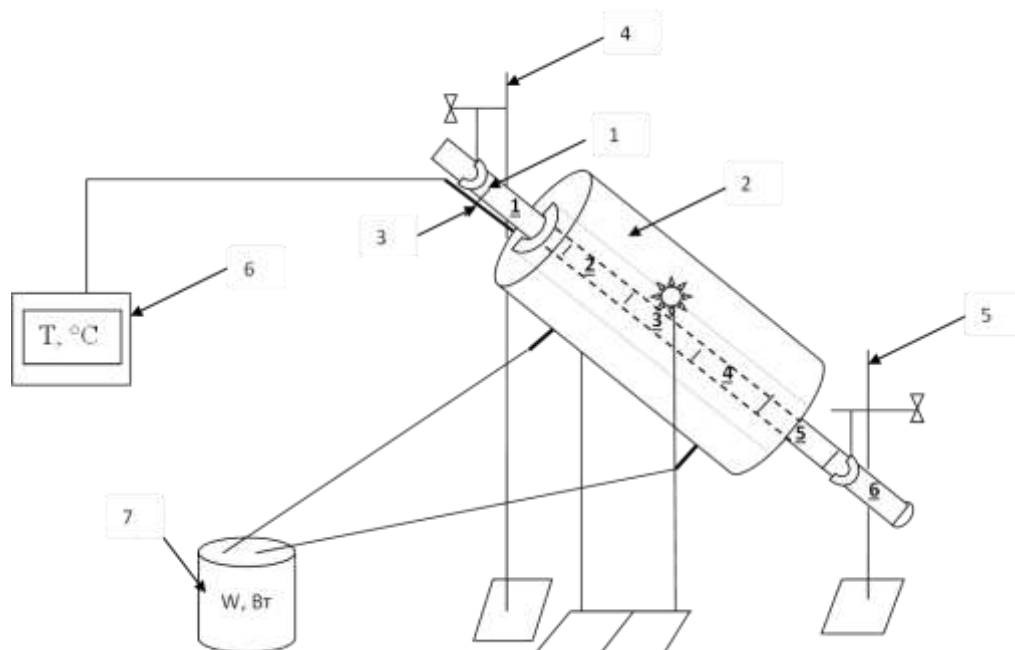


Рисунок 2.19 - Схема установки, моделирующая коксовую батарею

1 – трубка с шихтой; 2 – трубчатая печь, установленная под углом 50-60° к горизонту; 3 – термопара; 4 и 5 – штативы; 6 – терморегулятор; 7 – трансформатор; **1 – 6** – порядок зон с шихтой

Как отмечалось выше, в качестве восстановителя использовался древесный уголь. Выбор составов шихты и температур восстановления представлен в разделе, посвященном обсуждению результатов.

### **Плавка ОНР на штейн**

В лабораторном масштабе реализована серия плавки окисленной никелевой руды на штейн. Состав шихты определялся на основании предварительных расчётов и корректировался в зависимости от полученных результатов. Выбор состава шихты и температур плавки представлен в разделе, посвященном обсуждению результатов. Схема установки представлена на рисунке 2.20.

Плавка осуществлялась в электропечи “Таммана”, также как при реализации плавки в жидкой ванне (глава 2) при температуре 1250 - 1400°C. Подготовленную шихту засыпали в

корундовый тигель, после чего тигель погружали в печь. После полного расплавления материала и выдержки в течение некоторого времени, проводили барботаж расплава газообразным аргоном марки ХЧ для лучшего отделения штейна. По истечении времени барботажа и после недолгого (5 мин) отстаивания брали пробу шлака «на ломок» и извлекали тигель из печи. После остывания тигля отделяли штейн от шлака и оба продукта отдавали на химический анализ.

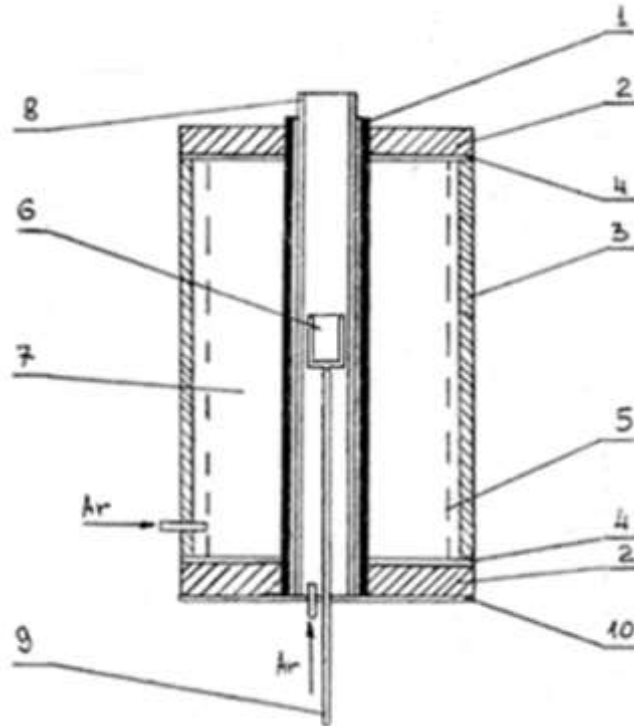


Рисунок. 2.20 - Схема экспериментальной установки, используемой для проведения лабораторных исследований настоящей работы

1 – графитовая труба – нагреватель; 2 – медные водоохлаждаемые токоподводы; 3 – водоохлаждаемый кожух; 4 – электроизоляторы; 5 – тепловой экран; 6 – тигель с расплавом; 7 – теплоизолятор; 8 – керамический ( $Al_2O_3$ ) реактор; 9 – чехол с термопарой (термопара системы автоматического управления температурного режима печи); 10 – нижний кожух

Рассмотрев материалы, оборудование и методики исследований перейдем к обсуждению закономерностей, полученных в ходе выполнения настоящей работы.

В настоящей главе рассмотрено приборное и программное обеспечение, используемое для анализа продуктов, полученных в ходе исследований. Также проведен анализ и обзор исходных веществ, промежуточных продуктов. Представлены основные методики исследований и используемое оборудование.

## 2.3 Приборное и программное обеспечение исследований

### Аналитическая химия

Основным способом исследования содержания основных компонентов на всем протяжении исследований от исходных веществ до конечных продуктов служил метод аналитической химии.

В таблице 2.10 представлено оборудование, используемое для определения содержания различных элементов в исследуемом объекте

Таблица 2.10 - Оборудование, используемое при исследовании объектов методом аналитической химией

Элемент	Метод анализа	МВИ или ГОСТ	Оборудование
медь, никель, кобальт, железо общ., железо (II)	атомно-абсорбционная спектроскопия,	МВИ 04-60-63	спектрометр SOLAAR S2
	атомно-эмиссионная (с индуктивно-связанной плазмой) спектроскопия,	МВИ 04-60-68	спектрометр IRIS Advantage
	титриметрический м-д,	МВИ 3-60	
	электроравновесный м-д	МВИ 3-70	
натрий, калий, кальций, магний, алюминий, кремний, хром, олово	атомно-эмиссионная (с индуктивно-связанной плазмой) спектроскопия	МВИ 04-60-102	спектрометр «AtomScan 25»
	атомно-эмиссионная (с индуктивно-связанной плазмой) спектроскопия		спектрометр IRIS Advantage
сера	гравиметрический метод	МВИ 3-56	
углерод сера	ИК-спектроскопия	МВИ 3-45	газоанализаторы SC-144DR, CS-444 (LECO)
углерод	атомно-эмиссионная спектрометрия (с индуктивно связанной плазмой)	МВИ 04-60-62	Спектрометр IRIS Advantage
	атомно-абсорбционная спектрометрия	МВИ 04-60-64	Спектрометр SH-22

### *Металлы и оксиды металлов, фосфор*

Измерение массовых меди, никеля, кобальта, окисей кремния, алюминия, кальция, магния, железа, хрома, марганца, титана, ванадия, калия, натрия и фосфора в пробах руд, концентратов, шлаков, пылей, огарков и других оборотных и отвальных продуктов выполнялось методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (АЭС с ИСП).

Метод основан возбуждении и ионизации определяемых элементов при распылении анализируемого раствора в высокочастотном индукционном плазменном разряде с последующим определением интенсивности испускания каждого элемента по длине волны. Интенсивность аналитических линий определяемых элементов пропорциональна массовой концентрации этих элементов в анализируемых растворах.

Навеску пробы анализируемого продукта предварительно переводят в раствор следующим образом: сплавлением со смесью натрия углекислого и натрия тетраборнокислого и растворением получившегося сплава в растворе соляной кислоты, или растворением в смеси соляной и азотной кислот и сплавлением нерастворимого остатка с кислым сернокислым калием, или растворением в смеси соляной и фтористоводородной кислот.

Измерения реализованы на атомно-эмиссионных спектрометрах iCAP 6500 Duo SSEA и iCAP 7600 Radial фирмы Thermo Scientific (США) с радиочастотным электромагнитным генератором для возбуждения индуктивно-связанной аргоновой плазмы, оборудованных устройством для контроля скоростей потока аргона и устройством для сбора и обработки выходных сигналов спектрометра с возможностью коррекции фоновых сигналов.

### ***Сера и углерод***

Измерение массовой доли серы и углерода в минеральном сырье, рудах и продуктах их переработки выполнялось методом инфракрасной спектрометрии.

Метод основан на измерении величины поглощения инфракрасного излучения газообразным оксидом серы (IV) и оксидом углерода, образовавшимися в результате окисления материала пробы в атмосфере кислорода при сжигании навески в индукционной высокочастотной печи автоматического анализатора CS-230 корпорации «LECO» или трубчатой печи автоматического анализатора SC 144 DR корпорации «LECO».

### **Электронная микроскопия и микроанализ**

Фазовый состав и состав фаз, исследуемых образцов, изучался при использовании рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) и растровой электронной микроскопии (РЭМ). Локальность микроанализа позволяет оценивать химический состав объектов, площадью более 1-3 мкм<sup>2</sup> [6].

Исследования проводились на растровом электронном микроскопе Tescan 5130MM (Чехия) с системой микроанализа INCA (Oxford Instruments, UK) на базе энергодисперсионного спектрометра.

### **Рентгенофазовый анализ**

Фазовый состав при исследовании многофазных объектов, фазы которых представлены малыми образованиями, не превышающими по размеру 1-3 мкм, реализован при использовании рентгенофазового анализа (РФА). Исследования выполнялись на рентгеновском дифрактометре «Дифрей 401м» аналитическая рентгеновская линия Cr K $\alpha$ + $\beta$  ( $\lambda = 2.28970 \text{ \AA}$ ).

### **Термический анализ**

Дифференциальный термический анализ (ДТА) и термогравиметрический анализ (ТГА) являются наиболее информативным при определении характера и температурного диапазона термических эффектов, характеризующих физико-химические превращения, протекающие в исследуемом образце в процессе нагрева или охлаждения.

Термоаналитические исследования экспериментальных образцов выполнены с использованием термогравиметрического анализатора Setsys Evolution – 1750 (Setaram). Установка позволяет проводить комплексный дифференциально-термический и термогравиметрический анализ. Обеспечивает реализацию любой термической программы (от комнатных температур до 1750°C). Скорости нагрева и охлаждения можно варьировать от 1 до 100 град/мин. Также существует возможность контролировать газовую фазу в камере печи, а также проводить эксперименты при разряжении до 15 мм рт.ст. Установка характеризуется высокой чувствительностью (0,3 – 1 мкВ/мВт для Pt/PtRh10% термопары). А после проведения процесса калибровки рабочих термопар по температурам плавления металлов высокой чистоты (Au, Ag, Al, Cu, and Ni) погрешность определения температур ликвидус чистых веществ находится в пределах  $\pm(1 - 2)^\circ\text{C}$  [36].<sup>8</sup>

### **Исследование состава газовой фазы**

Исследования газовой фазы, проводились при использовании масс-спектрометра ЭМГ-20-7, который предназначен для регистрации масс-спектров газовых проб и дальнейшего определения содержания, входящих в них компонентов на основе полученных масс-спектров. Диапазон измерений объемной доли компонентов в газовой фазе составляет 0,001-100 % об.

Условия эксплуатации:

- температура окружающего воздуха 10-35 °C
- относительная влажность окружающего воздуха 20-80 %
- атмосферное давление 84-106 кПа

Масс-спектрометр ЭМГ-20-7 относится к времяпролетным спектрометрам типа масс-рефлектор, принцип действия которых основан на разделении ионов по массам в зависимости от времени их пролета в бесполом пространстве дрейфа. Т.е. масс-спектрометр ионизирует молекулы анализируемого газа, ускоряет поток ионов, разделяет его по массам и регистрирует выходной ионный ток. Основными составными частями масс-спектрометра являются:

- 1) масс-анализатор;
- 2) вакуумная система;
- 3) генератор прямоугольных импульсов;

---

<sup>8</sup> Руководство пользователя термоанализатором Sensys evo// Setaram Instrumentation, Caluire, France, 2003, p 140.

4) широкополосный усилитель<sup>9</sup>.

### **Исследование удельной поверхности твердых восстановителей**

Удельная поверхности углеродсодержащих твердых восстановителей исследовалась при использовании сорбтометра Катакон КНГУ 100.00.00.00 серийный номер 16. Измерения основаны на оценке объема газа-адсорбата, сорбируемого исследуемым образцом и сравнении результата измерения с величиной, полученной при выполнении калибровочного эксперимента.

Условия эксплуатации:

- температура окружающего воздуха 15-29 °С;
- относительная влажность окружающего воздуха не более 80 %<sup>10</sup>.

### **Термодинамическое моделирование**

Пакет FactSage – это программное обеспечение ПК, состоящее из серии модулей информации, баз данных, расчетов и действий, которые обращаются к различным чистым веществам и базам данных растворов. FactSage позволяет оперировать данными термодинамических баз для тысяч соединений, а также оптимизированными базами данных для сотен металлов, жидких и твердых оксидных растворов, штейнов, расплавленных и твердых солевых растворов, водных растворов и т.д. Используемые базы данных оксидных, шлаковых, штейновых и других систем были разработаны путем оптимизации литературных данных с использованием передовых методов моделирования, некоторые из которых были разработаны на CRCT. При помощи пакета FactSage возможно произвести расчеты и определить условия необходимые для равновесия многофазных и многокомпонентных систем с возможностью вывода данных в графическом или табличном виде [60,61].

## **2.4 Выводы по второй главе**

В главе два рассмотрены методики проведения экспериментов, использующиеся в главах 3-5, а также представлены схемы лабораторных установок, применяемых в настоящей работе. Во второй главе рассматривается приборное обеспечение и методы анализа, которые используются при выполнении исследований: аналитическая химия, рентгенофазовый анализ, микроскопия и микроанализ, термогравиметрия, анализ удельной поверхности образцов, кроме того описывается программное обеспечение при помощи которого производятся расчеты по термодинамическому моделированию.

---

<sup>9</sup> Техническое описание МТ.02Ц.00000 ТО (Масс-Спектрометр ЭМГ-20-7), ЗАО “Меттек”, СПб, 2013

<sup>10</sup> Руководство по эксплуатации, Анализатор удельной поверхности серии Сорбтометр, КНГУ 100.00.00.00, 2003г, 37 с.

## ГЛАВА 3 ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ ОНР В АГРЕГАТАХ БАРБОТАЖНОГО ТИПА (НА ПРИМЕРЕ ПЖВ)

### Введение и задачи

Пирометаллургическая переработка окисленных никелевых руд реализуется двумя основными путями: получение товарного никеля, при использовании сульфидных технологий и переработка ОНР с получением ферроникеля. Сульфидные технологии в настоящее время применяются только в России и в Индонезии (Inco Soroako).

Технология переработки ОНР на ферроникель основывается на эксплуатации электропечей и сопряжена со значительным расходом электроэнергии, что определяет актуальность поиска возможных путей переработки ОНР без использования электроплавки.

Одним из возможных путей является переработка руд в печах барботажного типа: ПЖВ или ПВ (плавка в жидкой ванне или печь Ванюкова), аналоги в КНР - плавка с боковым дутьем, Noranda Process, QSL, Hismelt, Ausmelt, Isasmelt. Возможность переработки ОНР в агрегате барботажного типа многократно обсуждалась, предприняты попытки промышленных испытаний и даже реализации процесса. Необходимость создания высокого восстановительного потенциала при работе на высоких температурах сильно осложняет задачу. В результате, к настоящему времени ни одна технология получения ферроникеля в агрегате барботажного типа не эксплуатируется в промышленном масштабе.

Раздел посвящен обсуждению принципиальной возможности переработки ОНР на ферроникель в ПЖВ, являющейся одной из характерных печей барботажного типа.

При переработке окисленного никелевого сырья, минералов необходимых для протекания экзотермических реакций, т.е. окисления (горения) в сырье нет, т.к. руда представлена сложными окислами. Необходимое тепло возможно получить только путем сжигания углеводородного топлива. Второй задачей процесса является восстановление окисленных целевых компонентов - Ni, Co, и частично Fe до металла.

### **3.1 Предварительное восстановление ОНР**

В настоящем разделе в качестве объекта исследования использовалась руда Буруктальского месторождений, подробно рассмотренная в предыдущем разделе.

Предварительное восстановление руды требует расхода углеводородного топлива, воздуха и затрат на эксплуатацию передела. Целесообразно оценить расход топлива и воздуха для реализации предварительного восстановления ОНР. Наиболее распространенным методом восстановления окисленных руд является твердофазный обжиг в трубчатых печах [10,30,44]. Восстановление может быть реализовано как в твердофазном режиме, так и в режиме формирования крицы. Содержание железа в Буруктальской руде близко 25% масс, а диоксида

кремния 30% масс [30, 44]. Для такого материала твердофазный обжиг, без подплавления реализуется при температуре 900-1100°C [30, 44], а кричный обжиг с частичным подплавлением – при температуре 1300 – 1350°C [30]. Обжиг без подплавления материала требует меньших энергетических затрат и более прост в технологическом оформлении. Однако, в отличие от кричного процесса, реализуемого в настоящее время только на заводе “Ниппон Якин Когио” в Японии [15,30], твердофазный обжиг высокожелезистой окисленной руды при 900°C шихты характеризуется невысокими показателями восстановления железа 14% отн. [7].

Выбрана температура обжига 1000°C: огарок не подплавляется, но его возможная степень восстановления высока [7]. Исследования показателей твердофазного восстановления высокожелезистых руд ряда месторождений [7] показывают, что при температуре обжига 1000°C, степень восстановления железа до металлической формы достигает 60% отн. (таблица 3.1).

Таблица 3.1 - Степень восстановления окислов железа окисленных никелевых руд при различной температуре (восстановитель — коксик, время обжига - 2 часа) [7]

Руда	Содержание Fe,% масс.	Степень восстановления, %, при температуре °C			
		900	1000	1050	1100
Буруктальская	28,0	14	60		70
Уфалейская	22,1	4	46		61
Белогорская	15,9	2	45		55
Побужская	26,4		6,3	12,8	

Температурное поле трубчатых печей условно представлено тремя зонами:

Зона удаления физической влаги;

Зона удаления кристаллической влаги;

Зона восстановления.

Распределение температуры по длине печи представлено на рисунке 3.1.

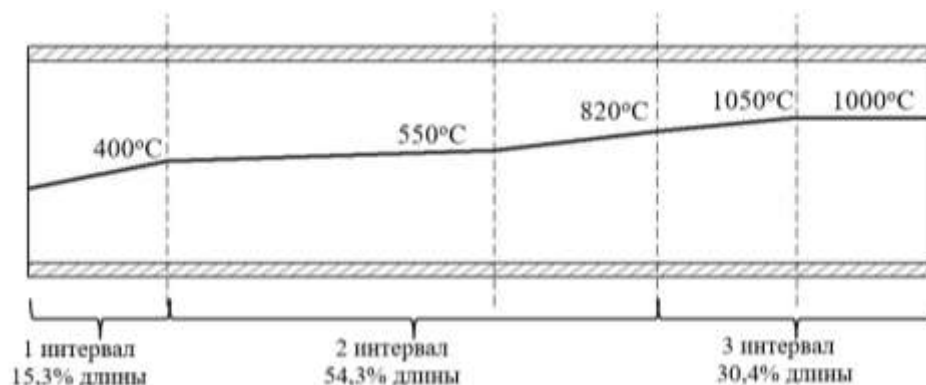


Рисунок 3.1 - Распределение температуры в трубчатой печи [7]

Фактическое пребывание ОНР в зоне восстановления, составляет 30% отн. от времени пребывания руды в печи. Длина промышленных трубчатых печей достигает 185м [58]. Размеры печи (160 м) выбирались так, чтобы время пребывания руды в зоне восстановления составляло около 2,5 часов. Такие печи характерны для металлургии железа. Высокое обогащение кислородом КВС позволяет снизить потери тепла.

Помимо времени пребывания материала в печи важным параметром является производительность агрегата, которая должна удовлетворять потребностям последующих переделов. Производительность трубчатых печей зависит от диаметра, угла наклона, частоты вращения и коэффициента заполнения печи. Все параметры определяются и фиксируются на этапе проектирования за исключением частоты вращения, которое может изменяться в процессе работы трубчатой печи в определенном диапазоне, обычно 0,5-3 об/мин.

Условия, используемые в расчетах при восстановлении ОНР в трубчатой печи с использованием термодинамического программного комплекса FactSage [41]:

- длина печи,  $L=160$  метров;
- внутренний диаметр печи,  $D=6$  метров;
- время пребывания материала 4,2 часа;
- коэффициент заполнения 18% об.;
- угол наклона  $1^\circ$ ;
- вращение печи 1 об/мин;
- масса загрузки 256,1 т/ч;
- степень восстановления Fe 60% отн Ni 99% отн.;
- воздух 22% объемных  $O_2$  78% объемных  $N_2$ ;
- природный газ - 100%  $CH_4$ ;
- альфа дутья 1; 0,9.

Результаты расчетов, представленные в таблице 3.2, отражают расходы углеводородного топлива и кислорода, требуемые для восстановления 60% Fe и 99% Ni Буруктальской руды до металлической формы, а также количество затрачиваемого топлива на прокалку и подогрев сырой руды без восстановления. Расходы углеводородов, угля и кислорода в таблице 3.2 приведены на тонну никеля в получаемом ферроникеле.

Использование низкого альфа ( $\alpha^{11}$ ) дутья для обжига в трубчатой печи увеличивает расход природного газ на  $400 \text{ м}^3/\text{т Ni}$  в ферроникеле, количество отходящих газов на  $2500 \text{ нм}^3/\text{ч}$ , но расход восстановителя снижается на  $400 \text{ кг}/\text{т Ni}$  в ферроникеле

---

<sup>11</sup>  $\alpha$  – параметр, характеризующий состав смеси сжигаемого вещества и кислорода, определяемый как отношение количества фактически подаваемого кислорода для сжигания минерального топлива к количеству

Как правило, пылевынос восстановительных трубчатых печей невысок. Например, на заводе Ларима (Греция) пылевынос из вращающихся трубчатых печей ниже 3,6 % [10]. Следовательно, потери цветных металлов при обжиге в трубчатых печах незначительны.

Таблица 3.2 - Результаты расчетов в пакете FactSage [41] основных показателей восстановительного обжига Буруктальской руды в трубчатой печи

Т <sub>нагр</sub> огарка, °С	Т <sub>отх.</sub> газов, °С	α дутья	Состав отходящих газов, % об.					V <sub>отх.</sub> газов, нм <sup>3</sup> /ч	Расход С, т/т Ni в Fe-Ni	Расход СН <sub>4</sub> , м <sup>3</sup> /т Ni в Fe-Ni
			СО	Н <sub>2</sub>	СО <sub>2</sub>	Н <sub>2</sub> О	Н <sub>2</sub>			
1000	250	0,9	8·10 <sup>-4</sup>	2·10 <sup>-4</sup>	21,1	7,8	71,1	216329	11,4	4659,2
1000	250	1	9·10 <sup>-4</sup>	2·10 <sup>-4</sup>	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
900	250	1	0	0	9,5	19,0	71,5	137793	0	7602,4

В составе и V<sub>отх</sub> газов не учитывается физическая влага, выделившаяся из материала при испарении. Однако тепло необходимое для удаления 15,05 % масс. физической учитывается при расчете теплового баланса.

### 3.2 Плавка в жидкой ванне, пути осуществления процесса

При переработке окисленного никелевого сырья, минералов необходимых для протекания экзотермических реакций, т.е. окисления (горения) в сырье нет, т.к. руда представлена сложными окислами. Необходимое тепло возможно получить только путем сжигания углеводородного топлива. Второй задачей процесса является восстановление окисленных целевых компонентов - Ni, Co, и частично Fe до металла.

Для обеспечения требуемых условий восстановительной плавки при переработке ОНР в печах барботажного типа необходимо обеспечить низкий окислительный потенциал дутья (“α” 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. При повышении альфа до 1,0-1,1 сжигание природного газа сопровождается максимальным тепловыделением и процесс плавления сырья происходит стабильно, однако восстановление никеля ОНР становится невозможным.

Один из путей компенсации тепла в ПЖВ, перерабатывающей окисленное сырье, предусматривает дожигание богатых СО газов плавки над ванной расплава. При этом основное количество тепла от газовой фазы расплаву передается многочисленными брызгами расплава,

---

кислорода, необходимому для полного сжигания (до СО<sub>2</sub> и Н<sub>2</sub>О) подаваемого минерального топлива. Минеральное топливо может быть представлено не только природным газом, но и нефтью, мазутом, пылеуглем.

вырывающимися из ванны, нагревающимися газовой фазой и возвращающимися в ванну. Указанная схема «подогрева» использована в процессе “Ромелт” для компенсации дефицита тепла печи, работающей на низких показателях альфа дутья [28]<sup>12</sup>. Схема печи, в которой осуществляется процесс “Ромелт” представлена на рисунке 3.2.

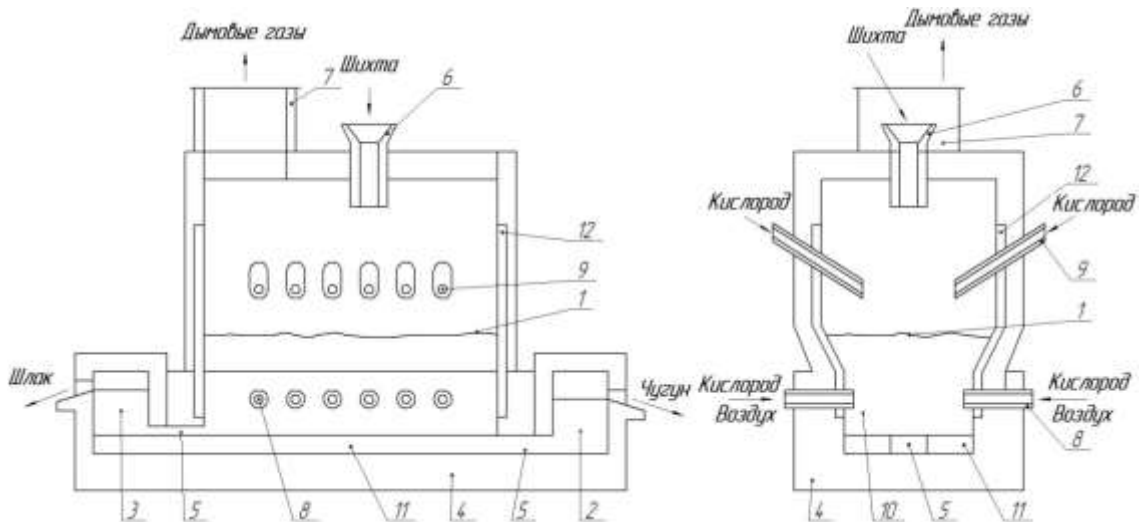


Рисунок 3.2 - Принципиальная схема печи “Ромелт”

1 - барботажная зона шлака; 2 - отстойник металлического расплава или чугуна; 3 - отстойник шлака; 4 - футерованная подина; 5 - шлаковый и металлический перетоки; 6 – узел загрузки шихты; 7- аптейк печи; 8 - нижние фурмы; 9 - верхние фурмы; 10 - зона спокойного шлака; 11 - зона металла; 12 - водоохлаждаемые панели

Для дожига отходящих газов ПЖВ требуется кислородсодержащее дутье. Подача значительного количества кислорода в газовую фазу печи будет способствовать окислению капель расплава или брызг, вырвавшихся из толщи расплава. Окисление вещества в агрегате восстановительной плавки (в печи перерабатывается окисленная руда) будет снижать производительность и эффективность работы агрегата.

В результате поиска возможных резервов тепла, предложено подавать на плавку не сырую или прокаленную руду, а восстановленный огарок руды. При переработке в ПЖВ частично восстановленной руды, будет снижено количество кислорода, которое необходимо «оторвать» от железа и никеля, а значит, будет снижен расход восстановителя. Кроме того, железо восстановленного огарка представлено отчасти металлической формой. Следовательно, за счет окисления железа будет выделяться дополнительное количество тепла, что благоприятно скажется на стабилизации теплового баланса, а плавка, по своей природе, приблизится к классической автогенной плавке сульфидного сырья в ПЖВ.

<sup>12</sup> Авторское свидетельство № 790800 “Пирометаллургический способ непрерывной переработки окисленного сырья цветных, черных металлов” получено в 1979 г.

Необходимо отметить, что возможность переработки ОНР в печах автогенного типа обсуждалась и ранее. Так, например, авторы работы [45] рассматриваются варианты расчета тепловых балансов при переработке ОНР в двухзонной и в однозонной печи Ванюкова (ПВ). Недостаток тепла при переработке ОНР в ПВ предлагается компенсировать за счет дожига отходящих газов. К достоинствам работы можно отнести расчет затрат на каждый передел. Однако в работе [45] не обсуждается механизм одновременного протекания окислительных (окисление расплава кислородом дутья) и восстановительных (восстановление окисленного сырья углеводородным топливом) реакций, а результаты термодинамических расчетов не подтверждены экспериментально. Также к недостаткам работы можно отнести использование известняка, введение которого в состав шихты увеличивает энергозатраты.

Задачей этого раздела работы является оценка возможности применения однозонной печи ПЖВ для переработки ОНР.

При выполнении термодинамических расчетов использовался программный комплекс FactSage [41]. Целью расчетов стало определение теплового баланса ПЖВ, перерабатывающей восстановленный огарок ОНР или невосстановленную руду на богатый никелем (20% масс. Ni) ферроникель. В расчетах, как уже сообщалось ранее использовалась руда Буруктальского месторождения.

### **3.2.1 Тепловой баланс переработки ОНР или восстановленного огарка никелевой руды в печах ПЖВ**

Расчеты тепловых балансов проводились ПЖВ и ДПВ при следующих условиях ПЖВ [3]:

- температура шлака 1600°C (прогнозная температура промышленной печи);
- температура ферроникеля 1530°C (прогнозная температура промышленной печи);
- кислородно-воздушная смесь (КВС) 90% объемных O<sub>2</sub> 10% объемных N<sub>2</sub>;
- природный газ - 100% CH<sub>4</sub>;
- альфа дутья 0,8;
- расход природного газа на 1 фурму 120 м<sup>3</sup>/час;
- масса Ni в загружаемом материале составляла 1,61т в час;
- состав получаемого ферроникеля (% масс.): Fe 80, Ni 20.

Для снижения тепловых потерь, содержание кислорода в КВС составляло 90% об. Площадь кессонов и темп загрузки материала отвечает промышленным ПЖВ [21].

Доля тепловых потерь через кессоны ПЖВ составляет около 90% отн. [21], 10% отн. составляют потери через некессонированные стены и свод печи. Поток тепла на кессоны  $Q_{кес}$  составляет 410,1 МДж/м<sup>2</sup>·час при температуре 1600°C. Следовательно, например, для печи, оснащенной 30 фурмами, потери тепла составят:

$$Q = \frac{S_{\text{стен}} \cdot Q_{\text{кес}}}{0,9} \quad (3.1)$$

$$S_{\text{стен}} = 2 \cdot H \cdot L + 2 \cdot H \cdot B \quad (3.2)$$

$$Q = \frac{2 \cdot 3,9 \cdot 10,2 + 2 \cdot 3,9 \cdot 2,4}{0,9} \cdot 410,1 = 44786 \frac{\text{МДж}}{\text{час}} = 44,79 \frac{\text{ГДж}}{\text{час}} \quad (3.3)$$

### **Плавка в однозонной ПЖВ невосстановленной руды**

Основной задачей расчетов стало определение количества тепла, необходимого для замыкания теплового баланса ПЖВ. Расчеты проводились для следующих условий плавки: подсушенная и горячая руда, плавка ведется с подогретым или холодным дутьем. Результаты расчетов в термодинамическом пакете FactSage [41] представлены в таблице 3.3.

Таблица 3.3 - Результаты расчетов теплового баланса при переработке невосстановленной руды в печах ПЖВ

Тип материала	$T_{\text{шихты}},$ °C	$T_{\text{дутья}},$ °C	Кол-во фурм в печи, шт	Расход угля, т/т Ni в Fe-Ni	Расход $\text{CH}_4,$ $\text{нм}^3/\text{т Ni}$ в Fe-Ni	Расход $\text{O}_2,$ $\text{нм}^3/\text{т Ni}$ в Fe-Ni	Дефицит тепла $\Delta H,$ ГДж/час
Влажный	25	25	104	47,7	6200	45310	755
Прокаленный	25	25	64	30,9	3812	27860	320
	800	300	44	22,2	2621	19153	233

Для замыкания теплового баланса ПЖВ при переработке ОНР требуется дополнительное тепло, даже в случае использования горячей (800°C), обезвоженной руды и горячего (300°C) дутья (таблица 3.3). Дефицит тепла при плавке подсушенной руды, влажностью 15,05 % масс., составляет 26,7% отн; при плавке горячей прокаленной руды и горячего дутья - 12,6% отн. от общего расхода тепла на плавку.

Использовалась модель однозонной печи ПЖВ, оснащенной 44, 48 и 96 фурмами, (одновременно работают 80% фурм). Использование разных печей обусловлено разным дефицитом тепла рассмотренных вариантов и, соответственно, разным количеством тепла, которое необходимо возвращать в процесс, используя дожиг отходящего газа: чем выше дефицит тепла, тем больший объем отходящего газа необходимо сформировать и дожечь и тем большая печь необходима. Расход природного газа на одну фурму составляет 120  $\text{нм}^3/\text{ч}$ , а расход КВС 700  $\text{нм}^3/\text{ч}$ . Таким образом, размер печи определялся интенсивностью дутья 600-1200  $\text{м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{час}$ ,

производительностью, которая не должна превышать  $80 \text{ т} \cdot \text{сут} / \text{м}^2$ , составом и объемом получаемых отходящих газов<sup>13</sup> [21].

Для подогрева КВС до  $300^\circ\text{C}$ , предусмотрен рекуператор тепла отходящего газа. Количество тепла для нагрева КВС, а также теплосодержание отходящего газа:

$$Q_{\text{КВС}} = V_{\text{КВС}} \cdot (t''_{\text{КВС}} \cdot C''_{\text{КВС}} - t'_{\text{КВС}} \cdot C'_{\text{КВС}}) \quad (3.4)$$

$$Q_{\text{д}} = V_{\text{д}} \cdot t'_{\text{д}} \cdot C'_{\text{д}} \quad (3.5)$$

где  $C$  - теплоемкость газа,  $V$  - объем газа,  $t$  - температура [2].

Количество тепла, необходимое для подогрева КВС составит  $16,6 \text{ ГДж/ч}$ , в то время как количество тепла отходящих газов  $150 \text{ ГДж/ч}$ , что в 9 раз выше и, следовательно, КВС может быть нагрета в рекуператоре отходящими газами печи [2]. Применение котла-утилизатора (не рассмотрено) позволит эффективнее использовать тепло отходящих газов.

В таблице 3.4 представлены оценки количества кислорода, требуемого для дожига газов ПЖВ, перерабатывающей подсушенную руду на ферроникель, содержащий 20% масс никеля. Для дожига отходящего газа использована КВС (% объем.):  $90 \text{ O}_2$  и  $10 \text{ N}_2$ . Доля тепла, возвращаемого ванне расплава, принята на уровне 30% отн. от количества тепла, выделяемого при дожигании газов. Это значение отвечает минимальному уровню возвращаемого ванне тепла от дожига отходящих газов процесса “Ромелт” [28].

Таблица 3.4 - Результаты расчетов в пакете FactSage [41] количества кислорода, требуемого для дожига газа ПЖВ и замыкания теплового баланса

Тип материала	$T_{\text{шихты}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{дуг}}, ^\circ\text{C}$	Состав дожигаемых газов, % об.					$V_{\text{дожиг газов}}, \text{нм}^3/\text{ч}$	Расход $\text{O}_2$ на дожиг газа, $\text{нм}^3/\text{т Ni}$ в Fe-Ni	Расход $\text{O}_2$ на дожиг газа, % от общего расхода кислорода
			$\text{CO}$	$\text{H}_2$	$\text{CO}_2$	$\text{N}_2$	$\text{H}_2\text{O}$			
Влажные	25	25	50,7	16,6	6,4	3,4	22,5	225 048	52378	53,6
Прокаленные	25	25	62,5	20,1	5,8	4,0	7,6	117 645	33659	54,7
	800	300	62,8	19,9	5,9	3,8	7,6	83 828	23800	55,4

Результаты, представленные в таблице 3.4, показывают теоретическую возможность проведения процесса в печах ПЖВ при использовании процесса “Ромелт”, однако вероятность одновременного протекания окислительно-восстановительных процессов в одном печном

<sup>13</sup> Количество отходящего газа не может быть минимизировано, так как дожиг отходящего газа используется для компенсации дефицита тепла и замыкания теплового баланса плавки. Процесс дожига отходящих газов обсужден ниже.

пространстве, сопровождающиеся значительным выделением тепла при окислении КВС природного топлива, а также смещением реакций в сторону восстановления при которых будет образовываться металлическая фаза, крайне мала. Рассмотрим следующий вариант – плавка невосстановленной руды в ПЖВ с двумя зонами

### Плавка в двухзонной ПЖВ невосстановленной руды

Помимо существования классической печи Ванюкова, возможно осуществить переработку окисленных никелевых руд в двухзонной печи Ванюкова, в которой первая зона отвечает за расплавление руды, а вторая зона за получение конечных продуктов (шлак и металлический сплав). Схема печи представлена на рисунке 3.3.

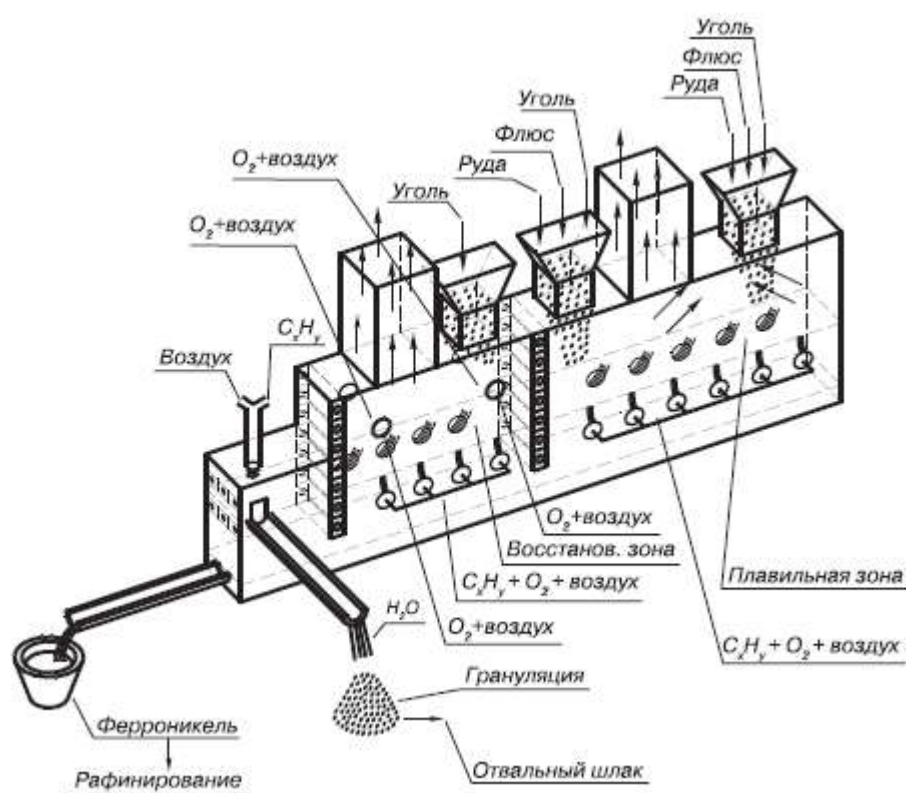


Рисунок 3.3 – Схематическое изображение двухзонной печи Ванюкова для плавки ОНР на ферроникель [45]

Расчеты производились при аналогичных условиях, представленных в предыдущем разделе. Результаты расчетов в термодинамическом пакете FactSage [41] представлены в таблице 3.5.

В таблице 3.6 представлены оценки количества кислорода, требуемого для дожига газов в восстановительной зоне ДПВ. Для дожига отходящего газа также использовалась КВС (% объем.):  $90 O_2$  и  $10 N_2$ , а доля тепла, возвращаемого ванне расплава, принята на уровне 30% отн. от количества тепла, выделяемого при дожигании газов.

Таблица 3.5 - Результаты расчетов в пакете FactSage [41] при переработке невозстановленной руды в двухзонной печи Ванюкова

Тип материала	$T_{\text{шихты}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{дутья}}, ^\circ\text{C}$	Кол-во печей, шт	Кол-во фурм окисл зона, шт	Кол-во фурм восст зона, шт	Расход угля, т/т Ni в Fe-Ni	Расход $\text{CH}_4$ , $\text{нм}^3/\text{т Ni}$ в Fe-Ni	Расход $\text{O}_2$ , $\text{нм}^3/\text{т Ni}$ в Fe-Ni	Дефицит тепла $\Delta H$ 2-й зоны, ГДж/час
Влажные	25	25	2	62	22	19,6	10023	42854	75,60
Прокаленные	25	25	1	80	22	13,5	7028	28317	59,49
	800	25	1	54	22	10,3	5480	20078	62,10
	800	300	1	38	22	10,1	5241	19231	62,33

Таблица 3.6 - Результаты расчетов в пакете FactSage [41] количества кислорода, требуемого для дожига газа ДПВ и замыкания теплового баланса

Тип материала	$T_{\text{шихты}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{дутья}}, ^\circ\text{C}$	Состав дожигаемых газов, % об.					$V_{\text{дожиг}}^{14}$ газов, $\text{нм}^3/\text{ч}$	Расход $\text{O}_2$ на дожиг газа, $\text{нм}^3/\text{т Ni}$ в Fe-Ni	Расход $\text{O}_2$ на дожиг газа, % от общего расхода кислорода на
			CO	$\text{H}_2$	$\text{CO}_2$	$\text{N}_2$	$\text{H}_2\text{O}$			
Влажные	25	25	49,4	30,6	4,8	2,9	12,1	25 827	7382	15,1
Прокаленные	25	25	49,9	30,8	4,7	2,9	11,8	22 729	6340	13,5
	800	25	50,2	30,5	4,8	2,8	11,7	23 130	6427	14,4
	800	300	50,2	30,4	4,8	2,8	11,7	23 168	6427	15,0

<sup>14</sup> Учитываются только отходящие газы второй зоны ДПВ, поступающие на дожиг

Необходимо рассмотреть еще один вариант переработки ОНР, так как сложности в эксплуатации промышленной печи в совокупности с высокими капиталозатратами, а также возможность кристаллизации металлической фазы в неотпливаемых зонах (перегородки между зонами) ввиду высокой температуры ферроникеля ( $\approx 1553^\circ\text{C}$ ), близкой к ведению процесса ( $\approx 1600^\circ\text{C}$ )

### **Плавка в однозонной ПЖВ восстановленного огарка ОНР**

Несмотря на термодинамическую возможность переработки ОНР на ферроникель в однозонной печи барботажного типа, практическая реализация такого процесса сложна. Сложность обусловлена необходимостью параллельного протекания процессов окисления угля шихты и природного газа дутья, направленных на получение тепла и процесса восстановления оксидов  $\text{Fe}_x\text{O}_y$ ,  $\text{NiO}_x$ ,  $\text{CoO}_x$  до металла в барботажной зоне шлака. Техническая организация стабильного протекания процессов окисления и восстановления в одной зоне расплава представляется сложной задачей. Для снятия указанных пересечений процессов окисления и восстановления, предложено вынести одну из двух основных стадий процесса усвоения шихты расплавом (плавка и восстановление), а именно стадию восстановления окислов в отдельный агрегат.

Способ восстановления ОНР в трубчатых печах рассмотрен в разделе 2.2.

Характеристики огарка восстановительного обжига ОНР (восстановление Ni на 99% отн., восстановление Fe на 60% отн.), полученные в предыдущем разделе используются при расчете тепловых балансов при переработке восстановленного огарка в печах ПЖВ. Выполнены расчеты теплового баланса ПЖВ, которая перерабатывает огарок с получением ферроникеля, содержащего 20% масс никеля. Во всех вариантах расчета настоящей работы производительность печи по никелю оставалась неизменной и составляла 1,61 т/час Ni в ферроникеле. Результаты расчетов представлены в таблицах 3.7 и 2.8. Данные таблицы 3.6 (аналогично таблице 3.4), получены при расходе природного газа  $120\text{нм}^3/\text{ч}$  и КВС  $900\text{нм}^3/\text{ч}$  на одну фурму, что характерно для фурм промышленных печей ПЖВ [21].

Тепловой баланс плавки испытывает дефицит даже при использовании горячего восстановленного огарка и подогретого дутья (таблица 3.7). Однако использование восстановленного огарка позволяет уменьшить площадь печи более чем в 1,5 раза. Дефицит тепла при использовании восстановленного огарка снижается в 3,7 и 1,6 раза по сравнению с однозонной печью и ДПВ, соответственно, до 62,3 ГДж/час. Кроме того, процесс, отчасти, стал окислительным и приблизился по своему механизму к известному процессу автогенной плавки в ПЖВ сульфидного сырья [3].

Таблица 3.7 – Результаты расчетов в пакете FactSage [41] теплового баланса печи ПЖВ при переработке невосстановленной руды и восстановленного огарка

Вариант переработки	Т <sub>шихты</sub> , °С	Т <sub>дутья</sub> , °С	Кол-во фурм в печи	Расход угля, т/т Ni в Fe-Ni	Расход CH <sub>4</sub> , нм <sup>3</sup> /т Ni в Fe-Ni	Расход O <sub>2</sub> , нм <sup>3</sup> /т Ni в Fe-Ni	Степень металлизации металлов сырья		Дефицит тепла ΔН, ГДж/час
							Fe % отн.	Ni % отн.	
1 зона руда	25	25	104	47,7	6 200	45 310	0	0	754,7
	800	300	44	22,2	2 621	19 153	0	0	232,7
ДПВ	25	25	80/22	13,5	7 028	28 317	0	0	59,5
	800	300	38/22	10,1	5 241	19 231	0	0	62,3
1 зона огарок	25	25	66	15,1	3 975	20 869	60	99	185,1
	800	25	42	8,5	2 530	13 281	60	99	105,7
	800	300	40	7,9	2 409	12 609	60	99	98,8

Для вариантов расчета, в которых степень металлизации металлов сырья (Fe и Ni) составляет 0% отн, железо шихты представлено Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Для вариантов расчета, в которых степень металлизации металлов сырья (Fe и Ni) составляет 60 и 99 % отн, соответственно, железо шихты представлено Fe и FeO

Расход КВС для варианта расчета с подогретым дутьем составляет 29 561 нм<sup>3</sup>/ч, а объем отходящих газов после дожига 39 571 нм<sup>3</sup>/ч. Количество тепла, необходимое для подогрева КВС до 300°С 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 [2]. Дополнительный эффект (не рассматривается в работе) достигается при монтаже котла-утилизатора тепла отходящего газа: пар котла может быть использован для сушки руды или выработки электроэнергии для кислородной станции [45].

Для компенсации недостатка тепла, используется схема компенсации тепла процесса “Ромелт”. В таблице 3.8 представлены результаты расчетов количества кислорода, требуемого для дожига газов ПЖВ, перерабатывающей восстановленный огарок руды Буруктальского месторождения на ферроникель, содержащий 20% масс никеля. При выполнении расчетов показателей дожига газа использована кислородно-воздушная смесь (КВС), содержащая (% объем.) 90 O<sub>2</sub> и 10 N<sub>2</sub>. Доля тепла, возвращаемого ванне расплава, принята равной 30% отн. от тепла, выделяющегося при дожигании.

Таблица 3.8 - Результаты расчетов в пакете FactSage [41] количества кислорода, требуемого для дожигающего отходящего газа ПЖВ и замыкания теплового баланса печи при использовании прокаленной руды и восстановленного огарка

Вар. переработки	T <sub>ших</sub> , °C	T <sub>дуг</sub> , °C	Состав дожигаемых газов, % об.					V <sub>дожиг. газов</sub> , нм <sup>3</sup> /ч	Расход O <sub>2</sub> на дожиг газа, нм <sup>3</sup> /т Ni в Fe-Ni	Степень металлизации металлов сырья	
			CO	H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O			Fe ог. % отн.	Ni ог. % отн.
1 зона руда	25	25	50,7	16,6	6,4	3,4	22,5	225048	52378	0	0
	800	300	62,8	19,9	5,9	3,8	7,6	83828	23800	0	0
ДПВ	25	25	49,9	30,8	4,7	2,9	11,8	22729	6340	0	0
	800	300	50,2	30,4	4,8	2,8	11,7	23168	6427	0	0
1 зона огарок	25	25	55,3	21,9	6,9	5,0	11,0	68795	18445	60	99
	800	25	53,9	22,5	6,7	5,5	11,4	40062	10892	60	99
	800	300	53,6	22,7	6,7	5,6	11,4	37538	10102	60	99

Предварительное восстановление Буруктальской руды приводит к существенному росту эффективности плавки (таблицы 3.7-3.8): расход угля на плавку снижается 1,3-3 раза, расход кислорода на плавку и дожиг отходящего газа снижается в 2,4 раза по сравнению с однозонной печью, также снижается общий объем отходящих газов. Так, например, при переработке подогретой руды расход кислорода на дожиг составляет 23 800 м<sup>3</sup> на 1 тонну получаемого никеля, при этом суммарное количество дожигаемых газов печи составляет 83 828 нм<sup>3</sup>/час. В тоже время при переработке горячего огарка на дожиг требуется в 2,38 раза меньше кислорода 10 102 нм<sup>3</sup> на тонну никеля, количество дожигаемых газов также снижается до 37 538 нм<sup>3</sup>/час. Объем отходящих газов также уменьшается с 88 168 нм<sup>3</sup>/ч при использовании подогретой руды до 39571 нм<sup>3</sup>/ч при использовании горячего огарка. При использовании ДВП объем отходящих газов составит 60189 нм<sup>3</sup>/ч. Сокращение объема отходящих газов при переработке восстановленного огарка приводит к снижению нагрузки на газоочистное оборудование.

Благодаря предварительному восстановлению ОНР, процесс плавки стал окислительным, а его механизм приблизился к известному процессу автогенной плавки в ПЖВ сульфидного сырья [3]. Тепловыделение и формирование донной фазы происходит в одной зоне. В случае плавки невосстановленной ОНР на ферроникель в ПЖВ, восстановление металла реализуется в поверхностных (более холодных) слоях ванны, тогда как зона максимального тепловыделения сконцентрирована в фурменном поясе печи. Рассмотрим механизмы восстановления ОНР и окисления огарка в условиях ПЖВ.

### 3.2.2 Механизм формирования ферроникеля в условиях ПЖВ

Простейшие термодинамические оценки показывают, что окисление основного металла ОНР – железа значительно более высокоэнергетический процесс, чем восстановление его окислов (таблица 3.9) [41].

Таблица 3.9 - Изменение стандартной энергии Гиббса и энтальпии, сопровождающих протекание процессов окисления железа и восстановления оксида железа (2+) [41]

Температура, °С	2Fe + O <sub>2</sub> → 2FeO			FeO + C → Fe + CO		
	1400	1500	1600	1400	1500	1600
ΔG, кДж на 1 моль вещества	-314,5	-305,8	-296,2	-101,2	-114,0	-127,2
ΔG, кДж на 1 моль-атом вещества	-78,63	-76,45	-74,05	-33,73	-38,00	-42,40
ΔH, кДж <sup>15</sup> на 1 моль вещества	-461,0	-459,2	-485,8	114,0	112,4	124,9
ΔH, кДж на 1 моль-атом вещества	-115,3	-114,8	-121,5	38	37,5	41,6

При параллельном протекании процессов окисления и восстановления в единой области шлакового расплава процессы окисления железа термодинамически более вероятны обратных процессов восстановления окислов.

Согласно известному принципу работы окислительной ПЖВ, процесс окисления MeЭ<sup>16</sup> (например, Cu<sub>2</sub>S или NiFe) реализуется при обязательном участии шлакового расплава. Кислород дутья растворяется в шлаке, который, в свою очередь, «передает» кислород окисляемому компоненту шихты [4]. Упрощенная схема механизма (3.6):



В тоже время при восстановлении окислов перерабатываемого материала подобное участие шлака в процессе не обнаруживается, так как шлаковую систему Fe – Si – Ca – Mg – O невозможно превратить в восстановительную среду для окислов Ni или Fe в условиях реальной печи. Восстановление будет протекать по одному из двух или обоим механизмам.

Прямой механизм восстановления (3.7):



<sup>15</sup> Более высокий тепловой эффект реакции обусловлен переходом металлического железа из одного агрегатного состояния в другое при температуре выше 1539°С, которое сопровождается при плавлении эндо-, а при кристаллизации экзоэффектом

<sup>16</sup> «Э» - элемент, «Me» - целевой металл плавки (Cu, Ni и т.д.)

Механизм газового восстановления (2.8) и (2.9):



Оба представленных механизма восстановления ограничены малой поверхностью контакта восстанавливаемой и восстанавливающей (частицы твердого восстановителя или пузырьки газа) фаз. Ограничение поверхности контакта накладывает значительные кинетические ограничения на скорость протекания восстановительных процессов.

Для восстановления окислов ОНР в условиях однозонной ПЖВ, необходимо:

- 1) «заставить» низкоэнергетический процесс восстановления протекать интенсивнее высокоэнергетичного процесса окисления;
- 2) обеспечить развитие гетерофазных процессов «шлаковый расплав – восстановительный газ» и «шлаковый расплав – твердый восстановитель» при депрессии гомофазного окислительного взаимодействия железа с кислородом в шлаковом расплаве.

Указанные задачи чрезвычайно трудно решить.

Схема переработки в ПЖВ ОНР и восстановленного огарка упрощенно проиллюстрирована на рисунке 3.4.



Рисунок 3.4 - Схемы переработки в ПЖВ (а) предварительно восстановленного огарка ОНР и (б) невосстановленной ОНР с получением ферроникеля

При переработке в печах ПЖВ восстановленного огарка, как показано на рисунке 3.4(а), плавление частиц сырья сопровождается образованием капель Fe-Ni, которые частично окисляются кислородом дутья. При этом масса капель Fe-Ni снижается, а содержание никеля в

них увеличивается. Капли осаждаются и формируют ванну ферроникеля. Нерудная составляющая огарка, флюс и оксиды железа, образующиеся при окислении восстановленных частиц шихты, формируют шлаковую ванну.

При переработке в печах ПЖВ невосстановленной руды, как показано на рисунке 3.4(б), образуется только шлак. Появление капель ферроникеля возможно только при взаимодействии шлака и угля, однако, область, в которой образуется Fe-Ni, чрезвычайно узка и насыщена кислородом. Указанные ограничения приводят к снижению темпа образования капель Fe-Ni. Если капле Fe-Ni удалось образоваться в узкой восстановительной области, то последующий механизм ее трансформации аналогичен описанному выше с той разницей, что и зона окисления в варианте «б» короче, чем в варианте «а». Следовательно, и условия окисления капли ферроникеля при переработке невосстановленной руды будут менее благоприятными, чем при переработке огарка.

Для оценки энергетической эффективности процесса необходимо расход твердого и газообразного топлива, а также затраты на получение кислорода привести к одной размерности, произвести оценки расхода условного топлива.

### **3.3. Сравнение предлагаемых схем переработки с существующими заводами, использующие электроплавку**

Результаты разделов 4.1 и 4.2. показывают, что расход природного газа для технологии глубокого восстановления ОНР и последующей плавки в ПЖВ восстановленного огарка на 19,8% отн. выше, по сравнению с расходом природного газа для технологии обжига ОНР и последующей плавки в ПЖВ невосстановленной подсушенной руды влажностью 15,05% масс. (таблица 3.10).

Использование двухстадийной схемы трубчатая печь+ПЖВ и двухзонной печи Ванюкова с предварительной прокалкой материала являются наиболее оптимальными схемами переработки ОНР.

Для рассматриваемых схем переработки ОНР расход условного топлива определяется суммой расходов топлива на переделах восстановления ОНР в трубчатой печи до огарка, и плавки огарка в ПЖВ. Теплота сгорания природного газа составляет 34,31 МДж/нм<sup>3</sup>, теплота сгорания угля 25,11 МДж/кг, а для получения 1 нм<sup>3</sup> O<sub>2</sub> необходимо затратить 1,58 МДж [27]. Оценки затрат условного топлива для различных схем переработки ОНР представлены в таблице 3.11.

Таблица 3.10 - Результаты расчетов в пакете FactSage [41] суммарных расходов углеводородов и кислорода при реализации обжига ОНР в трубчатой печи и плавке полученного огарка в однозонной печи ПЖВ

Вариант переработки	Условия	Т <sub>шихты</sub> , °С	Т <sub>дутья</sub> , °С	Расход С, т/т Ni в Fe-Ni	Расход CH <sub>4</sub> , нм <sup>3</sup> /т Ni в Fe-Ni	Расход O <sub>2</sub> , нм <sup>3</sup> /т Ni в Fe-Ni	Степень металлизации металлов сырья		Соединение, которым представлено железо шихты
							Fe огарка, % отн.	Ni огарка, % отн.	
1 зона руда	Подсушенная руда	25	25	47,7	5 360	97 688	0	0	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	Горячая руда и дутье	800	300	22,2	10 223	42 954	0	0	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
ДПВ	Прокальная руда	25	25	13,5	14 630	34 657	0	0	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	Горячая руда и дутье	800	300	10,1	12 843	25 658	0	0	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1 зона огарок	Огарок	25	25	29,9	8 211	39 314	60	99	Fe, FeO
	Горячий огарок	800	25	23,3	6 765	24 174	60	99	Fe, FeO
	Горячий огарок и горячее дутье	800	300	22,7	6 645	22 711	60	99	Fe, FeO

Для получения одной тонны Ni при использовании подсушенной, горячей руды и горячего дутья необходимо затратить 976,0 ГДж, а при использовании холодного огарка 1094,4 ГДж тепла. В случае двухстадийной схемы с горячим огарком и горячим дутьем необходимо затратить 832,9 ГДж тепла, в тоже время при использовании ДВП необходимо затратить 733,7 ГДж. Для сравнения, в таблице 3.11 приведены энергозатраты ряда заводов на производство 1 тонны Ni электроплавкой сухой руды. Следует отметить, что содержание Ni в руде, перерабатываемой на отмеченных зарубежных заводах значительно выше, чем в руде Буруктальского месторождения (Ni 0,9% масс.). При переработке руды Буруктальского месторождения на представленных заводах показатели затрачиваемой энергии увеличатся и составят (оценочно) для завода Anglo American 919,1 ГДж/т Ni, а для завода VNP-Billiton 537,4 ГДж/т Ni. Кроме того, энергопотери при производстве электроэнергии составляют не менее 60% отн., так для производства 1 МДж электричества требуется около 3 МДж энергии углеводородного топлива [11]. Таким образом, переработка ОНР по технологии плавки в жидкой ванне не уступает по энергозатратам заводам, использующим технологию электроплавки окисленной никелевой руды на ферроникель [52]. Однако технология значительно более эффективна в условиях дефицита электричества, так как основным источником тепла служит

твердое или газообразное природное топливо и нет необходимости строить вблизи завода электростанции большой мощности.

Таблица 3.11 - Энергозатраты на получение одной тонны Ni, приведенные к условному топливу для различных схем переработки ОНР [41]

Схема переработки	Расход угля		Расход CH <sub>4</sub>		Расход O <sub>2</sub>		Σ затраты условного топлива на тонну Ni, ГДж
	т/т Ni	Расчет условного топлива, ГДж	нм <sup>3</sup> /т Ni	Расчет условного топлива, ГДж	нм <sup>3</sup> /т Ni	Расчет условного топлива, ГДж	
Прямая (печь ПЖВ) влажность руды 15,05% масс.	47,7	1197,6	5360	183,9	97688	154,3	1535,9
Прямая (печь ПЖВ) горячая руда и дутье	22,2	557,4	10223	350,7	42954	67,9	976,0
Двухстадийная (печь ПЖВ+ трубчатая печь) хол. огарок	29,9	750,5	8211	281,7	39314	62,1	1094,4
Двухстадийная (печь ПЖВ+ трубчатая печь) гор. огарок	23,3	584,3	6765	232,1	24174	38,2	854,6
Двухстадийная (печь ПЖВ+ трубчатая печь) гор. огар+ горячее дутье 300°C	22,7	569,0	6645	228,0	22711	35,9	832,9
ДПВ влажность руды 15,05% масс	39,1	981,8	20046	687,8	42854	67,7	1737,3
ДПВ прокаленная руда	13,5	338,6	14630	501,9	34657	54,8	895,3
ДПВ горячая руда 800°C	10,3	258,0	13081	448,8	26505	41,9	748,7
ДПВ горячая руда и дутье 800°C-300°C	10,1	252,5	12843	440,7	25658	40,5	733,7
Зарубежные заводы	Расход С		Расход диз. топлива		Эл-эн	Прир. газ	Σ затр. усл. топл. на тонну Ni
	т/т Ni	ГДж/т Ni	л/т Ni	ГДж/т Ni	ГДж/т Ni	ГДж/т Ni	ГДж
ВНР-Billiton, Cerro Matoso (Ni в руде 1,7% масс.)	2,3	57,7	132	5,6	83,2	138	284,5
ВНР-Billiton, Cerro Matoso (прогноз для Ni в руде Буруктал, % масс.)	4,3	109	249	10,6	157,2	261	537,4
Anglo American, Codemin (Ni в руде 1,7% масс.)	9,9	248,5	2809	119,6	118,4	-	486,6
Anglo American, Codemin (прогноз для Ni в руде Буруктал, % масс.)	18,7	469,4	5306	225,9	223,6	-	919,1

### 3.4 Результаты лабораторных экспериментов

#### 3.4.1 Восстановительный обжиг и окислительная плавка ОНР

Основной задачей предварительного восстановительного обжига ОНР является компенсация тепла при переработке огарка в печах автогенного типа.

Методики экспериментов по проведению восстановительного обжига окисленной никелевой руды с твердым углем и моделирование плавки в жидкой ванне в печи сопротивления “Таммана” представлены в предыдущем разделе.

Термодинамические расчеты с использованием базы FactSage [41] показали, что для восстановления 60% отн. Fe Буруктальской руды<sup>17</sup> необходимо 6,6% масс. угля от массы руды. Достижимая при этой температуре степень восстановления железа руды подтверждается результатами работы [7]: степень восстановления железа Буруктальской руды при температуре 1000°C коксом в экспериментах этой работы также достигает 60%. При этом, к сожалению, количество используемого кокса в работе [7] не уточняется.

Термодинамические оценки позволили выбрать количество восстановителя в составе шихты при реализации предварительного восстановления ОНР. В качестве восстановителя при выполнении лабораторных исследований использован древесный уголь. Выбор восстановителя обусловлен низким показателем зольности, высоким содержанием углерода 80-90% отн., а также высокой пористостью материала.

Выбор температуры и времени восстановления окисленной никелевой руды Буруктальского месторождения сделан после выполнения серии предварительных экспериментов, в которых температура варьировалась от 900°C до 1000°C, время от 0,5 ч до 4-х часов, содержание древесного угля в шихте сохранялось на уровне 7% масс.

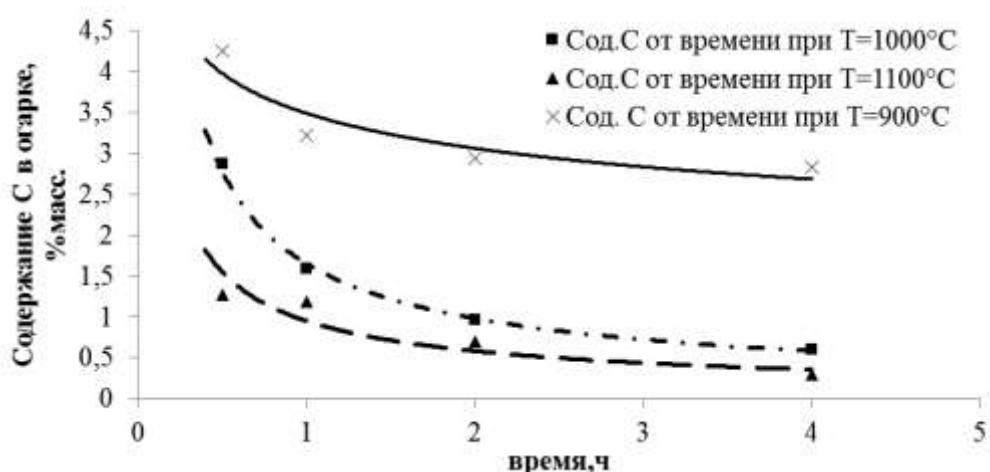


Рисунок 3.5 - Зависимость содержания остаточного углерода в огарке от времени выдержки при различной температуре

<sup>17</sup> Высокое содержание SiO<sub>2</sub> в составе Буруктальской руды (30,4% масс.) приводит к образованию прочного соединения фаялита, который препятствует более глубокому восстановлению Fe.

Как видно из зависимостей, представленных на рисунке 3.5, при температуре ниже 1000°C даже при длительной выдержке взаимодействует не более 60% отн. восстановителя. Выдержка в 4 часа при температуре 1000°C позволит прореагировать 91,5% отн. восстановителя. При использовании более высоких температур при восстановлении Буруктальской руды происходит подплавление материала, сокращение площади реакционной поверхности и снижение глубины и скорости восстановления руды во вращающихся трубчатых печах. Таким образом, выбранное для лабораторных условий время восстановления ОНР составляет 4 часа. Указанное время обжига использовано нами ранее, при выполнении оценок теплового баланса обжиговой печи.

Для оптимизации содержания древесного угля в составе шихты при реализации обжига, восстановление руды выполнено с использованием 7 и 10% масс. древесного угля от общей массы шихты. Остаточное содержание угля в огарке для первого случая составляет 2,4 % масс., для второго 5,6% масс. Остаточное содержание угля определено с помощью метода инфракрасной спектроскопии в пробах минерального сырья, руд и продуктов переработки<sup>18</sup>. Остаточное содержание углерода в огарке свидетельствует о его избыточном содержании в исходной шихте, направляемой на обжиг.

Увеличение массы углерода в шихте выше 7% масс не приведет к увеличению степени восстановления окислов металлов ОНР для используемых лабораторных условий.

При плавке огарка в главе 2 “Объекты и основные методики исследований” в качестве первоначальной ванны расплава использовался синтезированный шлак. Состав предварительно исследованного и синтезированного шлака представлен в таблице 3.12.

Таблица 3.12 - Состав шлака (% масс), используемого для лабораторных исследований плавки огарка ОНР на ферроникель

Наименование	SiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO
Шлак синтезированный	32,4	36,8	10,5	8,1	12,2

Результаты проведенных экспериментальных плавов, моделирующих процесс ПЖВ проиллюстрированы данными таблиц 3.13 и 3.14.

<sup>18</sup> (МИ04-06-148-2012) Методика измерений массовой доли S и C методом инфракрасной спектроскопии в пробах минерального сырья, руд и продуктов их переработки, ООО “Институт Гипроникель”, Испытательный аналитический центр, 2012г.

Таблица 3.13 - Составы ферроникеля (% масс), полученного в результате выполнения лабораторных исследований, а также показатели извлечения никеля в ферроникель

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

Таблица 3.14 - Составы шлаков (% масс), полученных в результате выполнения лабораторных исследований

Газ, подаваемый в расплав	время продувки, мин	CaO	SiO <sub>2</sub>	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>общ</sub>	Ni
O <sub>2</sub>	12	19,6	34,9	9,94	10,4	16,6	0,104
O <sub>2</sub>	10,5	20,2	35,9	10,2	10,2	16,4	0,061
O <sub>2</sub>	9	22,3	35,7	10,2	10,8	13,3	0,047
O <sub>2</sub>	7,5	23,7	36,5	10,4	9,5	13,2	0,032
N <sub>2</sub>	30	13,9	40,7	8,27	22,0	10,2	0,062
N <sub>2</sub>	20	13,3	39,9	8,22	20,1	11,5	0,102
N <sub>2</sub>	10	15,1	37,5	8,77	17,1	14,7	0,280

Составы продуктов лабораторных плавок, представленные в таблицах 3.13 и 3.14, подтверждают возможность окисления значительного количества железа предварительно восстановленного огарка, что снижает дефицит тепла теплового баланса ПЖВ, а также позволяет получать ферроникель практически любого состава. Как видно, высокие показатели извлечения никеля в ферроникель (выше 91% отн.) сохраняются даже при получении ферроникеля, содержащего более 43% масс никеля.

### 3.4.2 Плавка невосстановленной руды

Первые эксперименты были проведены с использованием сырой Буруктальской руды. В расплавленный синтезированный шлак при температуре 1500°С загружалась шихта, состоящая из Буруктальской руды и 10% масс., древесного угля, одновременно с загрузкой шихты расплав барботировался кислородом. Избыток содержания древесного угля в шихте от теоретически необходимого количества составляет 5% масс. По завершению загрузки материала подача кислорода прекращалась, тигель извлекался и охлаждался на воздухе. По окончании

экспериментов на поверхности кристаллизовавшегося и охлажденного шлака сохранялась «шапка» из угля, металла в шлаке не обнаружено.

Аналогичные эксперименты были проведены при использовании предварительно прокаленной Буруктальской руды. Полученные результаты аналогичны результатам, полученным при проведении экспериментов с сырой рудой за исключением образования менее 0,1 грамма чугуна (менее 0,7% отн. от массы общего железа в шихте) в усадочной раковине на границе шлак – остаточный уголь.

На следующем этапе помимо кислорода, шлак барботировался метаном с использованием фурмы «труба в трубе». При этом моделировалась совместная подача топлива и кислорода в расплав, реализуемая в промышленных ПЖВ. Использование системы «труба в трубе» обеспечивает смешение подаваемых природного газа и кислорода непосредственно в расплаве. По внешней трубке осуществлялась подача кислорода, а по внутренней трубке подавался природный газ. Замена восстановителя с древесного угля на кокс также не привела к каким-либо изменениям: металлическая фаза не образовалась.

Дальнейшие эксперименты проводились при использовании азота в качестве газа, барботирующего шлаковый расплав. Время загрузки руды составляло 10, 20 и 30 минут. В результате, помимо шлаков и остаточного углерода, на дне тиглей наблюдалась металлическая фаза. Шлак и металл были направлены на исследования методами аналитической химии. Результаты, представленные в таблицах 3.13 и 3.14, показывают, что использование  $N_2$  в качестве барботирующего газа позволяет получить ферроникель с извлечением до Ni 95% отн. из сухой руды. Однако при этом образуется бедный по содержанию никеля ферроникель (6% масс Ni), либо более богатый ферроникель (18% масс. по Ni), но с низкими показателями извлечения никеля в ферроникель (ниже 80% отн.).

Получение ферроникеля при использовании шихты (руда + уголь) и продувкой шлака кислородом или газовой смесью  $CH_4$  и  $O_2$  в лабораторных условиях не увенчалось успехом. Лабораторные испытания при продувке шихты (руда + уголь) азотом показали возможность получения ферроникеля. Несмотря на относительно высокие показатели извлечения Ni 77,6-95,0 % отн, что значительно ниже, чем при плавке восстановленного огарка ОНР (91,7-97,4% отн.), плавка руды в барботируемом азотом шлаке позволяет получать ферроникель ограниченного состава по никелю (5-20% масс.). Содержание углерода и фосфора в ферроникеле, полученном при плавке сырой руды существенно выше, чем в ферроникеле, полученном при окислительной плавке предварительного восстановленного огарка (таблица 3.13). Последнее обстоятельство обусловлено окислением столь вредных для ферроникеля компонентов как сера, фосфор и углерод при реализации окислительной плавки огарка.

### 3.5 Классификация доступных промышленности твердых восстановителей

#### 3.5.1 Твердые минеральные восстановители, используемые для твердофазного восстановительного обжига

Наиболее распространенным типом восстановителей, используемых для твердофазного обжига, является твердое минеральное топливо. Существует множество видов как искусственных, так и природных видов углеводородного топлива. В связи с этим, до начала обсуждения влияния характеристик топлива на показатели восстановления, целесообразно рассмотреть основные свойства и используемые классификации твердого минерального топлива.

Твёрдое топливо подразделяется на естественное топливо и искусственное. К первому типу относятся топливо, добываемое на поверхности земли или в её недрах, такое как ископаемые угли (бурый и каменный), дрова, торф, а ко второму – получаемое путём переработки естественного топлива, например, кокс, полукокс, термоантрацит и др.

Такие виды твердого топлива как древесина, торф и древесный уголь из дальнейшего рассмотрения были исключены из-за высокой себестоимости и низкой эффективности их использования в качестве восстановителя в процессе твердофазного обжига в трубчатой печи.

Ископаемые угли подразделяются на гумусовые (образованные из остатков высших растений) и сапропелевые (образующиеся из остатков низших растений, в основном из водорослей). Различают несколько типов углей, отличающихся по внешнему виду (блеску), строению, прочности, спекаемости, обогатимости, выходу летучих веществ и продуктов термической переработки. Эти характеристики обусловлены различием физических и физико-химических свойств отдельных типов углей. Рассмотрим основные типы твердых восстановителей и продуктов их коксования, использующиеся в металлургии черных и цветных металлов

**Бурый уголь** – представляет собой самую низкую стадию превращения исходного растительного вещества. Он занимает среднее положение между торфом и каменным углём по физико-химическим свойствам и химическому составу. К особенностям бурых углей можно отнести высокую гигроскопичность, обуславливающую высокую влажность (более 40%), чрезвычайно низкую склонность к спекаемости, лёгкую окисляемость и самовозгорание, высокий выход летучих веществ, наличие в составе гуминовых кислот, низкую теплоту сгорания горючей массы.

Основная масса бурого угля используется в качестве энергетического топлива, остальное применяется как технологическое сырьё для газификации и химической переработки [27].

**Каменный уголь** – следующая стадия превращения растительного материала.

Каменный уголь характеризуется большей твёрдостью, более высокой плотностью (истинной), низкой влажностью (3-13% масс), пониженным содержанием водорода и кислорода,

повышенным содержанием углерода. Большая часть каменных углей имеет гумусовое происхождение.

Одним из важнейших свойств каменных углей определённой степени углефикации является спекаемость. Именно на ней основан процесс коксования, в результате которого из них получают кокс, являющийся важнейшим металлургическим топливом и твердым восстановителем.

Значительная часть гумусовых каменных углей используется в качестве энергетического топлива.

**Антрацит** представляет собой высшую степень углефикации природного материала. Характеризуется наивысшими для природных каменных углей показателями твёрдости и плотности, отличается значительным блеском.

Антрацит применяют в качестве топлива, в процессах агломерации железных руд, в производстве угольных электродов и углеграфитовых изделий.

**Горючие сланцы** – ископаемое твёрдое топливо сапропелитовой природы. Они отличаются высоким содержанием минеральных веществ (до 40% масс).

Горючие сланцы преимущественно используют для термохимической переработки на жидкие продукты и сланцевый газ. Последний уже несколько десятков лет рассматривается в качестве возможной альтернативы природному газу, однако высокая себестоимость сланцевого газа не позволяет ему составить серьёзную конкуренцию даже пропан-бутановой смеси, не говоря о метане.

**Полукокс** – искусственное топливо, получаемое при нагревании угля или торфа до температур 500-600°C без доступа воздуха. Применяется в газогенераторах и химической промышленности.

**Кокс** – искусственное топливо, получаемое нагревом углей, торфа, нефтяного и каменноугольного пека до 900-1000°C без доступа воздуха. Продукты коксования находят применение во многих отраслях: в чёрной и цветной металлургии, в машиностроении, химической промышленности, производстве взрывчатых веществ, органических красителей, сельском хозяйстве, в дорожном строительстве и для других целей.

В настоящем разделе была рассмотрены восстановители, относящиеся к различным стадиям зрелости и природе происхождения (природные и искусственно полученные)

В международной классификации [27] каменным углем считается такое вещество, теплота сгорания которого превышает 5700 ккал/кг на влажную беззольную массу (в равновесном состоянии с воздухом при 30°C и 96% относительной влажности). Угли делятся по основным показателям, таким как: теплота сгорания, выход летучих веществ, спекаемость и коксуемость. По этой классификации угли разделены на классы в зависимости от выхода летучих

веществ. При выходе летучих веществ более 33% они делятся на классы в соответствии с теплотой сгорания.

Следует отметить, что большее значение имеет не общий выход летучих компонентов, а его состав, таких как  $N_2$ ,  $CO_2$ ,  $H_2$ ,  $CH_4$ .

Обзор известных на сегодняшний день данных о твёрдых восстановителях показал, что твердые минеральные восстановители преимущественно рассмотрены в литературе как топливо. В связи с этим при их исследовании особое внимание уделялось соответственно таким характеристикам, как теплотворная способность, состав газов от сжигания, влажность, зольность, температура возгорания и горения, а также прочность кусков.

В литературе содержатся крайне ограниченные сведения о влиянии состава и свойств твёрдых природных или синтетических углеводородов на показатели их взаимодействия с кислородом оксидов. Практически не обсуждается вопросы выбора твердого восстановителя для реализации пирометаллургических процессов восстановления оксидов. Подход к выбору твёрдого восстановителя для пирометаллургических процессов преимущественно либо «региональный» (выбирается восстановитель, добываемый поблизости к металлургическому заводу), либо примитивно-экономичный (в процесс восстановления подается самый дешевый из доступных видов твердого восстановителя). Данных о том, что выбор оптимального восстановителя проводился бы с технологической точки зрения, обнаружено не было.

Так, например, в работе [27] твёрдые восстановители рассматриваются только для получения тепла, а в качестве важнейших теплотехнических характеристик указаны такие как: теплота сгорания (высшая и низшая), максимальная энтальпия, жаропроизводительность. В работе [46] также сказано, что основным направлением переработки и использования углеродистого материала является получение разного вида топлива, что отражено на рисунке 3.6.

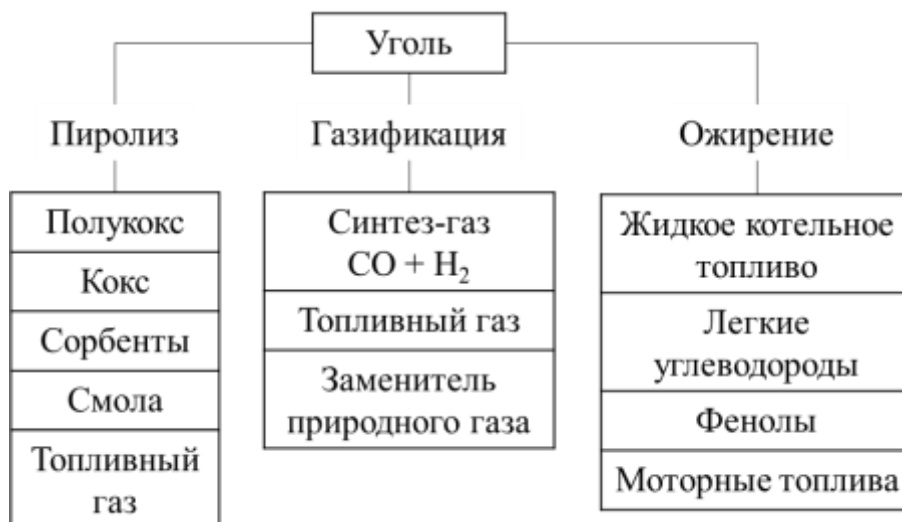


Рисунок 3.6 - Применение угля для получения топлива

В работе [19] рассматриваются процессы известные процессы пиролиза, гидропиролиза, коксования, газификации и гидрогенизации углей. Также отдельная глава посвящена нетрадиционным методам переработки твердых восстановителей таким как, суперкритическое ожигание углей, ионное гидрирование, термическое растворение и другие.

Таким образом, следует рассмотреть ранее практически не обсуждаемые характеристики твёрдых восстановителей, определяющих степень восстановления оксидных материалов при реализации твердофазного обжига.

### 3.5.2 Пиролиз твёрдых восстановителей

При нагреве угля происходит выделение в газовую фазу летучих компонентов. Основными газами являются водород  $H_2$ , монооксид углерода  $CO$ , диоксид углерода  $CO_2$ , сероводород  $H_2S$ , а также углеводороды (метан  $CH_4$ , этан  $C_2H_6$ , пропан  $C_3H_8$ , бутан  $C_4H_{10}$ , этилен  $C_2H_4$ , бензол  $C_6H_6$ ).

Рассмотрим подробнее процесс пиролиза, то есть процесса термического разложения углеродистых материалов по стадиям.

При нагреве угля до температуры выше  $120^\circ C$  происходит удаление физически связанной влаги и адсорбированных газов. При температурах более  $200^\circ C$  начинается выделение некоторого количества воды, образующейся при термическом разложении органической массы углерода, а также диоксида углерода. В интервале температур  $250-325^\circ C$  процессы разложения угольного вещества идут более интенсивно. Усиливается выделение паров воды, диоксида углерода, выделяется некоторое количество органических соединений серы. На этой стадии заметно уменьшается содержание кислорода в угле. При температурах выше  $350^\circ C$  начинается разложение основной органической массы угля. При этом процессы идут в двух разных направлениях: образование твёрдых продуктов, различающихся повышенным содержанием углерода и низким – водорода, и образование жидких и газообразных (летучих) продуктов, обогащённых водородом. Между этими группами продуктов и происходит перераспределение водорода в ходе термического разложения [19].

Глубокое разложение органической массы угля, выделение жидких в обычных условиях веществ (смолы) завершается при температуре около  $550^\circ C$ . При этом остаётся твёрдый остаток – полукоксы, поэтому данный процесс обычно называют полукоксованием. При последующем нагревании протекают процессы дальнейшего уплотнения вещества полукоксы, формирование и развитие микрокристаллитных графитоподобных структур. Эти процессы сопровождаются отщеплением газообразных продуктов – в первую очередь водорода, а также некоторых количеств аммиака, метана, оксида углерода, азота. Примерно к  $900^\circ C$  завершается образование достаточно высокоуглеродистого твердого остатка – кокса. Нагревание до более высоких

температур (2500-3000°C) приводит к росту упорядоченности его структуры, укреплению (особенно при температурах выше 1800°C) микрокристаллитов графита [19].

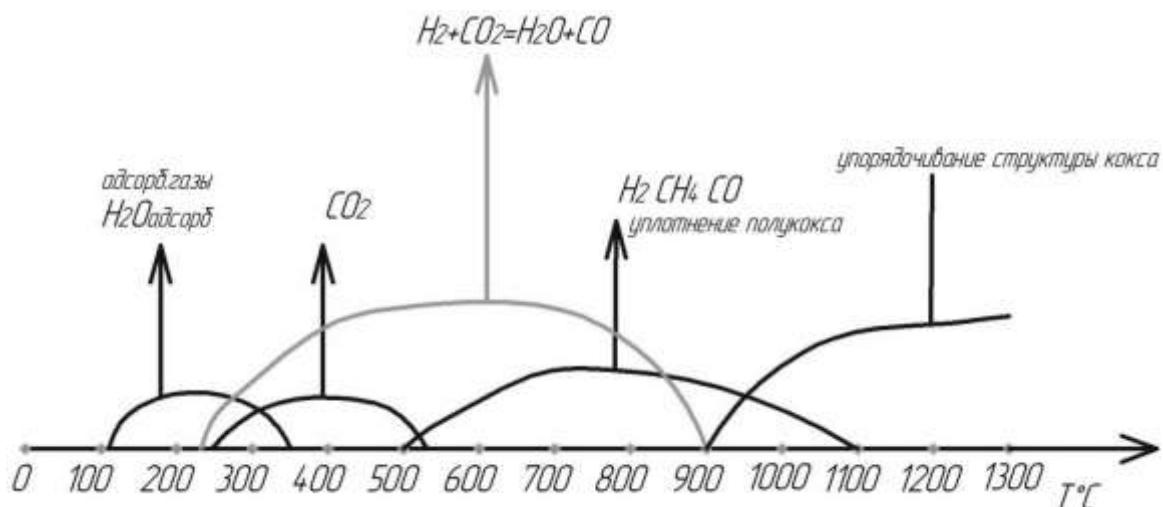


Рисунок 3.7 - Вещества, выделяющиеся в процессе нагрева твёрдых восстановителей и процессы, происходящие при этом, в зависимости от температуры

Характер разрушения химических связей при термическом разложении зависит от скорости нагревания угля. При медленном нагреве избирательно разрушаются наименее прочные связи. При большой скорости нагревания увеличивается скорость разрушения связей. Однако она отстаёт от темпа повышения температуры, поэтому процесс разрушения сдвигается в область более высоких температур. При перегреве угля одновременно разрываются и слабые, и более прочные связи. Поэтому разрушение исходной органической массы приобретает более случайный характер.

Разложение твердого восстановителя при нагреве сопровождается не только дегазацией сорбированных газов и разрушением углеродистого остатка, происходит превращения компонентов выделяющейся газовой фазы.

В частности, можно выделить такие реакции как взаимодействие воды и монооксида углерода (реакция 3.10), а также реакцию разложения метана (реакция 3.11).

Сравнение термодинамической прочности связи  $H_2O$  и  $CO_2$  показывает, что при температурах ниже 900°C более сильным восстановителем является монооксид углерода, а при температурах выше – водород. Равновесие реакции (3.10) ниже 900°C смещено, в сторону образования  $CO$ , а выше 900°C в обратном направлении с получением  $CO_2$  [46].



Реакция разложения метана при температурах, выше 1000°C происходит с образованием водорода:



Реакция *разложения метана* на элементы заметна лишь при достаточно длительном нагреве, так как, несмотря на то, что термодинамически этот путь наиболее вероятен, скорость полной перестройки всей молекулы с разрывом четырех связей С - Н не может конкурировать со скоростью образования метиленового радикала. Достижение термодинамического равновесия при низких температурах возможно только с применением катализаторов. При температурах выше 1100°C реакция разложения метана на Н<sub>2</sub> и С совершается достаточно быстро [47]. Можно считать, что в условиях проведения исследования метан не разлагался на сажу и водород, поэтому весь водород – это водород, выделившийся из восстановителя.

Таким образом, можно предположить, что основными параметрами, характеризующими минеральное топливо как восстановитель при восстановительном обжиге наравне с углеродом восстановителей можно назвать состав и объём летучих компонентов.

Согласно теории, восстановление твердым углеродом осуществляется посредством газовой фазы, а именно, СО, которая регенерируется при взаимодействии СО<sub>2</sub> с углеродом. Этот механизм справедлив для оксидов малой и средней прочности. [13,14]

В работе [12] исследователи также склоняются к тому, что восстановление, при использовании твердых восстановителей, идет через газовую фазу так как при исследовании образцов восстановленных окатышей нефтекоксом на границе восстановитель-минерал не обнаружено более интенсивного восстановления. Таким образом обожженные окатыши руды Буруктальского месторождения равномерно восстанавливаются по всему объему исследованной пробы методом РЭМ-РСМА.

### 3.5.3 Механизмы твердофазного восстановления оксидных систем

Уголь используют в качестве восстановителя в металлургии меди, никеля, титана, кремния, олова и др., однако, несмотря на значительное число работ посвященных этому вопросу, механизм прямого восстановления в настоящее время недостаточно изучен [32].

Одной из основных схем взаимодействия, реакция 3.12 и 3.13, твердых оксида металла и восстановителя, является двухстадийный механизм, предложенный Л. Грюнером и развитый И.А. Соколовым, А.А. Байковым и М.А. Павловым.





По реакциям 2.10 и 2.11 кинетические сложности двух твердых веществ между собой исчезают, благодаря образованию газовой фазы в виде CO. Помимо двухстадийного механизма существует и иные схемы твердофазного восстановления. Например, восстановление диссоциацией малопрочных окислов элементов, характеризующихся низким сродством к кислороду.

В работе [32] приводятся исследования системы Mn – C – O. По результатам исследований был сделан вывод, что помимо основного механизма восстановления действуют и иные механизмы, влияние которых может возрастать или убывать в зависимости от условий протекания процесса

- Один из механизмов предполагает, что первоначально восстановление окислов начинается с помощью летучих компонентов используемых углей в диапазоне температур, при котором восстановление углеродной составляющей угля еще не происходит.

Рассмотрим схему взаимодействия твёрдого восстановителя и никелевого огарка при нагреве, представленную на рисунке 3.8 и близкую к стадийному механизму, предложенному Грюнером. На рисунке 3.8 схематично изображены частицы восстановителя и оксида никеля, находящиеся в контакте.

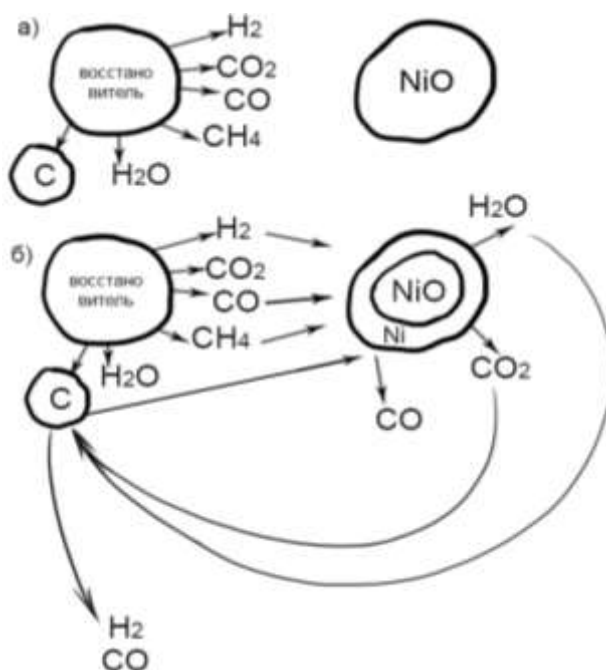
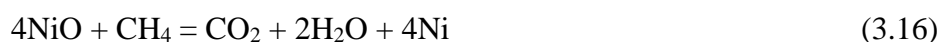
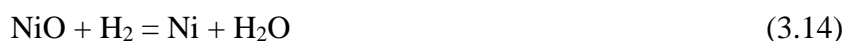


Рисунок 3.8 - Схема взаимодействия твёрдого восстановителя с частицами оксида никеля

При воздействии высоких температур из восстановителя, как уже было рассмотрено ранее, выходит влага, летучие компоненты, а также формируются твёрдые углеродсодержащие

продукты. Газообразные компоненты представляют собой в основном  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$  и  $CH_4$ . Молекулы летучей составляющей твердого восстановителя, покинув восстановительный агент, «приближаются» к поверхности оксида и, взаимодействуя с ней, «отрывают» кислород, после чего «удаляются» от поверхности. С течением времени всё большая поверхность оказывается состоящей из восстановленного никеля, а оксид остаётся внутри частиц. Газы диффундируют в частицу и «отрывают» кислород. Стоит отметить, что чем более мелкий и пористый оксидный материал используется, тем быстрее и полнее будет протекать процесс восстановления.

Рассмотрим влияние состава газовой фазы, выделяющейся при нагреве твердого восстановителя, на показатели восстановления. Химизм реакций взаимодействия газообразных веществ с никелевым огарком упрощённо можно представить следующим образом:



Газообразные продукты реакций восстановления оксида никеля реакции (3.14) – (3.16) непосредственно контактируют с углеродом твёрдого остатка дегазированной восстановителя и могут с ним взаимодействовать при высоких температурах. В результате кислородный потенциал газовой фазы снижается, газ становится «восстановительным». Реакция взаимодействия водяного пара с углеродом активно протекает при температурах выше  $800^{\circ}C$ :



Основными восстановительными агентами газовой фазы являются водород и монооксид углерода, поэтому повышение их содержания в восстановителе влияет на полноту протекания процесса восстановления.



Реакции восстановления  $CO_2$  и  $H_2O$  (реакции (3.17) и (3.18)) протекают при взаимодействии газа с твёрдым веществом - углеродом, следовательно, чем выше пористость углерода, тем выше скорость этих реакций и тем быстрее происходит «регенерация» восстановительного потенциала газовой фазы, являющейся основным двигателем процесса восстановления вследствие малой площади поверхности твердое – твердое.

Кроме того, высокая пористость и большое количество открытых пор также позволяют происходить более интенсивному выходу летучих веществ из твердых восстановителей, увеличивая скорость восстановления.

Помимо водорода, метана и оксидов углерода, летучие компоненты минерального топлива обязательно представлены влагой. Выделяющийся при нагреве водяной пар будет разбавлять восстановительные газовые компоненты. Кроме того, водяной пар снижает восстановительный потенциал газовой смеси.

Таким образом, рост содержания влаги в минеральном топливе в общем случае негативно влияет на его восстановительную способность.

Зольность остатка также в некоторой степени влияет на восстановительную способность твердого минерального топлива. Минеральные вещества понижают теплоту сгорания преимущественно вследствие уменьшения содержания горючих компонентов и увеличения расхода тепла на нагрев и плавление минеральной массы, а также загрязняют собой восстановленный огарок. Зола, как упоминалось выше, является балластом, т.е. чем выше зольность, тем больше будет расход восстановителя.

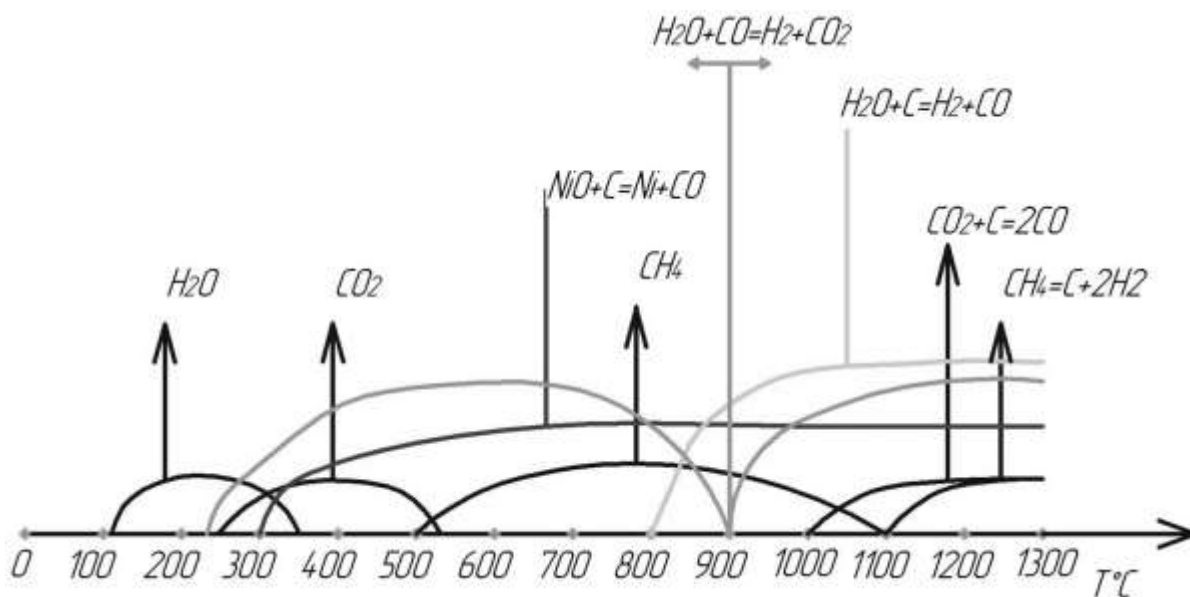


Рисунок 3.9 - Схема выделения и взаимодействия различных летучих веществ

На рисунке 3.9 показаны температурные диапазоны газовыделения и протекания реакций. Как видно, восстановление оксида никеля начинается примерно при температурах начала разложения органической массы угля. Оксид никеля начинает взаимодействовать с углеродом, а при более высоких температурах и с выделяющимися восстановительными газами.

Проведем исследование восстановительной способности серии углеродсодержащих восстановителей.

### 3.6 Оценка и сравнение эффективности работы восстановителей

#### 3.6.1 Исследование углеродсодержащих восстановителей термогравиметрическим методом (ТГА)

Методика эксперимента по исследованию восстановителей методом ТГА, рассмотрена в предыдущем разделе. Результаты экспериментов представлены в таблице 3.14.

Таблица 3.14 - Результаты полученных образцов при использовании термоаналитического оборудования

Тип восстановителя	m, мг	m <sub>кoн</sub> , мг	Атмосфера в камере печи		Углеродный остаток	T <sub>нач</sub> вых. летуч, °С	T <sub>окон</sub> вых. летуч, °С	T <sub>нач</sub> горен, °С	T <sub>окон</sub> горен, °С
			↓m, % под N <sub>2</sub>	↓m, % КВС 33% об. O <sub>2</sub>					
			летуч, % масс	C % масс.					
Бачатский	31,1	3,1	33,8	51,8	14,3	100	820	480	1000
Кокс КО-2 <sup>19</sup>	23,8	1,8	0,8	88,2	11,1			640	1000
Антрацит	53,8	0,5	4,5	89,6	3,1	100	568	534	1000

Результаты, представленные в таблице 3.14, подтверждают, что содержание углерода в коксе и антраците выше остальных углеродсодержащих материалов и равняется 88,2% и 89,6% масс., соответственно. Следует заметить, что окисление углеродной составляющей исследуемых образцов начинается при различных температурах. Кроме того, большинство образцов по достижении температуры соответствующей температурной выдержки продолжали окисляться. Продолжительность окисления при T=1000°C для каждого образца различно и изменялось в диапазоне от 4 до 50 минут. Полученные результаты экспериментов, представленные в таблице 3.14, не позволяют оценить скорость окисления углеродной составляющей материалов из-за того, что процесс окисления протекает при постоянно растущей температуре.

Следующий этап работы был посвящен исследованию скоростей окисления углерода в восстановителях, предварительно лишенных летучих составляющих, при постоянной температуре и окислительной атмосфере, содержание O<sub>2</sub> достигало 40% об. Помимо ранее исследованных восстановительных агентов, также производился анализ древесного и бурого углей. Методика эксперимента также была представлена ранее в главе 1.

Эксперименты проводились при использовании 5 видов углеродсодержащих материалов: кокс КО-2, антрацит, древесный уголь, бурый уголь. Результаты экспериментов представлены на рисунке 3.10 и в таблице в приложение Д.

<sup>19</sup> Твердый восстановитель, полученный при пиролизе углей, орех КО-2 ГОСТ 8935-77, Поставщики ПАО "Кокс" и ООО "ТК Евраз Холдинг"

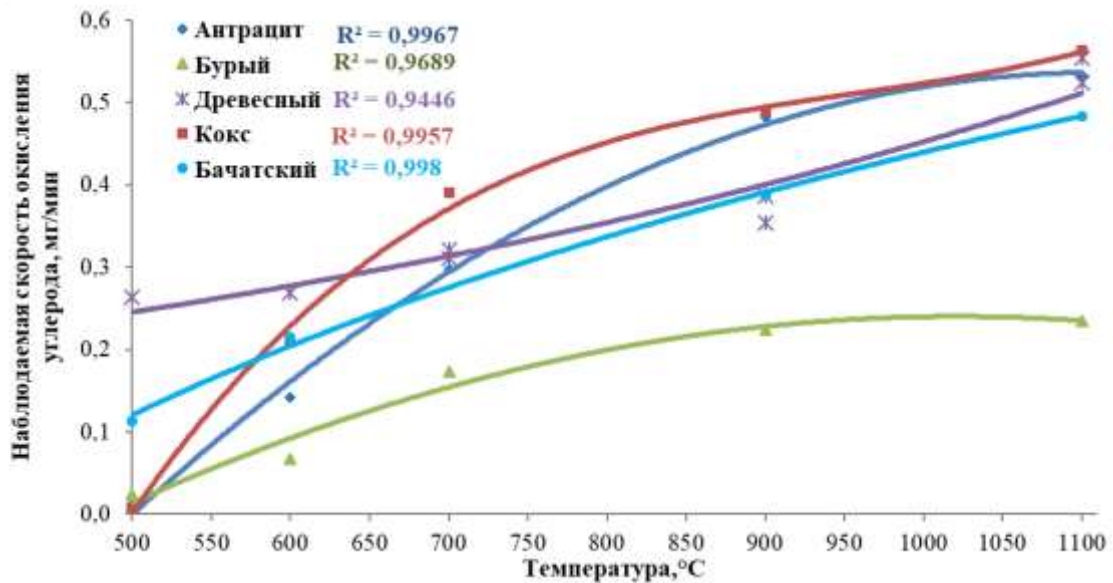


Рисунок 3.10 - Скорость окисления углерода за единицу времени при различной температурной выдержке

Результаты, представленные на рисунке 3.10, показывают, что скорость окисления твердых горючих ископаемых (ТГИ) буроугольной стадии зрелости в 1,5-2 раза ниже остальных углерод содержащих материалов, кроме того при изменении температуры скорость окисления практически не меняется. Лучшие результаты окисления показал кокс КО-2, скорость окисления в исследуемом диапазоне температур выше остальных ТГИ, кроме того высокое содержание углерода, сравнимое с антрацитом и древесным углем позволяет считать его лучшим из исследуемых восстановителей. Несколько худшие результаты окисления, чем кокс показали антрацит и древесный уголь. Однако следует отметить, что самым эффективным восстановителем при низкотемпературном восстановлении является древесный уголь, который имеет высокое содержание углерода и развитую удельную поверхность.

В тоже время скорость окисления антрацита ниже температуры 900°C, а кокса ниже 700°C существенно снижается. В диапазоне 500-700°C лучшими восстановителями будут являться древесный и каменный уголь Бачатского месторождения. Таким образом, низкотемпературный восстановительный обжиг лучше производить при использовании каменного или древесного угля. Летучие твердых горючих ископаемых богатые восстановительными газами будут служить катализатором процессом, а, следовательно, возможно протекание восстановительных процессов при более низких температурах, что позволит снизить энергозатраты и удешевить производство. В тоже время высокое содержание влажности в восстановителях, например, бурых углях, не позволит получить значительный эффект при восстановлении системы MeO. С другой стороны, в некоторых технологических

процессах необходимо препятствовать окислению восстановителей до определенных температур ввиду кинетических ограничений процессов восстановления окислов. Также в промышленности имеет место комбинирование разных типов восстановителей, которое позволяет осуществить протекание восстановительных процессов в широком диапазоне температур. В следующем разделе произведен анализ газовой составляющей твердых горючих полезных ископаемых.

### 3.6.2 Определение газовой составляющей восстановителей

Анализ газовой выделенной твёрдых восстановителей производился при исследовании широкого спектра восстановителей естественного и искусственного происхождения. В исследуемую группу вошло семнадцать ископаемых углей (от бурого до антрацита) и шесть видов искусственного топлива. Исследования по газовой выделенной различных видов твёрдых восстановителей реализовано в электрической печи и производилось, при температуре  $1100 \pm 5^\circ\text{C}$ , при продолжительности в 20 минут. Методика проведения экспериментов описана в разделе 2.3.1.2. Исследование углеродсодержащих восстановителей.

Результаты проведенных исследований представлены на рисунках 3.11-3.13 и в таблице 3.15.

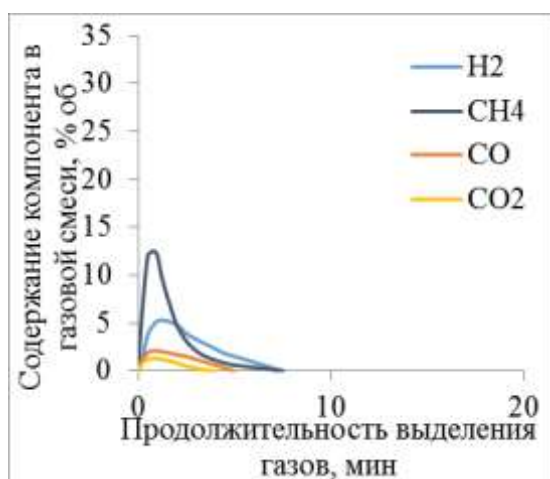


Рисунок 3.11 - Характер газовой выделенной при пиролизе кокса

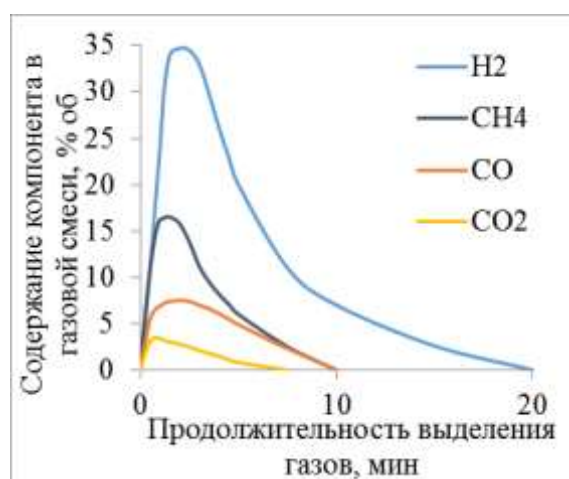


Рисунок 3.12 - Характер газовой выделенной при пиролизе Бачатского угля

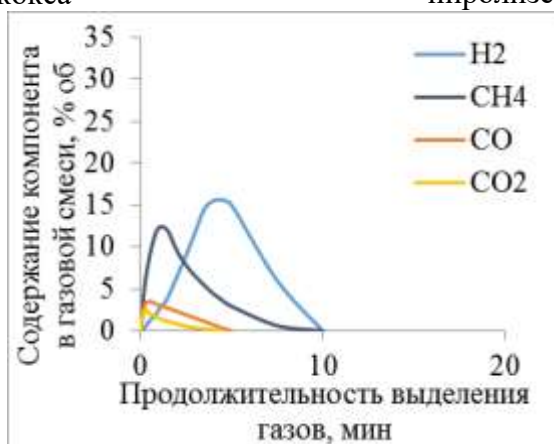


Рисунок 3.13 - Характер газовой выделенной при пиролизе антрацита

На рисунках 3.11-3.13 представлены характерные зависимости содержания выделяющихся летучих компонентов в газе, образующемся при пиролизе выбранных твёрдых восстановителей (антрацита, Бачатского и кокса) от продолжительности обжига.

При рассмотрении приведенных зависимостей можно отметить, что характер выделения газов при пиролизе восстановителей сильно различается. Заметно меняются такие параметры, как интенсивность выделения газов, соотношение газов в отдельные моменты времени и порядок их выделения, а также продолжительность выделения различных газов.

При пиролизе антрацита (рисунок 3.13) первичными газами пиролиза являются метан и оксиды углерода, объемное соотношение водородсодержащих газов, выделившихся в ходе всего процесса близко к единице ( $H_2/CH_4=1,35$ ). Максимальное содержание водорода в газовой смеси не превышает 16% (об.), а метана – 12% (об.).

При пиролизе угля с меньшей степенью углификации выделение метана и водорода начинает происходить практически одновременно (рисунок 3.12). Максимальное содержание водорода в газовой смеси составляет 35% (об.), а соотношение  $H_2/CH_4$  составляет 3,5. Выделение оксидов углерода для указанных углей носит подчиненный характер.

Выделение газов при пиролизе искусственных видов твердых восстановителей весьма незначительно. Например, при пиролизе кокса (рисунок 3.11) общий объем выделившегося метана больше объема водорода, что свойственно и для других видов твердого восстановителя, прошедших термическую обработку в процессе коксования. Выделение газов закончилось довольно быстро, по сравнению с другими видами рассмотренных восстановителей.

В таблице 3.15 приведён рассчитанный по приведенным выше и аналогичным кривым газовыделения объем газов, выделяющихся при пиролизе. Также, в таблице показаны соотношения выделяющихся газов ( $H_2/CH_4$  и  $CO/CO_2$ ) и оцененное распределение водорода по формам (молекулярный водород, метан, водяной пар и твердый остаток). Соотношения выделяющихся газов показаны на рисунках 3.14 и 3.15.

Из представленных в таблице данных видно, что у восстановителей разных марок объём и состав выделяющихся летучих различен, но основным восстановительным газом является водород. Для наглядной оценки распределения восстановительных газов, построим зависимости соотношений восстановительных газов от выхода летучих для естественных и искусственных восстановителей, рисунки 3.14 и 3.15.

Таблица 3.15 - Объем газов, выделяющихся в процессе пиролиза твердых восстановителей при температуре 1100°C

№	Марка восстановителя	V <sub>r</sub> %	Объем выделившихся газов, литров / 100 грамм				$\frac{H_2}{CH_4}$	$\frac{CO}{CO_2}$	Распределение водорода, %		
			H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO	CO <sub>2</sub>			H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O+КОКС
<b>ЕСТЕСТВЕННЫЕ</b>											
1	Уголь Бабаевского м-я	63,0	5,02	1,47	1,98	2,61	3,40	0,76	25,5	15,0	59,5
2	Уголь Гремячинского м-я	47,0	9,58	4,42	3,04	3,07	2,17	0,99	21,5	19,8	58,7
3	Уголь Шубаркульского м-я	44,0	9,70	2,99	3,80	4,12	3,25	0,92	27,6	17,0	55,4
4	Уголь Тарбагатайского м-я	43,0	8,89	2,78	4,11	3,62	3,20	1,14	28,8	18,0	53,2
5	Уголь Интинского м-я	39,0	11,15	3,25	4,75	3,66	3,44	1,30	32,6	19,0	48,4
6	Уголь №1 Донецкий бассейн	38,5	15,68	4,20	3,61	2,24	3,74	1,61	34,6	18,5	46,9
7	Уголь Экибастузского м-я	32,5	11,89	2,75	4,72	2,00	4,32	2,35	37,8	17,5	44,7
8	Уголь Воркутинского м-я	31,0	20,14	5,03	3,29	1,16	4,00	2,85	44,1	22,0	33,9
9	Уголь №1 Кемеровского м-я	27,5	18,69	4,92	4,14	1,38	3,80	3,00	43,7	23,0	33,3
10	Уголь Бачатского м-я	23,0	21,07	5,96	3,35	1,11	3,53	3,01	46,8	26,5	26,7
11	Уголь Прокопьевского м-я	21,0	21,18	6,14	2,72	0,87	3,45	3,12	46,9	27,2	25,9
12	уголь Кайерканского м-я	19,5	16,53	4,20	3,19	1,04	3,93	3,07	46,2	23,5	30,3
13	Уголь Анжерского м-я	15,0	16,97	5,38	1,58	0,50	3,16	3,16	44,8	28,4	26,8
14	Уголь №2 Кемеровского м-я	13,5	14,57	5,67	1,11	0,37	2,57	3,00	38,5	30,0	31,5
15	Уголь Аралического м-я	11,0	13,55	5,56	1,71	0,63	2,44	2,72	39,6	32,5	27,9
16	Уголь №2 Донецкий бассейн	8,0	11,05	5,01	0,78	0,30	2,20	2,58	36,4	33,0	30,6
17	Уголь ОАО «Гуковуголь»	3,5	5,12	3,79	0,65	0,33	1,35	1,95	24,6	36,4	39,0
<b>ИСКУССТВЕННЫЕ</b>											
18	Буроугольный полукокс ООО «Сибтермо»	16,0	8,54	5,09	1,72	0,63	1,68	2,75	28,7	34,2	37,1
19	Полукокс Колумбийского бас.	14,2	8,57	6,33	2,20	0,87	1,35	2,52	24,0	35,5	40,5
20	Полукокс Кузнецкого бас.	11,5	8,48	6,56	1,62	0,71	1,29	2,28	23,2	36,0	40,8
21	Нефтяной кокс НПЗ Пермь	7,9	20,10	6,72	0,38	0,19	2,99	2,04	37,4	25,0	37,6
22	Коксовая мелочь КМ-2 (Кольская ГМК)	2,5	1,71	2,29	0,45	0,27	0,75	1,69	14,4	38,6	47,0
23	Кокс КО-2	1,0	1,37	2,45	0,45	0,30	0,56	1,49	11,1	39,8	49,1

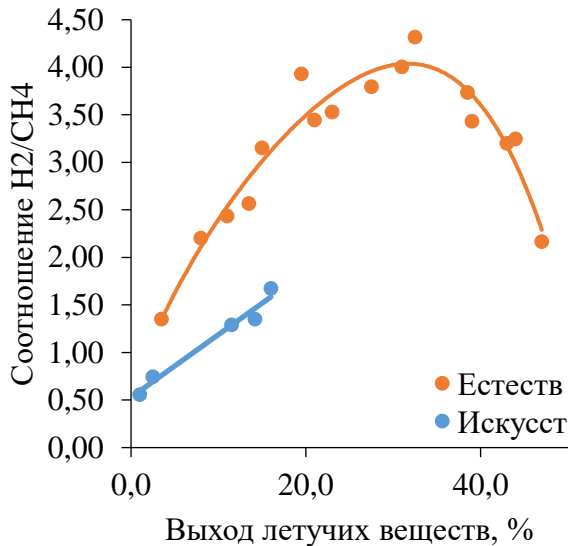


Рисунок 3.14 - Зависимость соотношения  $H_2/CH_4$  от выхода летучих веществ для восстановителей естественного и искусственного происхождения

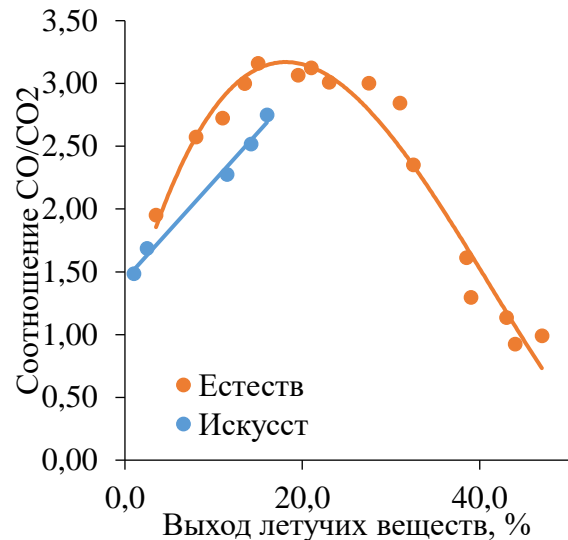


Рисунок 3.15 - Соотношение выделяющихся газов  $CO/H_2$  от выхода летучих веществ для восстановителей естественного и искусственного происхождения

Анализируя приведенные данные можно сделать ряд выводов относительно объема и состава газов, выделяющихся при пиролизе различных видов восстановителей.

Было установлено, что с увеличением содержания летучих компонентов в твердых восстановителях естественного происхождения происходит изменение распределения водорода между газовыми формами (рисунок 3.17). Восстановителям, содержащим от 5 до 20% летучих веществ, свойственно увеличение выделения молекулярного водорода. Восстановители, содержащие более 30% летучих веществ, напротив характеризуются снижением выделения молекулярного водорода, которое происходит на фоне резкого увеличения выделения водяного пара. Таким образом, в диапазоне от 20 до 30% летучих веществ наблюдается максимум перехода водорода в газовую фазу в виде молекулярного водорода.

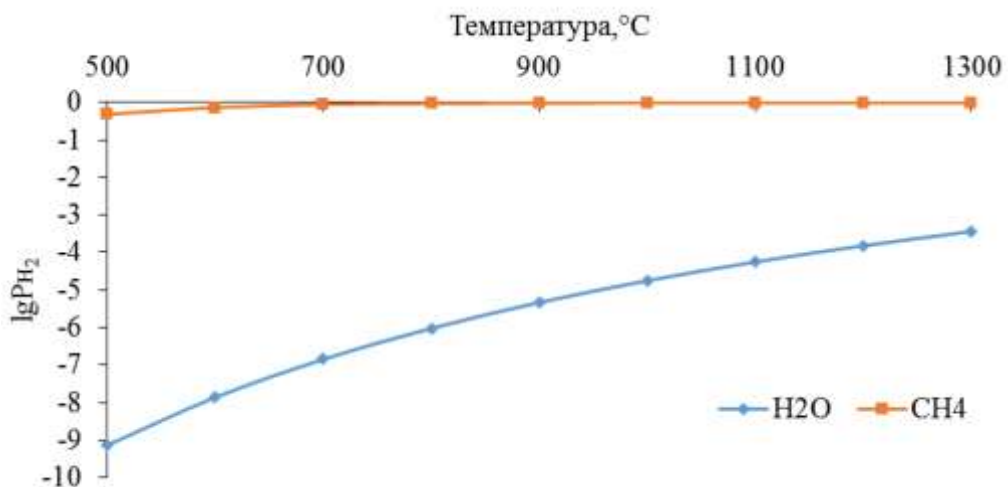


Рисунок 3.16 - Зависимости парциального давления водорода над  $CH_4$ ,  $H_2O$  от температуры в интервале температур 500-1300°C

На рисунке 3.16 показаны зависимости парциального давления водорода над  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  от температуры в интервале температур 500-1300°C. Как видно из рисунка, при одинаковых температурах, давление водорода над метаном выше, чем над  $\text{H}_2\text{O}$ . Однако при движении в область более высоких температур, парциальное давление водорода над  $\text{H}_2\text{O}$  приближается к значению давления над  $\text{CH}_4$ .

Таким образом, при повышении температуры, метан будет всё менее устойчив и склонен к разложению. Давление водорода над водяным паром в интервале температур 500-1300°C практически не изменяется.

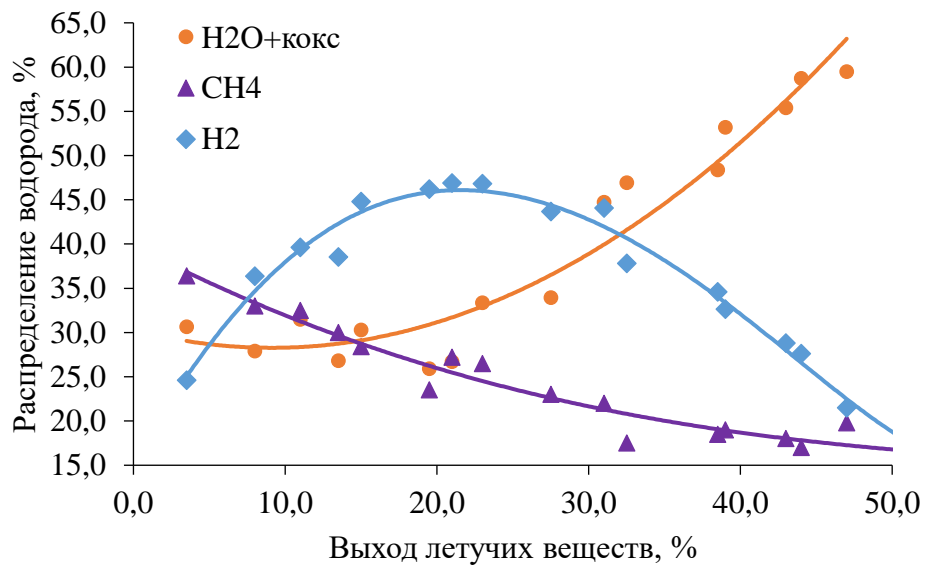


Рисунок 3.17 - Распределение водорода по формам при пиролизе восстановителей с различным содержанием летучих веществ (молекулярный водород, метан, водяной пар и твердый остаток)

Переход водорода в газовую фазу в виде метана с увеличением содержания летучих веществ в восстановителе монотонно убывает от значений близких к 35%, характерных для тощих углей и антрацита, до значений 15-17%, характерных для длиннопламенных и бурых углей. Данный факт, вероятно, косвенно свидетельствует об образовании более прочных связей С–Н в органическом веществе углей с высокой степенью углификации.

Максимум соотношения  $\text{H}_2/\text{CH}_4$  (как это видно из рисунка 3.14) приходится на угли, содержащие около 30% летучих веществ. При более высоком содержании летучих веществ данное соотношение уменьшается также из-за сокращения выделения водорода в молекулярной форме на фоне плавного уменьшения выделения метана. Для искусственных восстановителей соотношение  $\text{H}_2/\text{CH}_4$  находится в пределах от 0,5 до 1,7, для доменного кокса и коксовой мелочи данное соотношение меньше единицы.

Значения соотношений  $\text{CO}/\text{CO}_2$  для искусственных видов твердых восстановителей (также приведенные на рисунке 3.15 отдельно) лежит ближе к значениям соответствующих естественных видов твердого топлива (тощие - разновидность короткопламенных неспекающихся каменных углей и антрацит), чем в случае с соотношениями  $\text{H}_2/\text{CH}_4$ .

Было установлено, что максимальный объем восстановительных газов ( $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}$ ) выделяется при пиролизе естественных восстановителей: Бачатского, Каерканского месторождения и др., содержание летучих компонентов у которых лежит в пределах от 20 до 30%. Данный факт наглядно иллюстрируется зависимостью, приведенной на рисунке 3.18.

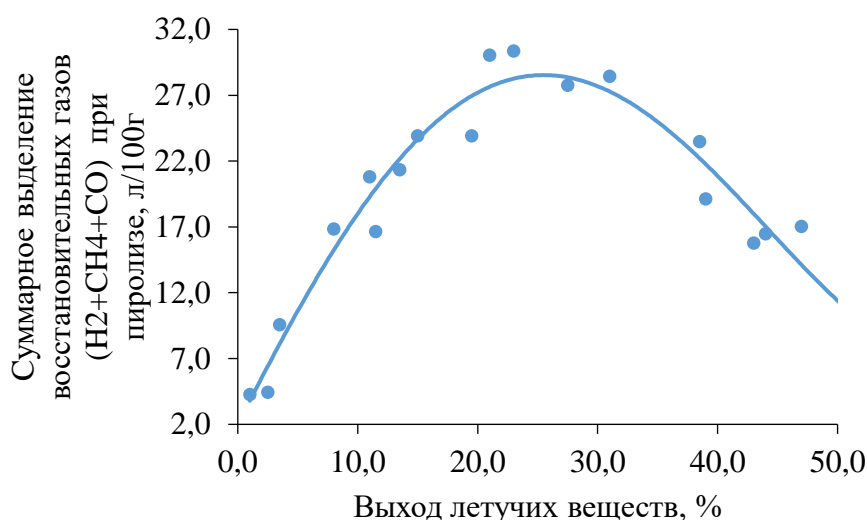


Рисунок 3.18 - Зависимость суммарного выделения восстановительных газов при пиролизе различных видов восстановителей от содержания летучих веществ в них

Таким образом, можно отметить, что для промышленной практики, в случае применения угля в качестве твердого восстановителя, а не только как топлива, и потенциальной возможности использовать выделяющиеся при термическом разложении твердого восстановителя газы, следует выбирать такую марку угля, содержание летучих компонентов в котором составляет 20 - 30%. Именно для таких восстановителей при пиролизе выделяется максимальный объем восстановительных газов ( $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}$ ).

При более низком содержании летучих веществ заметно понижается общий объем выделяющихся восстановительных газов и, соответственно, уменьшается потенциальная возможность их влияния на процесс восстановления. При более высоком содержании летучих веществ выделяющиеся газы имеют меньшую восстановительную способность, вследствие их более глубокой начальной окисленности (более интенсивном выделении  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ ), связанной с повышенным содержанием кислорода в такого рода углях.

Целесообразность использования восстановителей с содержанием летучих на уровне 20-30 %, показана в серии работ по восстановлению окисленного никелевого огарка [33,34,35]. В следующем разделе произведем оценку пористости анализируемых образцов восстановителей и ее влияние на окислительную способность.

### 3.6.3 Исследование прокаленных углеродсодержащих восстановителей методом РЭМ

Проанализируем пористость рассмотренных в предыдущем разделе восстановителей. Пористость исследована с помощью оптической микроскопии. На исследования направлены образцы предварительно прокаленных восстановителей: антрацита, бурого угля и кокса КО-2.

На рисунках 3.19 – 3.22 показаны изображения участков поверхности шлифов прокаленных восстановителей (антрацит, бурый и бачатский угли и кокс). Выбор обусловлен,

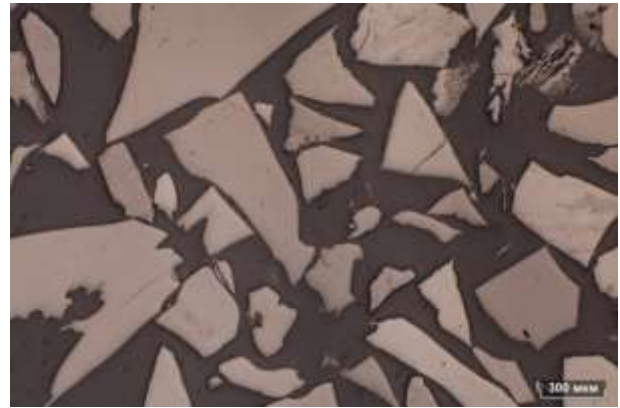
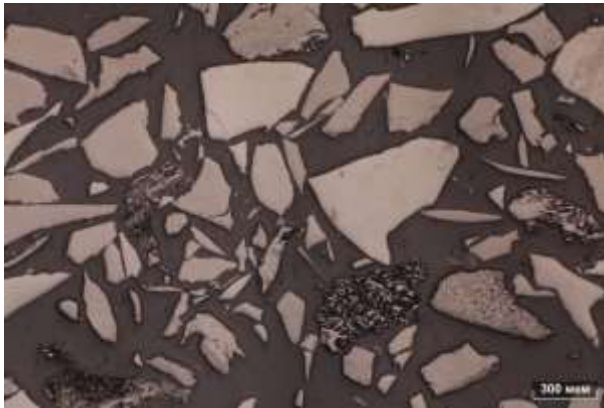


Рисунок 3.19 - Антрацит

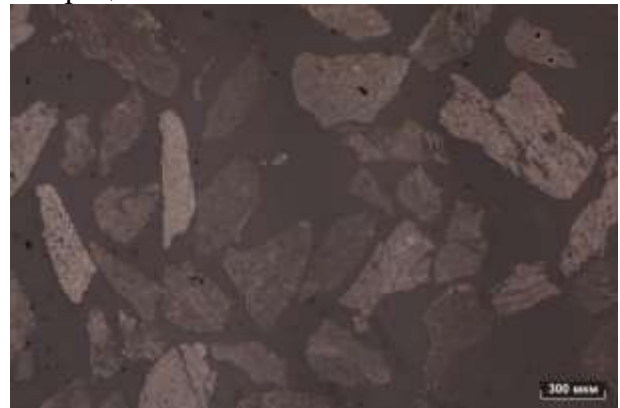
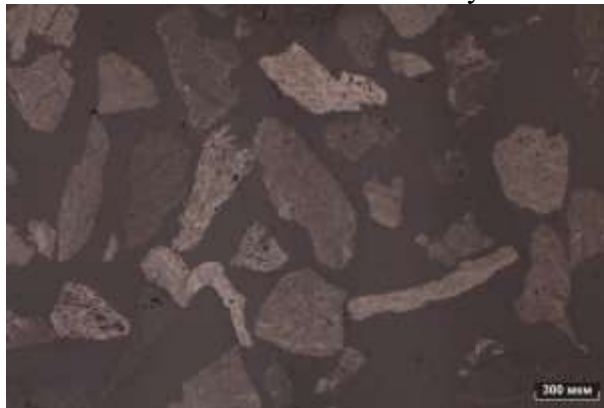


Рисунок 3.20 - Бурый уголь

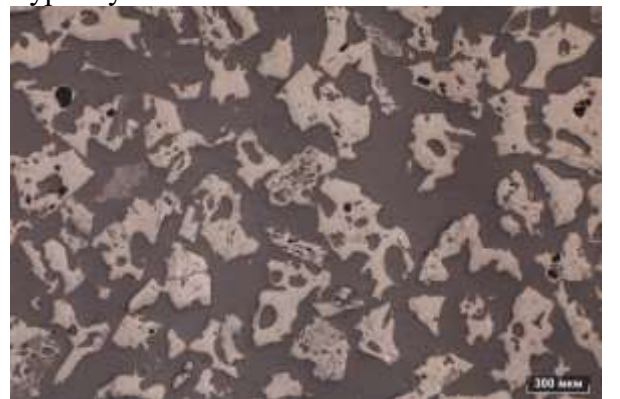


Рисунок 3.21 - Кокс

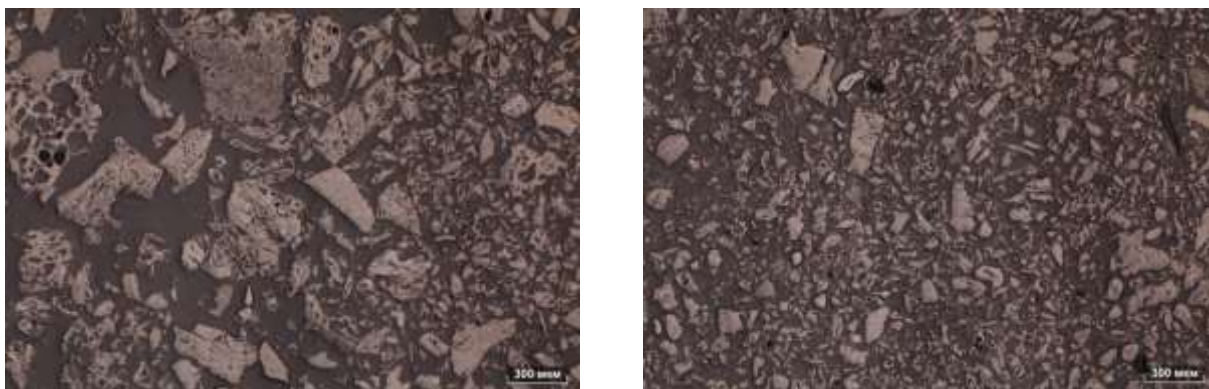


Рисунок 3.22 - Бачатский уголь

Как видно из представленных изображений, все четыре материала имеют различное количество и характер пор.

Можно отметить, что в буром угле наблюдается большое количество мелких пор практически по всей площади частиц (рисунок 3.20). Это обусловлено большим количеством летучих, содержащихся изначально в буром угле. Кокс отличается значительным количеством крупных закрытых пор (рисунок 3.21). Как известно, кокс является высокопористым продуктом, пористость достигается в процессе коксования. Бачатский уголь характеризуется как закрытыми, так и мелкими открытыми порами (рисунок 3.22) У антрацита пористость значительно ниже, чем у кокса и бурого угля (рисунок 3.19).

Как было отмечено выше, при увеличении степени углефикации увеличивается плотность и прочность угля, а также уменьшается пористость. В ряду: бурый уголь – антрацит – кокс просматривается снижение пористости от бурого угля к коксу, а также увеличение содержания и скорости окисления углерода. Для количественного определения пористости рассматриваемых твердых горючих ископаемых, проведены исследования при помощи абсортометра.

#### **3.6.4 Определение удельной поверхности прокаленных углеродсодержащих восстановителей**

Методика экспериментов рассмотрена в предыдущей главе. Результаты исследуемых образцов представлены в таблице 3.16.

Напомним, что исследованные образцы относятся к различным стадиям зрелости твердых горючих ископаемых (бурые угли, каменные угли, антрациты) и восстановителям подвергшихся пиролизической обработке (древесный уголь, кокс), что позволяет произвести оценку твердых топлив в широком диапазоне составов

Результаты исследования удельной поверхности подтвердили данные полученные на микроскопе. Прокаленный бурый уголь обладает большей удельной поверхностью, следующим по количеству пор следует древесный уголь. Кокс, антрацит и бачатский уголь имеют схожую

пористость. Высокая пористость древесного угля приводит к более высокой скорости окисления восстановителя при низких температурах (ниже 700°C), что подтверждается исследованиями методом ТГА см. таблице 3.17 и на рисунке 3.23. В тоже время бурого угля, у которого пористость еще выше эта вывод не подтверждается, так как уголь низкой стадии зрелости характеризуется высоким содержанием влаги, летучих и низким содержанием углерода (менее 18 % масс.)

Таблица 3.16 - Результаты исследования удельной поверхности прокаленных образцов

№	Проба	Навеска	T, °C	Время (мин)	Атм. давление мм.рт.ст.	Площадь удельной поверхности $S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /гр	Среднее значение $S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /гр
1	Древесный уголь	191,5	200	20	752	50,66	46,76
2		156,9				46,12	
3		151,8				47,39	
4		202,8				42,88	
5	Бурый уголь	323,6			752	85,28	83,63
6		326,5				77,73	
7		209,6				86,77	
8		256,1				84,75	
9	Бачатский уголь	263			763	0,98	1,03
10		377,2				1,13	
11		224,7				0,97	
12		448				1,06	
13	Кокс	291,4			763	2,25	1,87
14		404,5				1,7	
15		464,9				1,61	
16		462,4				1,92	
17	Антрацит	617,7			763	0,92	1,01
18		636,4				1,28	
19		736,9				0,86	
20		598				0,99	

Таблица 3.17 - Основные параметры рассматриваемых восстановительных агентов

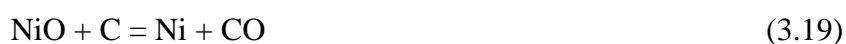
Восстановитель	летучие, %	C, %	Зола, %	Скорость окисления при 900°C, мг/мин	Скорость окисления при 1100°C, мг/мин	Площадь удельной пов-ти $S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /гр
Бурый уголь	42,2	16,1	39,9	0,22	0,23	83,63
Бачатский	21,3	64,7	15,2	0,39	0,48	1,03
Древесный уголь	5,7	79,0	15,5	0,37	0,54	46,76
Антрацит	2,4	86,3	11,9	0,48	0,53	1,01
Кокс КО-2	0,1	83,2	16,7	0,49	0,56	1,87

Антрацит и кокс обладают схожими параметрами и скоростями окисления, немного хуже себя ведет бачатский уголь, однако наличие значительного количества летучих компонентов ( $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $CO$ ) предположительно позволит показать лучшую степень восстановления окислов металлов при температурах ниже  $900^\circ C$  и компенсирует несколько более низкую скорость окисления, представленную в таблице 3.17. Оценка способности к восстановлению углеродным остатком и газовой фазы природных и искусственных восстановителей рассмотрена в следующем разделе.

### 3.6.5 Результаты исследования восстановления никелевого огарка летучими компонентами и углеродистым остатком твердых восстановителей

Для проведения исследований использовался никелевый огарок, содержание основных компонентов, которого представлен в таблице 3.18. Методика проведения исследований и оборудование описано в главе “Объекты и основные методики исследований” раздел 2.3.1.2. Исследование углеродсодержащих восстановителей

Соотношение огарок / восстановитель выбиралось из соображения стехиометрии. Пример расчёта для антрацита на 100г огарка приведён ниже.



$$m(Ni) = 100г; M(NiO) = 74,7 \text{ г/моль}; M(C) = 12,01 \text{ г/моль}$$

$$100 \quad - \quad m(C)$$

$$74,7 \quad - \quad 12,01$$

$m(C) = 16,064г$  – необходимая масса углерода. Учтём содержание углерода в восстановителе:

$$\frac{m(C) \cdot m(NiO)}{C} = \frac{100 \cdot 16,064}{86,30} = 18,61г \quad (3.20)$$

где  $C$  – содержание углерода в антраците.

Таблица 3.18 - Содержание основных компонентов в окисленном никелевом огарке

% масс.									
Fe <sub>общ</sub>	Ni	Co	S	Cu	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1,21	74,37	0,6	0,01	2,04	Не более 1,5				

Результаты экспериментов по восстановлению никелевого огарка газовой фазой и углеродным остатком представлены в таблице 3.19. Количество углерода выбиралось из расчётов стехиометрии. Для исследования восстановления огарка летучими компонентами,

восстановитель был взят в избытке, в связи с малым содержанием летучих в нём. Столбец таблицы 3.19. «Степень металлизации (стех.)» представлены данные о степени восстановления летучими компонентами при пересчёте на стехиометрическое количество.

Степень металлизации никеля была определена по формуле (3.21) как отношение никеля металлического к никелю общему, т.е. находящемуся в «металлической» форме и в форме «оксида».

$$\frac{Ni_{мет}}{Ni_{общ}} \cdot 100\% \quad (3.21)$$

Необходимо отметить, что термины «в металлической форме» и «в форме оксида» являются условными, так как речь идет о твердых растворах, для которых невозможно провести четкую границу между металлом и оксидом. Указанное обстоятельство, помимо вскрываемости фаз, ограничивает возможности фазового химического анализа.

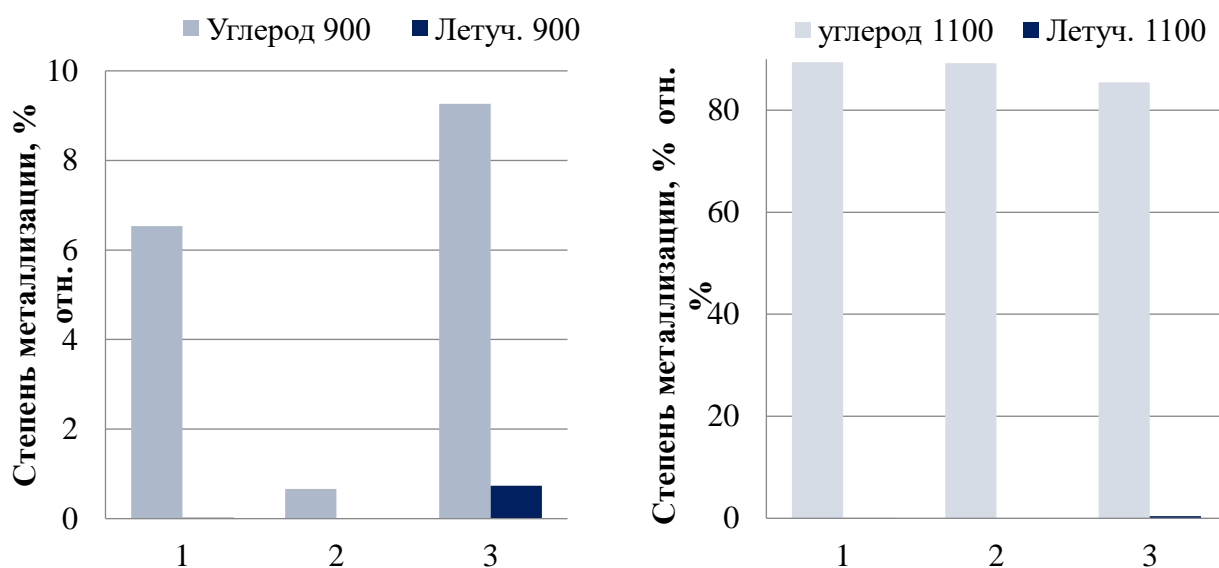


Рисунок 3.23 - Результаты исследований (1 – антрацит, 2 – кокс, 3 – бачатский уголь) восстановления никелевого огарка летучими компонентами и углеродистой частью для 900°C и 1100°C

Как видно из построенных гистограмм, при проведении эксперимента при температуре 900°C лучшим восстановителем оказался бачатский уголь, однако степень восстановления никелевого огарка невелика. Восстановление при использовании кокса практически не идет при температуре 900°C, как при использовании твердого углеродного остатка, так и при восстановлении летучими соединениями. Летучая составляющая восстановителя высшей стадии зрелости - антрацита обладает лучшей восстановительной способностью, так как содержание влаги и свободного кислорода в ней крайне мало.

Таблица 3.19 - Результаты исследования восстановления никелевого огарка летучими компонентами и углеродистой частью восстановителей

Восстановитель		Т, °С	Содержание, % масс					Степень металлизации, % отн.	Степень металлизации (стех.), % отн.
			Ni мет	NiO	С	Зола	Проч.		
<b>Антрацит</b>	Восстановление тв. углеродным остатком	900	4,09	74,41	11,19	1,88	8,42	6,53	
		1100	71,91	10,82	7,40	2,42	7,45	89,43	
	Восстановление летучими компонентами	900	85,10	0,00	0,07	0,00	14,83	100,00	0,021
		1100	82,04	9,03	0,02	0,00	8,90	92,04	0,013
<b>Кокс КО-2</b>	Восстановление тв. углеродным остатком	900	0,42	80,00	8,64	2,40	8,54	0,66	
		1100	72,33	11,13	6,90	3,08	6,55	89,21	
	Восстановление летучими компонентами	900	5,78	80,49	0,14	0,00	13,59	8,38	0,0013
		1100	35,87	53,66	0,02	0,00	10,45	45,97	0,0073
<b>Бачатский</b>	Восстановление тв. углеродным остатком	900	5,80	72,30	12,00	4,83	5,06	9,27	
		1100	62,03	18,50	7,55	5,90	6,02	81,01	
		1100	69,73	10,00	8,35	5,98	5,94	89,87	
	Восстановление летучими компонентами	900	38,15	54,72	0,16	0,00	6,98	47,01	0,408
		1100	73,21	16,29	0,05	0,00	10,45	85,12	0,74

Однако ввиду малого содержания летучих компонентов менее 1,5% масс., значимого восстановления оксида никеля летучими антрацита не происходит, а служит только как катализатор для запуска процесса восстановления. Заметную степень восстановления летучими компонентами, при добавлении стехиометрического количества восстановителя, показывает бачатский уголь, за счет значительного объема газовой фазы, которая составляет около 19-24% масс.

Гистограмма, построенная для эксперимента в условиях 1100°C, показывает, что в этом случае при восстановлении твердым углеродным остатком восстановители показывают примерно равную степень и высокую степень ( $\approx 90\%$  отн.) перехода никелевого огарка в металлическую форму. Таким образом, наличие у твердого горючего топлива летучих компонентов, благотворно влияет на их способность к восстановлению окислов металлов.

### 3.7 Выводы по третьей главе

На основе термодинамического анализа осуществлено сравнение вариантов технологии плавки окисленной никелевой руды на ферроникель в агрегате барботажного типа (плавка в жидкой ванне - ПЖВ или печь Ванюкова - ПВ).

Рассмотрена переработка руды Буруктальского месторождения, относящейся к низкокачественным рудам - высокое содержание железа (25,4% масс.), не позволяет получать богатый ферроникель, а низкое содержание никеля (0,9% масс.), ограничивает показатели извлечения никеля в ферроникель. Рассмотрены два варианта переработки:

- 1) Прямой вариант - подача в печь ПЖВ сырой или подсушенной руды с углем;
- 2) Двухстадийный вариант - глубокое предварительное восстановление ОНР в трубчатой печи с последующей переработкой огарка в печах ПЖВ.
- 3) Вариант двухзонной печи Ванюкова с расплавлением материала в первой зоне и восстановлением во второй зоне.

Расчеты включали оценки показателей процессов переработки холодной и горячей шихты при использовании холодного и подогретого дутья.

Показано, что глубокое восстановление Буруктальской руды и последующая плавка восстановленного огарка при пересчете на условное топливо энергетически более выгодны, чем прямая плавка подсушенной руды на ферроникель. Затраты при переработке горячего огарка составляют 651,1 ГДж на тонну получаемого Ni, при использовании подсушенной руды, влажностью 13,8% масс., энергетические затраты составляют 1407,7 ГДж на тонну получаемого Ni. Энергетические затраты при переработке горячей руды также выше энергозатрат двухстадийной схемы и составляют 913,8 ГДж на тонну получаемого Ni.

Двухстадийная схема переработки ОНР по сравнению с прямой схемой позволит уменьшить площадь ПЖВ более чем в два раза и снизить суммарный объем отходящих газов на 9% отн. - с 245 685  $\text{нм}^3/\text{ч}$  до 223 664  $\text{нм}^3/\text{ч}$ .

Предварительное восстановление ОНР не позволит полностью компенсировать дефицит тепла при плавке, но позволит снизить его по сравнению с прямой схемой переработки. Дефицит тепла при плавке горячей руды составляет 13,2% отн от общего расхода тепла на плавку, в то время как при плавке горячего восстановленного огарка 6,5% отн. от общего расхода тепла на плавку в печи ПЖВ. Указанный дефицит тепла может быть компенсирован, используя принцип процесса “Ромелт”.

Помимо энергетической эффективности предварительного восстановления ОНР в трубчатой печи, этот передел необходим для исключения одновременного протекания процессов восстановления и окисления в одной области барботируемого шлакового расплава печи. Значительное развитие этих процессов при их параллельном протекании в случае переработки невосстановленной руды в условиях ПЖВ является дискуссионным.

Также выполнены лабораторные исследования, моделирующие процесс ПЖВ при переработке ОНР и восстановленного огарка ОНР. Тепло необходимое для расплавления материала образовывалось за счет использования печи сопротивления “Таммана”, в которой и проводились лабораторные эксперименты.

Руда Буруктальского месторождения относится к низкокачественным рудам, так как высокое содержание железа 25,4 % масс., не позволяет получать богатый ферроникель, а низкое содержание никеля 0,9% масс Ni, приводит к низким показателям извлечения никеля в ферроникель.

Подтверждена возможность плавки в жидкой ванне восстановленного огарка ОНР с получением богатого 20-40 % масс ферроникеля и бедных никелем шлаков. 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).

Лабораторная плавка ОНР при одновременном протекании окислительных и восстановительных реакций (барботажа расплава кислородом в присутствии избытка углерода) не привела к получению ферроникеля.

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). Помимо пониженного содержания никеля в ферроникеле и низких показателей извлечения никеля в ферроникель, полученный в рассматриваемых условиях, металл

характеризовался повышенным содержанием примесей (0,3-0,4, 0,1 и >3% масс S, P и C, соответственно).

Проведены исследования твердых углеродсодержащих восстановителей. Рассмотрена классификация твёрдых минеральных восстановителей, а также их пиролиз. Выделены основные характеристики, влияющие на эффективность восстановления.

Получены зависимости изменения скорости окисления углерода при изменении температуры (для температур 500°C, 700°C, 900°C, 1100°C).

Была проанализирована пористость обезгаженных восстановителей, оценена удельная поверхность, оценена эффективность восстановления никелевого огарка обезгаженным углеродным остатком и летучими компонентами рассматриваемых восстановителей.

## ГЛАВА 4 ГАЗОФАЗНЫЙ ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЙ ОБЖИГ ОНР С ПОСЛЕДУЮЩЕЙ ЭЛЕКТРОПЛАВКОЙ ВОССТАНОВЛЕННОГО ОГАРКА

### Введение и задачи

Условия восстановления ОНР с использованием восстановительных газовых смесей обсуждаются во многих работах отечественных и зарубежных металлургов. Так, например, авторами работы [56] подтверждается восстановление окисленного никелевого концентрата водородом при достаточно низких температурах 500-800°C. Однако в этой работе не обсуждается степень восстановления компонентов ОНР.

Авторами как работы [66], так и работы [43] рассматривается восстановление окисленных никелевых руд водородом при температурах 400-1000°C. Исследование пяти латеритовых руд показало, что степень восстановления высоко железистых руд при прочих равных условиях значительно выше, чем магнезиальных. Для определения степени восстановления компонентов руды авторы работы исследуют состав и количество металлической фазы, выделившейся в результате восстановления. Содержание в огарке металлических частиц железа и никеля авторы работы [66] определяют бромно-метаноловым методом, однако этот метод эффективен, в первую очередь, для определения содержания сульфидно-металлической фазы, содержащей Fe, Ni, Co [43]. Определение бромно-метаноловым методом содержания в огарке металлического Fe дает завышенные результаты [25], а применение данного метода для определения металлического Ni и Co в составе огарка в литературе не было найдено [42,43], что говорит о неточности измерения степени восстановления Fe, Ni, Co. Кроме того, один из авторов работы [25] в работе [83] отказался от использования этого метода для определения «степени металлизации» огарка.

В статье [85] приведены результаты исследования процесса восстановления латерита газами CO и N<sub>2</sub> при температурах 400 - 900°C. В основе работы лежит определение фазовых превращений при обжиге и восстановлении греческих латеритовых руд Локрида и Кастория и острова Эвиа. В работе определена степень восстановления используемых руд, однако извлечение Ni и Fe в ферроникель, получаемый при плавке огарка, не обсуждается. Результатом работы стало определение максимально достижимой степени восстановления лимонитовых и промежуточных типов руд, установлены температуры превращения гетита в гематит и др. По мнению авторов, [82] причиной лучшего восстановления промежуточного типа руд по сравнению с лимонитовым типом является более развитая площадь поверхности частиц промежуточного типа руды. Безусловно, площадь поверхности играет важную роль в процессе восстановления, однако минералогия восстанавливаемого минерала также может влиять на

степень восстановления компонентов руды. Кроме того, в работе определяется не извлечение Ni и Fe в металл, а определяется лишь общая степень восстановления.

В работе [76] рассматривается восстановление брикетов латерита смесью восстановительных газов CO-CO<sub>2</sub> при температурах 700-1000°C. Авторы указанной работы показали возможность восстановления железа латеритовой руды CO, а также предложили модель кинетики процесса восстановления цилиндрических латеритовых брикетов. Работа [76] носит повествовательный характер, а представленные авторами выводы не затрагивают обсуждения механизма и закономерностей процесса восстановления ОНР газообразными восстановителями.

Общим недостатком обнаруженных в литературе работ, посвященных обсуждаемой теме, является рассмотрение степени и скорости восстановления конкретных руд в конкретных условиях. В работах, как правило, не содержится обобщающих сведений, позволяющих анализировать поведение компонентов ОНР при изменении условий обжига. Кроме того, в большинстве работ не определены степени восстановления, т.е. показатели извлечения Ni, Co, Fe в металлическую фазу, что не позволяет оценить возможность практического применения обсуждаемых методов восстановления для получения ферроникеля.

В литературе многие работы посвящены обзору существующих схем переработки ОНР. Так, например, процесс электроплавки при переработке окисленных никелевых руд считается достаточно изученным процессом, и в настоящей работе рассмотрен не будет. Однако восстановление с использованием исключительно газовых смесей до настоящего времени не нашло широкой промышленной реализации. Исключение составляет завод Koniambo, Новая Каледония. На заводе, запущенном в 2014 г. используется смешенная технология восстановления ОНР (твердый восстановитель+ газ) на базе печей кипящего слоя [68].

Основная задача раздела заключается в рассмотрении результатов исследований показателей восстановительного обжига окисленных никелевых руд. Восстановление реализуется смесями газов с целью максимально полного перевода Ni в металлическую форму при возможном сохранении сопровождающие никель компоненты руды (в первую очередь – железо) в окисленной форме<sup>20</sup>.

Для исследования использовались руды Серовского и Буруктальского месторождений, относящиеся к магнезиальному и природно-смешенному типу руд соответственно. Состав и строение исследуемых руд подробно обсуждались в предыдущих разделах настоящей работы.

---

<sup>20</sup> Настоящий раздел посвящен обсуждению теоретической возможности селективного восстановления никеля ОНР. Разработка технологических решений, обеспечивающих реализацию процесса в промышленном масштабе, не входит в задачи работы.

## 4.1 Эффективность газофазного восстановительного обжига

### 4.1.1 Равновесное парциальное давление кислорода в системах Me-MeO

На первом этапе исследований установлены теоретические зависимости равновесного парциального давления кислорода, отвечающие равновесию Me-MeO для Ni и Fe от температуры. Теоретические расчеты были произведены с помощью термодинамического программного пакета FactSage [41]. Равновесие Me-MeO проиллюстрировано на рисунке 4.1. Разница парциальных давлений кислорода, необходимых для восстановления NiO до Ni и FeO до Fe, составляет больше 4 порядков и практически не зависит от температуры.

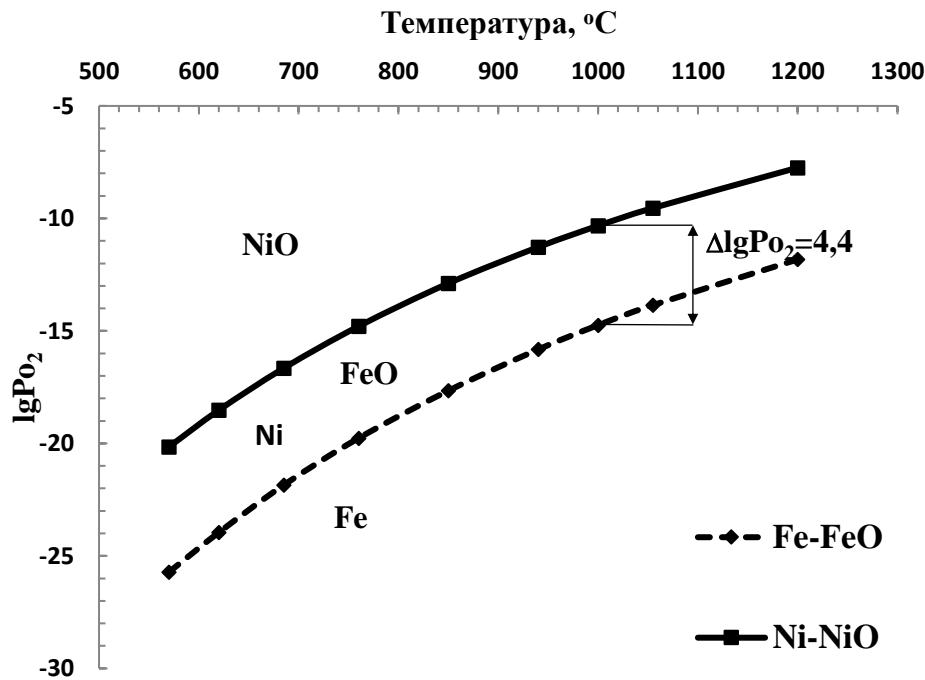


Рисунок 4.1 - Зависимость равновесного парциального давления кислорода над системами Me-O от температуры [41]

Значительное различие равновесных парциальных давлений кислорода над оксидами указывает на то, что теоретически возможно создать такие условия, при которых NiO смеси NiO+FeO восстановится до Ni, а FeO указанной смеси до Fe восстанавливаться не будет, т.е. железо останется в окисленной форме [73].

Аналогичная тенденция сохраняется и для более сложных оксидных соединений - силикатов никеля и железа, что проиллюстрировано зависимостями рисунка 4.2.

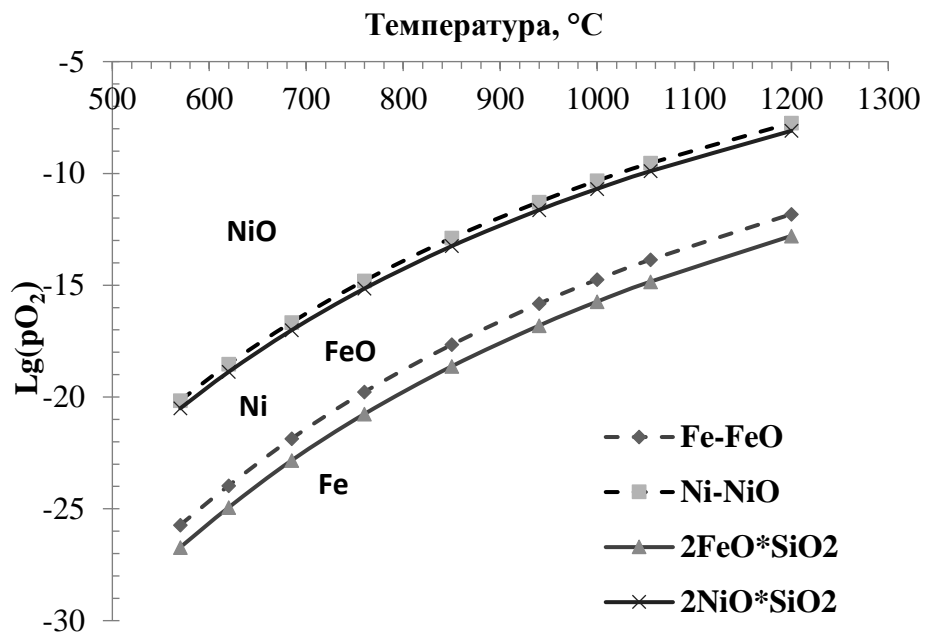


Рисунок 4.2 - Зависимости равновесного парциального давления кислорода от температуры для оксидов и силикатов железа и никеля [41]

Принято решение указанные предпосылки опробовать экспериментально.

Одним из наиболее важных параметров является температура восстановительного обжига.

Мнения исследователей относительно выбора температуры процесса восстановления ОНР различаются. Так, например, авторы работы [55] считают, что глубокое восстановление ОНР обеспечивается высоким содержанием железа в руде и высокой температурой восстановления. Авторы работ [16,66,75] придерживаются другого мнения, считая, что степень восстановления Ni ОНР при температуре выше 800-900°C снижается из-за образования устойчивой фазы оливина.

Для проведения исследований выбрана температура 1000°C. В работе [83] была подтверждена возможность получения металлической фазы из ОНР смесями восстановительных газов  $CO_2$ ,  $H_2$  в диапазоне температур от 600 до 1100°C. Выбор температуры обусловлен следующими соображениями. С одной стороны, чем выше температура, тем выше скорость взаимодействия веществ. С другой стороны, при более высоких температурах материал начинает подплавляться, что сокращает площадь поверхности твердой фазы и приводит к снижению скорости взаимодействия твердое – газ. Кроме того, работа при более высоких температурах требует больших энергозатрат и увеличивает износ печей. Таким образом, выбрана наивысшая из широко применяемых в металлургии температур твердофазного обжига. Температура 1000°C при восстановительном обжиге руды в трубчатых печах применяется, например, на заводе

“Ларима”, который расположен в Греции, на заводе “Дониамбо”, Новая Каледония, на Побужском заводе, Украина и др. [5,10,24].

В настоящей работе для характеристики показателей обжига, используется величина «парциальное давление кислорода». Для технологов эта величина может быть не привычной, в отличие от параметра « $\alpha$ », отражающего степень сжигания углеводородного топлива кислородом. Параметр « $\alpha$ » определяется следующим образом:

$$\alpha = \frac{Q_{O_2\text{факт}}}{Q_{O_2\text{полн}}} \quad (4.1)$$

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

На рисунке 4.3 видно, что использование парциальных давлений кислорода на уровне  $\lg(P_{O_2})=(-13)\div(-16)$  при  $1000^{\circ}\text{C}$  является реально достижимой в промышленных условиях величиной, так как отвечает « $\alpha$ » варьирующей от 0,2 до 0,85.

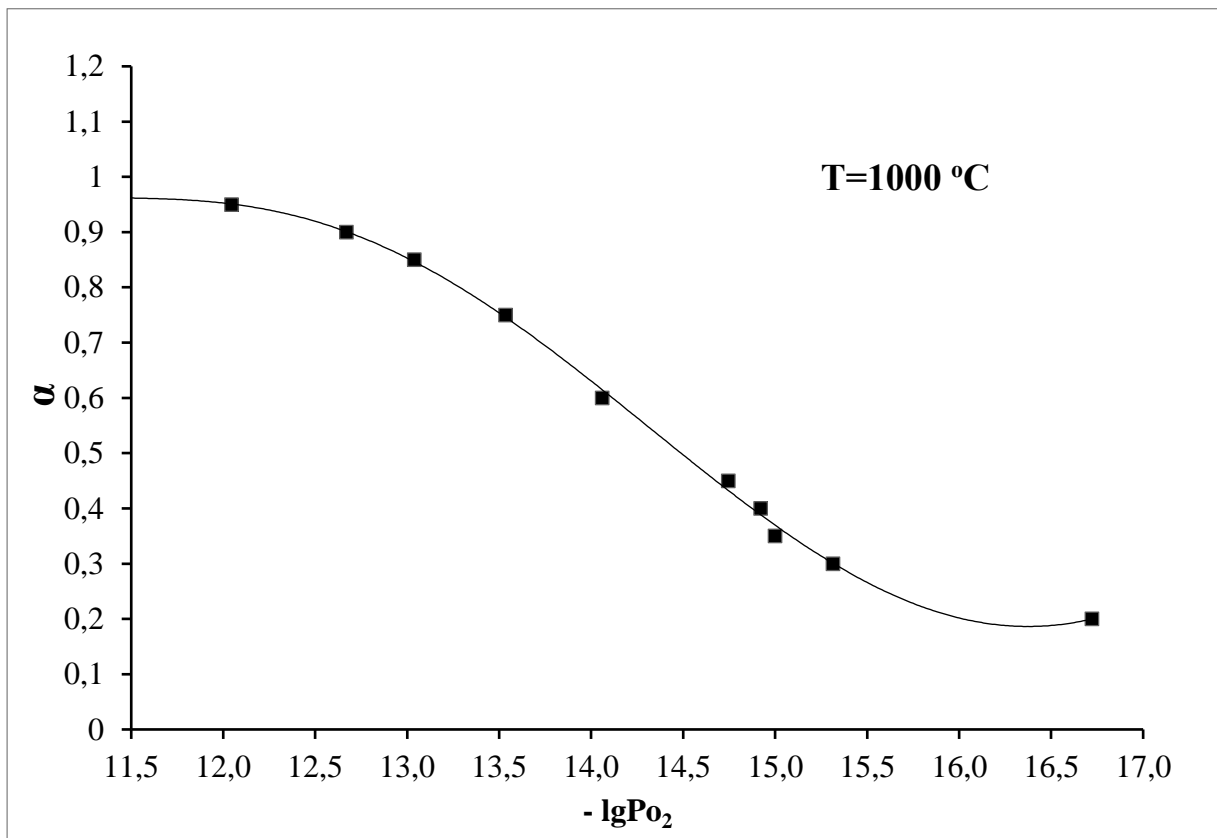


Рисунок 4.3 - Зависимость параметра  $\alpha$  от парциального давления кислорода при конверсии метана в присутствии кислорода

В настоящей работе газовые смеси, полученные при смешении газов  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$  названы модельными газовыми смесями. Такие смеси моделируют газовую фазу, полученную при сжигании природного топлива.

Таким образом, необходимое парциальное давление кислорода можно создать как при смешении газов  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$ , так и при конверсии природного топлива кислород-воздушной смесью.

Как уже сообщалось в разделе настоящей работы “Объекты и основные методики исследований”, целевой компонент, образующейся после восстановительного обжига и представляющий из себя металлические сростки Fe, Ni и Co необходимо отделить от невосстановленной части руды, представленной пустой породой. Разделение может быть реализовано гидро- или пирометаллургическими способами. Прежде всего, рассмотрим гидрометаллургический способ отделения металлической фазы восстановленного огарка руды от пустой породы.

#### 4.1.2 Извлечение никеля и кобальта из огарков восстановительного обжига методами гидрометаллургии

Для оценки эффективности отделения восстановленной металлической фазы (фаз) огарка методами гидрометаллургии, использованы как восстановленные огарки руд, как и исходные окисленные руды. В таблице 4.1 представлено содержание основных компонентов в исследуемых рудах и огарках.

Восстановление руд выполнено при помощи смеси газов ( $\text{CO}_2$ - $\text{CO}$ - $\text{H}_2$ ) по методике, описанной в главе 2 “Объекты и основные методики исследований” п.2.3.2.

Отметим, что целью настоящего подраздела является иллюстрация возможностей гидрометаллургии для разделения восстановленной (металлической) и невосстановленной составляющих огарков ОНР. В связи с этим, в подразделе не приводится подробное описание условий восстановления также не приводятся и обсуждения достигнутых показателей восстановления окисленных никелевых руд.

Таблица 4.1 - Содержание основных компонентов в исследованных материалах

№ пробы	Материал	Содержание, % масс.					
		Ni	Co	Fe	Mg	Al	Si
1	Серовская руда	1,22	0,02	8,55	14,0	2,18	19,8
2	Огарок Серовской руды	1,21	0,02	9,5	16,8	2,37	23
3	Буруктальская руда	0,77	0,06	21,9	6,0	2,37	17,1
4	Огарок Буруктальской руды	0,94	0,08	26,1	8,41	3,38	18,2

Исследование огарков методами РЭМ и РСМА показало, что никель в огарках распределяется между двумя составляющими, условно названными «металлической» и «неметаллической» (таблица 4.2, рисунки 4.4-4.5).

Доля частиц «металлической» составляющей, диагностируемой обсуждаемым методом<sup>21</sup>, невелика и составляет <2 % для Серовской руды и <7 % для Буруктальской руды. Ее состав, в зависимости от условий восстановления, колеблется в широких пределах. В условиях высокого парциального давления кислорода основу частиц составляет сплав на основе никеля, в более восстановительных условиях, соответствующих пониженному парциальному давлению кислорода – на основе железа.

«Неметаллическая» составляющая является основой пробы и содержит 0,8–1,7 % никеля для огарков Серовской руды и 0,5-1,1 % никеля – для Буруктальской. С учетом того обстоятельства, что основная часть никеля при обжиге восстанавливается (см. предыдущие разделы настоящей работы), можно сделать вывод, что никель в составе «неметаллической» составляющей представлен тончайшей металлической сыпью.

Таким образом, можно ожидать, что без разрушения силикатной составляющей возможен лишь незначительный перевод в раствор цветных металлов, присутствующих в составе огарков в виде достаточно крупных свободных металлических частиц.

Таблица 4.2 - Составы фазовых составляющих огарков руд Серовского и Буруктальского месторождений

lg(Po <sub>2</sub> )	Составляющая	Об. доля, %	Содержание, %масс.						
			Mg	Al	Si	Fe	Co	Ni	O
Серовская руда									
от -12,9 до -16,7	«Неметаллическая»		15,6	2,2	26,8	6,1	<0,1	1,7	44
	Металлическая	<0,5	-	-	-	24,3	1,9	73,8	-
	«Неметаллическая»		13,6	1,9	25,9	8,7	<0,1	0,8	42
	Металлическая	0,5-1	-	-	-	99	0,4	0,6	-
	«Неметаллическая»		14	3,4	27,4	9,3	<0,1	0,9	43
	Металлическая 1	1-2	-	-	-	43,1	1,8	55,1	-
Металлическая 2	-		-	-	98,8	0,4	0,8	-	
Буруктальская руда									
от -12,9 до -16,7	«Неметаллическая»		8,4	4,1	20,4	24,5	<0,1	0,9	38
	Металлическая	<0,5	-	-	-	35,9	4,5	59,6	-
	«Неметаллическая»		11,1	3,9	19,5	20,7	<0,1	1,1	38
	Металлическая	4-6	-	-	-	99,1	0,5	0,4	-
	«Неметаллическая»		9,5	4,6	21	25,7	<0,1	0,5	35
	Металлическая 1	5-7	-	-	-	97,1	0,5	2,4	-
Металлическая 2	-		-	-	84,2	1,6	14,2	-	

<sup>21</sup> Т.е. крупнее первых десятых долей микрона

В таблице 4.2 представлены результаты исследований огарков ОНР методом РСМА полученных при 3-х часовом восстановительном обжиге при температуре 1000 °С. РЭМ изображения, представлены на рисунках 4.4 и 4.5

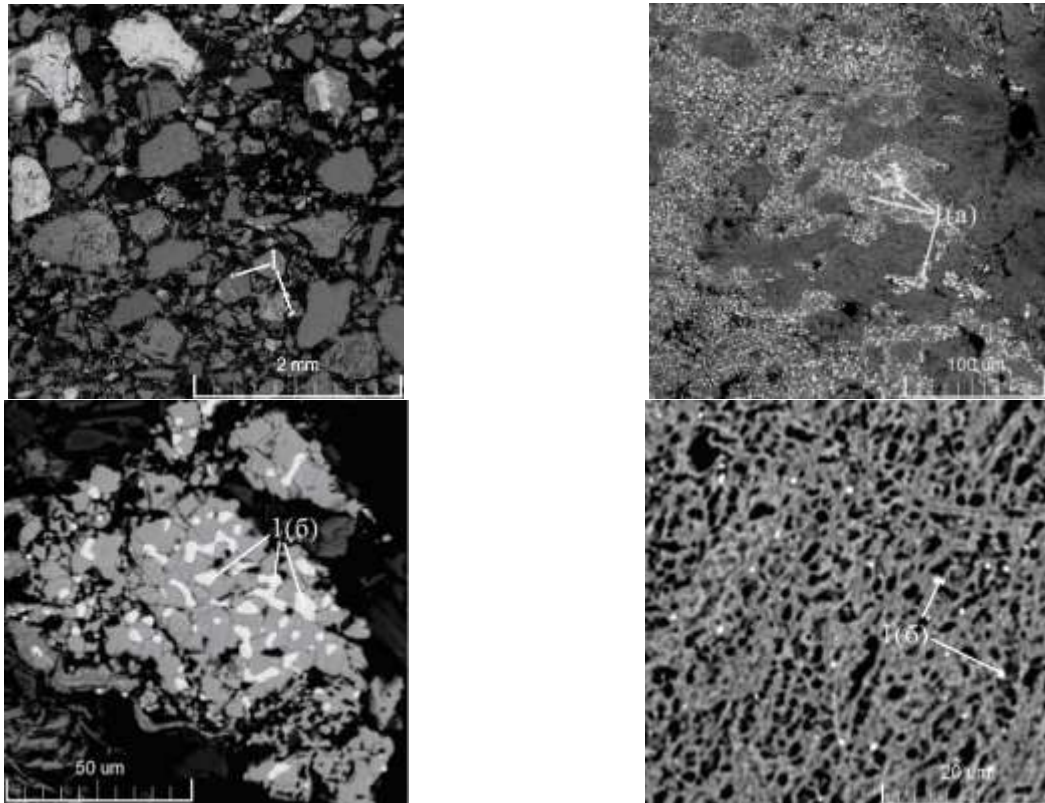


Рисунок 4.4 – Огарок Серовской руды: 1(а) – мет. фаза на основе железа, 1(б) – мет. фаза Fe-Ni

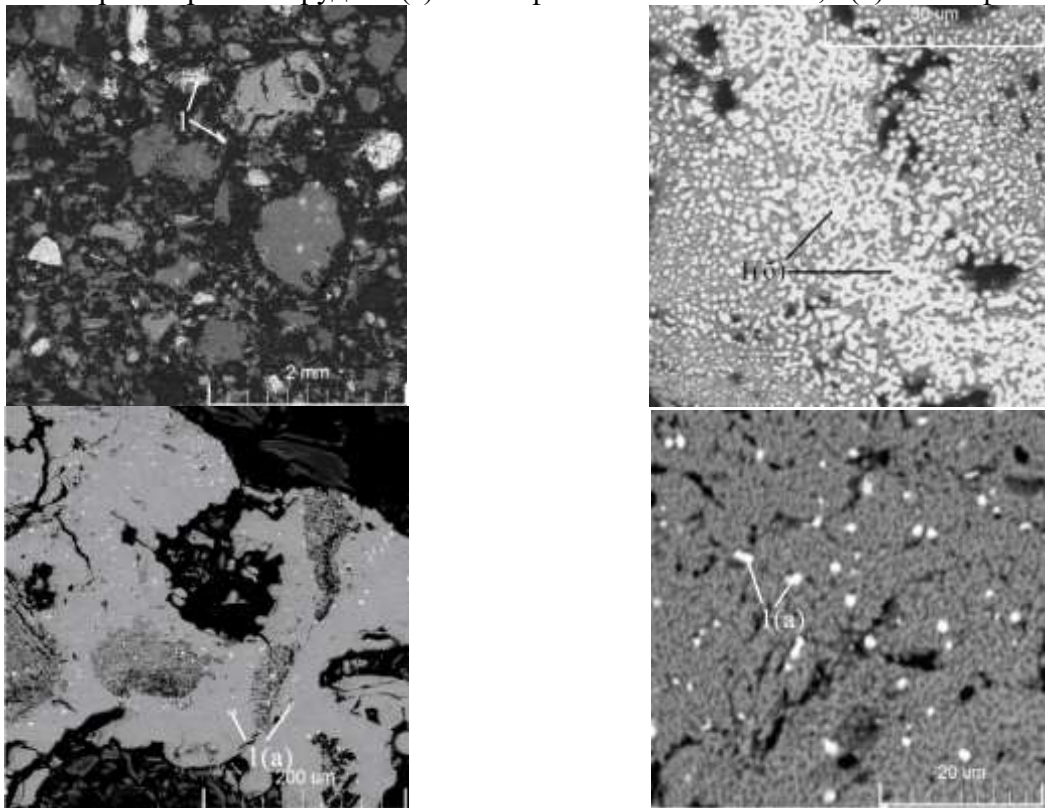


Рисунок 4.5 - Огарок Буруктальской руды: 1 – частицы, содержащие мет. фазу, 1(а) – мет. фаза Fe-Ni, 1(б) – мет. фаза на основе железа

В таблице 4.3 представлены результаты экспериментального азотнокислого выщелачивания восстановленных огарков ОНР<sup>22</sup>.

Использование азотной кислоты позволяет перерабатывать как железистые, так и природно-смешанные руды. Более подробно выбор азотнокислого выщелачивания описан в разделе 2.3 главы “Объекты и основные методики исследований”.

Таблица 4.3 - Результаты опытов по азотнокислому выщелачиванию ( $t = 80-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ )

Материал	№ оп.	$\tau_{\text{выщ.}}$ , час	$\tau_{\text{изм.}}$ , мин	$\text{HNO}_3$ , г/дм <sup>3</sup>		Извлечение в раствор, %						Примечание
				исх.	кон.	Ni	Co	Fe	Mg	Al	Si	
Серовская руда	1	4	0'	904	358	96,4	88,8	94,0	91,1	84,0	34,5	
	2	4,5	0'	388	212	93,0	85,8	83,3	73,3	64,0	26,0	
	3	3,5	0'	179	58,6	71,3	81,2	69,1	65,5	45,7	8,4	
Огарок Серовской руды	4	3,5	0'	163	60,5	74,0	71,5	57,5	68,3	30,7	18,7	раствор имеет гелеобразную консистенцию
	5	4	0'	78	20,6	26,0	36,1	23,5	36,1	15,5	7,3	
Буруктальская руды	6	4	15'	300	н.а.	74,5	78,7	50,8	53,5	53,9	10,2	
	7	4	15'	150	н.а.	68,8	76,6	50,1	68,4	1,0	35,6	
Огарок Буруктальской руды	8	4	15'	150	н.а.	59,6	70,9	27,5	39,1	38,7	11,5	

Как видно из приведённых данных, при умеренных расходах азотной кислоты ( $\sim 0,8$  г/г руды или 70 г/г никеля) и неполном разложении силикатов, извлечение в раствор цветных металлов составляет 70-75 %, причем, несмотря на различия фазового состава, показатели извлечения при работе с рудой и огарком близки (таблица 4.3, опыты 3-4 и 7-8). Таким образом, азотнокислое выщелачивание не позволяет селективно перевести в раствор металлическую фазу восстановленных огарков.

Как видно из приведенных данных, степень перехода никеля и кобальта в раствор определяется глубиной вскрытия силикатной матрицы, которая, в свою очередь, зависит от начальной концентрации азотной кислоты (рисунки 4.6-4.7). Об этом свидетельствует зависимости показателей извлечений в раствор магния и кремния от показателей извлечения в раствор никеля - рисунок 4.8.

<sup>22</sup> Исследования выполнены старшим научным сотрудником ООО «Институт Гипроникель» Ласточкиной М.А.

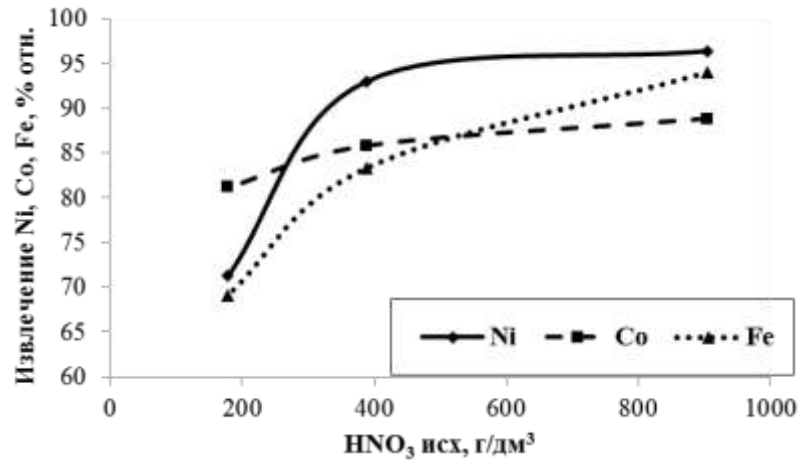


Рисунок 4.6 - Зависимость извлечения Ni, Co, Fe в раствор от начальной концентрации азотной кислоты

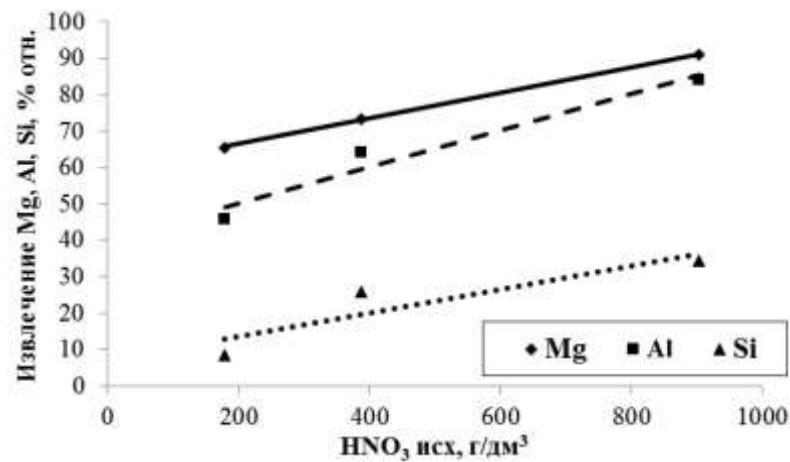


Рисунок 4.7 – Зависимость извлечения Mg, Al, Si в раствор от остаточной концентрации кислоты

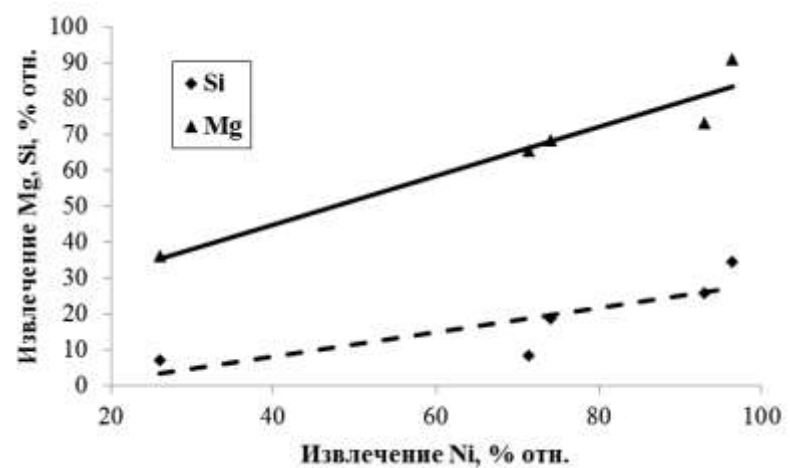


Рисунок 4.8 - Зависимость извлечения Mg и Si в раствор от извлечения никеля в раствор

Таким образом, существует принципиальная возможность гидрометаллургической переработки исходных окисленных никелевых руд и огарков. Однако, близость показателей выщелачивания исходной руды и огарков приводит к бесперспективности направления с технологической и с экономической точек зрения. Важно отметить, что изменение фазового состава материала в процессе восстановительного обжига приводит к получению коллоидных

форм кремнекислоты при выщелачивании магнезиальных типов руд, затрудняющей разделение жидкой и твердой фаз.

Таким образом, показана несостоятельность гидрометаллургических способов переработки восстановленных огарков и в дальнейшем они рассматриваться не будут. В настоящей работе разделение металлической (восстановленной) составляющей и невосстановленной составляющей огарков ОНР, реализуется пирометаллургическими приемами.

#### **4.1.3 Извлечение никеля и кобальта из огарков восстановительного обжига ликвационной плавкой восстановленного огарка на шлак и металлический сплав**

Для извлечения восстановленных металлов огарка в единую металлическую фазу, огарки подвергнуты ликвационной плавке в атмосфере инертного газа без введения в состав шихты восстановительных реагентов. Методика проведения эксперимента представлена в главе 2 “Объекты и основные методики исследований”

Предварительно была определена теоретическая температура плавления огарка. Данные о химическом составе огарка и диаграммы фазовых равновесий систем  $MgO-SiO_2-FeO$  и  $CaO-SiO_2-FeO$  и  $CaO-MgO-SiO_2$ , представленные на рисунка 4.9-4.11 [77] показали, что температура ликвидус огарков близка 1500-1550°C.

Для снижения температуры ликвидус шлаков, необходимо увеличить содержание в системе  $CaO$ . При добавлении 20% масс.  $CaO$  температура ликвидус шихты снизится на 150-250°C [73, 77]. Необходимость введения  $CaO$  в состав шихты при плавке восстановленного огарка ОНР обсуждалась авторами работ [7, 30].

Для прогноза температуры ликвидус шлака, получаемого при плавке огарка руды Буруктальского месторождения с добавкой флюса целесообразно использовать диаграмму фазовых равновесий и изотермы ликвидус трехкомпонентной системы  $FeO-CaO-SiO_2$ . Для моделирования температуры ликвидус шлаков плавки огарков руды Серовского месторождения целесообразно использовать диаграмму фазовых равновесий и изотермы ликвидус трехкомпонентной системы  $CaO-MgO-SiO_2$ . Выбор разных трехкомпонентных систем обусловлен различием составов ОНР.

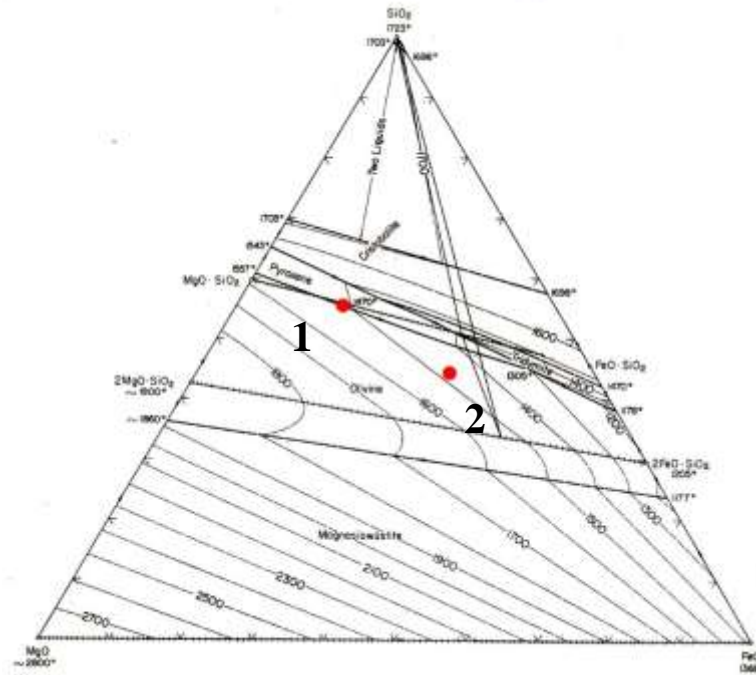


Рисунок 4.9 - Диаграмма фазовых равновесий и изотермы ликвидус трехкомпонентной системы FeO-MgO-SiO<sub>2</sub> [77]:

1 – состав шлака, близкий прогнозируемому составу шлака, получаемого при плавке огарка руды Серовского месторождения без подачи флюсов; 2 - состав шлака, близкий прогнозируемому составу шлака, получаемого при плавке огарка руды Буруктальского месторождения без подачи флюсов

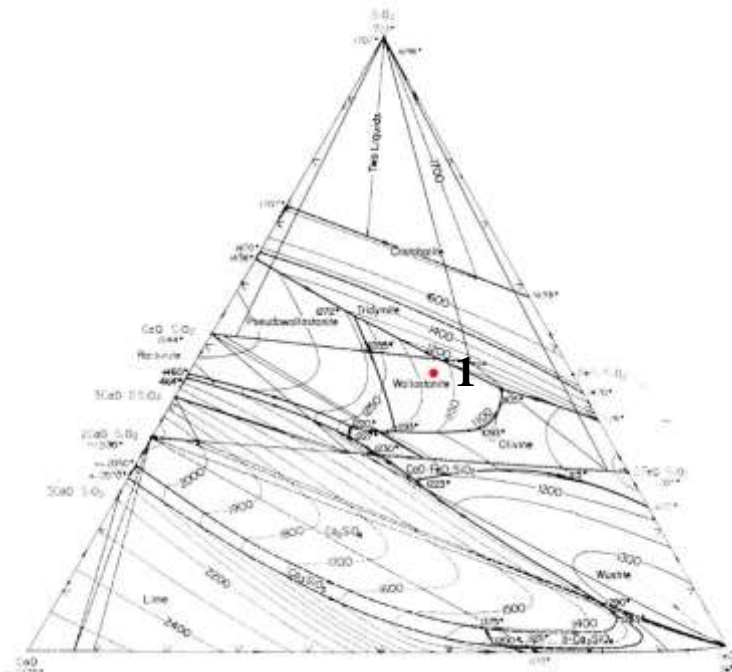


Рисунок 4.10 - Диаграмма фазовых равновесий и изотермы ликвидус трехкомпонентной системы FeO-CaO-SiO<sub>2</sub> [77]:

1 – прогнозный состав шлака, получаемого при плавке шихты (огарок + 20% масс. CaO) руды Буруктальского месторождения



#### 4.1.4 Восстановительный обжиг ОНР при использовании модельных газовых смесей и конверсированного природного газа

##### Продолжительность обжига

Определена оправданная продолжительность восстановления руды для используемых лабораторных условий. Восстановление ОНР каждого из двух типов осуществлено при выдержке от 1 часа до 24 часов в условиях неизменного  $p_{O_2}$  ( $6,2 \cdot 10^{-16}$  атм) и температуре  $1000^\circ\text{C}$ . Выделение металлической фазы из полученных огарков реализовано ликвационной плавкой по методике, описанной в методической части работы. Зависимости, представленные на рисунке 4.12, иллюстрируют изменение степени извлечения никеля в металлическую фазу от времени предварительного обжига руды при неизменных условиях восстановления.

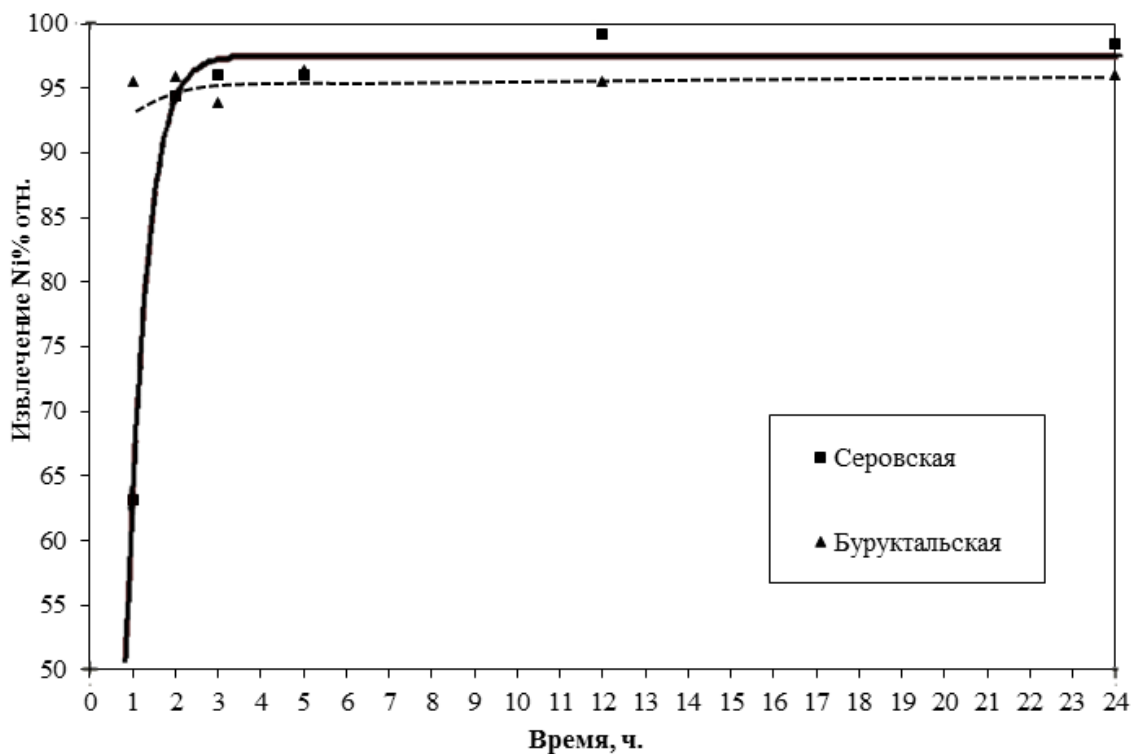


Рисунок 4.12 - Зависимость изменения извлечения Ni в металлическую фазу от времени предварительного обжига при неизменных условиях, после разделительной плавки

На рисунке 4.12 показано, что через 3 часа восстановительного обжига в используемых экспериментальных условиях огарок достигает практически неизменного состава. Дальнейший обжиг руды при температуре  $1000^\circ\text{C}$  не приводит к существенным изменениям состава системы.

В таблицах 4.4 и 4.5 представлены составы шлаков, полученных в результате плавки огарков используемых в работе руд (природно-смешенного и магнезиального типов). Составы шлаков, представленные в таблице, определены методом РСМА.

Таблица 4.4 - Состав шлаковой фазы после плавки восстановленного огарка руд магнезиального типа Серовского месторождения

t, час	Тип материала	Содержание, % масс.								
		Mg	Al	Si	Ca	Cr	Fe	Co	Ni	O
1	Шлак	13,8	2,6	21,2	10,1	0,3	8,8	0,07	0,46	42
2		14,3	2,6	21,5	9,8	0,4	8,3	0,07	0,07	43
3		15,2	2,6	21,6	9,5	0,5	7,3	0,05	0,05	43
5		14,4	2,6	21,2	10,9	0,4	7,5	0,05	0,05	43
12		12,9	3,0	21,1	12,5	0,3	7,6	0,04	0,01	42
24		13,4	3,0	21,2	12,0	0,3	7,0	0,03	0,02	43

Таблица 4.5 - Состав шлаковой фазы после плавки восстановленного огарка руд Буруктальского месторождения

t, час	Тип материала	Содержание, % масс.								
		Mg	Al	Si	Ca	Cr	Fe	Co	Ni	O
1	Шлак	7,8	3,7	19,3	13,9	0,5	13,4	0,08	0,043	40
2		8,8	3,8	20,4	12,1	0,8	11,6	0,05	0,039	41
3		8,3	3,8	21,6	11,1	0,8	11,1	0,10	0,059	42
5		8,2	3,9	20,6	12,3	0,6	11,8	0,05	0,034	41
12		8,2	3,9	20,4	12,0	0,7	12,7	-	0,043	41
24		8,3	3,7	20,5	12,4	0,6	12,0	0,07	0,038	41

Таким образом, продолжительность восстановительного обжига при проведении дальнейших исследований составила в 3 часа. Обжиг реализован при различных парциальных давлениях кислорода, т.е. различном соотношении содержаний  $\text{CO}_2:\text{H}_2$  в модельном восстановительном газе.

#### Атмосфера обжига

Парциальное давление кислорода варьировалось от  $p_{\text{O}_2} 1,1 \cdot 10^{-12}$  атм до  $p_{\text{O}_2} 6,2 \cdot 10^{-18}$  атм. Соотношения  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2$ , используемые для создания требуемого уровня парциального давления кислорода, представлены в таблице 4.6. Аналогичные уровни  $p_{\text{O}_2}$  возможно создать путем сжигания природного газа с кислородом в различных соотношениях. Результаты расчетов состава смесей  $\text{CH}_4 + \text{O}_2$ , обеспечивающих требуемые значения парциальных давлений кислорода, а также отвечающие им значения параметра « $\alpha$ » представлены в таблице 4.6.

Таблица 4.6 - Парциальное давление кислорода при использовании различных газовых смесей

$p_{O_2}$ , атм.	$Lg(p_{O_2})$	Отношение содержаний $CO_2:H_2$ в модельной смеси	Расход $CO_2/H_2$ , нл/мин	Альфа ( $\alpha$ )*	Отношение содержаний $CH_4:O_2$ в «промышленной смеси»
$1,1 \cdot 10^{-12}$	-12,0	12 : 1	0,6 / 0,05	0,96	1 : 1,9
$1,3 \cdot 10^{-13}$	-12,9	4 : 1	0,2 / 0,05	0,94	1 : 1,8
$2,2 \cdot 10^{-14}$	-13,7	10 : 7	0,16 / 0,112	0,75	1 : 1,5
$1,3 \cdot 10^{-15}$	-14,9	1 : 5	0,04 / 0,2	0,68	1 : 1,2
$6,2 \cdot 10^{-16}$	-15,2	1 : 10	0,04 / 0,4	0,53	1 : 0,9
$1,9 \cdot 10^{-17}$	-16,7	1 : 5 + C	0,04 / 0,2	0,39	1 : 0,7
$6,2 \cdot 10^{-18}$	-17,2	1 : 20 + C	0,04 / 0,8	0,05	1 : 0,1

\*  $\alpha$  – параметр, характеризующий состав газовой смеси и определяемый как отношение количества фактически подаваемого кислорода для сжигания подаваемого минерального топлива к количеству кислорода, необходимого для полного сжигания (до  $CO_2$  и  $H_2O$ ) подаваемого минерального топлива

В первых случаях были созданы такие условия, при которых с позиции формальной термодинамики, не учитывающей образование твердых растворов, должен восстанавливаться только Ni ( $p_{O_2} 1,1 \cdot 10^{-12}$  атм.), а в последнем должны восстанавливаться оба металла ( $p_{O_2} 6,2 \cdot 10^{-18}$  атм.). Для создания низких парциальных давлений  $10^{-17}$  атм. и  $10^{-18}$  атм. кислорода система подачи восстановительного газа дополнена угольным фильтром, что отражено в методической части настоящей работы. Создание парциальных давлений газом или смесью газов ниже  $10^{-16}$  атм. без использования твердого восстановителя является крайне трудоемкой задачей. В качестве угольного фильтра использовался древесный уголь крупностью частиц -1мм.

Выделение металлической фазы из огарков реализовано методом ликвационной плавки по описанной выше методике. На рисунке 4.13 представлены зависимости содержания никеля в металле, полученном при плавке огарка, от парциального кислорода в газовой смеси при восстановительном обжиге руды. Содержание никеля в металлической фазе определено методами аналитической химии.

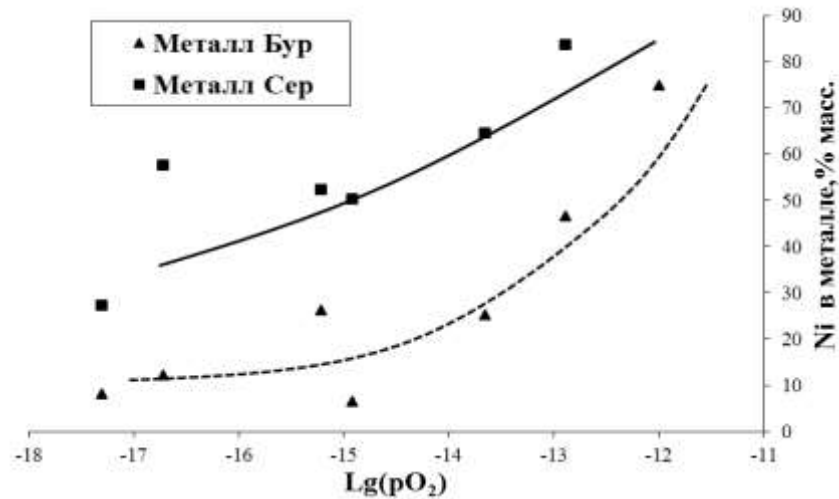


Рисунок 4.13 - Зависимость содержания Ni в металлической фазе (плавка огарка) от  $pO_2$  при обжиге

Представленные на рисунке 4.13 данные иллюстрируют, что со снижением парциального давления кислорода, содержание Ni в ферроникеле снижается (% масс) от 80 до 30 для магнезиальных руд и от 70 до 8 для железистых руд. Таким образом, изменяя парциальное давление кислорода, возможно, получить ферроникель широкого диапазона составов, вне зависимости от месторождения и типа руды.

Очевидно, что с ростом содержания никеля в ферроникеле будут ухудшаться показатели извлечения никеля в металлическую фазу. На рисунке 4.14 представлена зависимость извлечения Ni в ферроникель, получаемый при плавке огарка от парциального давления кислорода при обжиге руды.

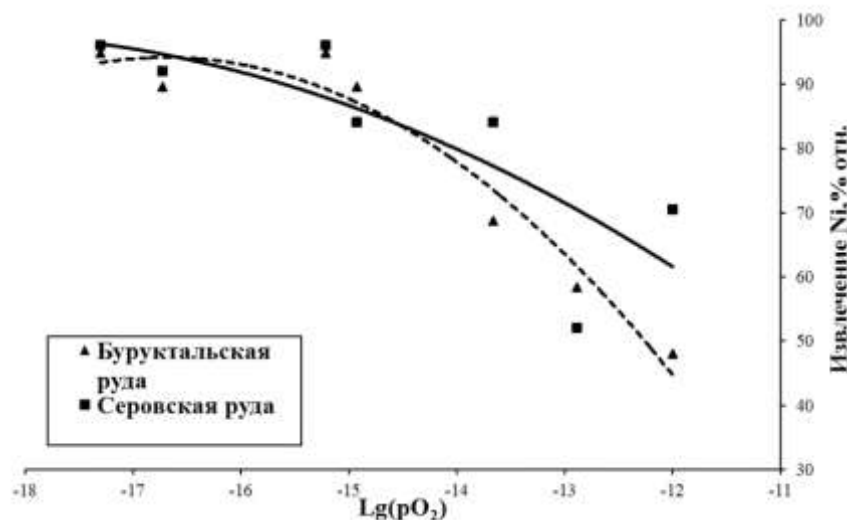


Рисунок 4.14 - Зависимость извлечения никеля в ферроникель при плавке огарка ОНР от парциального давления кислорода при обжиге

Как видно из представленных данных, извлечение никеля в ферроникель может достигать 92% отн. для руды железистого типа и 96% отн. для руды магнезиального типа. Однако если получаемый при таких условиях ферроникель от переработки магнезиальной руды богат никелем (более 30% масс никеля), то ферроникель от плавки огарка железистой руды, содержит менее 10% масс. никеля.

Таким образом, экспериментальные исследования степени восстановления компонентов ОНР при использовании модельных газовых смесей ( $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ ) показали возможность селективного восстановления никеля ОНР.

Следующий этап работы направлен на отработку условий селективного восстановления никеля ОНР с использованием газовых смесей, доступных в промышленном масштабе. Для осуществления предварительного восстановления окисленных никелевых руд использовались газовые смеси, полученные при частичном сжигании (конверсии) природного газа. Методика постановки исследований представлена в методическом разделе работы. Составы газов, полученные конверсией природного газа, представлены в таблице 4.7.

Таблица 4.7 - Составы газов при конверсии метана воздухом, обогащенным кислородом ( $\text{O}_2$  50%) «КВС»

Соотношение $\text{CH}_4$ :КВС (50% $\text{O}_2$ )	$P_{\text{O}_2}$ при $T=1000^\circ\text{C}$	$\lg(P_{\text{O}_2})$	$T_{\text{вып}}^\circ\text{C}$	Состав газа после сжигания, % об.				
				$\text{H}_2$	$\text{CO}$	$\text{CO}_2$	$\text{CH}_4$	$\text{N}_2$
3,8:1	1,6E-11	-10,8	200	0,2	0,4	27,7	0	71,7
3,6:1	1,3E-13	-12,9	550	1,0	5,0	25,3	0,3	68,4
3:1	9,6E-15	-14,0	650	4,5	9,5	20,0	2,4	63,6
2,4:1	1,5E-15	-14,8	750	7,2	11,8	15,8	7,3	57,9
1,8:1	1,9E-17	-16,7	850	9,1	12	12,5	16,9	49,5

Данные о составе шлаков и металлической фазы, полученных при плавке огарков ОНР, восстановленных смесью газов  $\text{CH}_4$  и «КВС» (50%  $\text{O}_2$ ), характеризующихся разной степенью восстановления, представлены в таблицах 4.8 и 4.9. Представленные в таблицах составы шлаковой и металлической фаз определены методами аналитической химии.

Некоторая невязка баланса объясняется наличием незначительных содержаний малозначимы компонентов (Na, K, Mn,  $\text{O}_2$  и др).

На рисунках 4.15-4.16 приведены зависимости содержания Ni в металле, Ni и Fe в шлаке, полученных при плавке огарков ОНР, от парциального давления кислорода при обжиге ОНР смесью газов  $\text{CH}_4$  и «КВС» (50%  $\text{O}_2$ ).

Таким образом показатели восстановления металлов огарков, полученные при восстановлении руды конверсированным газом, согласуются с результатами, полученными при

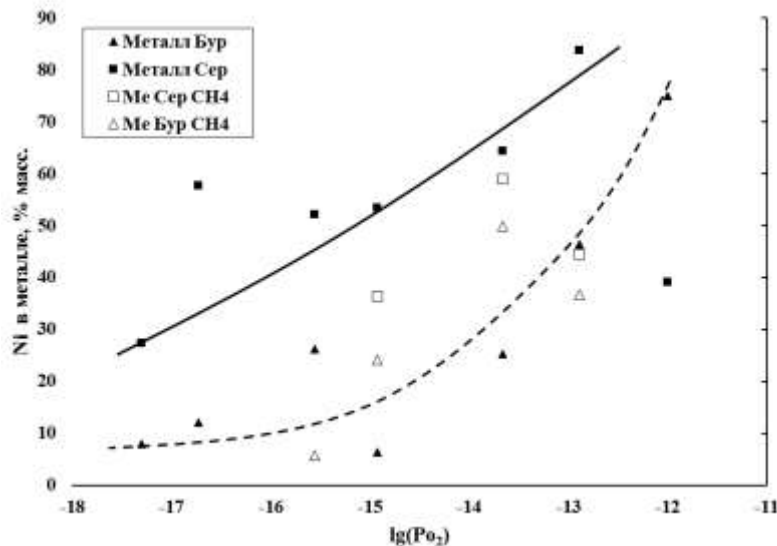
восстановлении ОНР смесями  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2$ . Вместе с тем, необходимо провести дополнительные исследования показателей восстановления руд конверсированным природным газом (смесь  $\text{CH}_4$  и «КВС» ( $50\%\text{O}_2$ )), для более объективной оценки степени согласия данных.

Таблица 4.8 - Содержание основных компонентов в шлаках

Материал	$\lg(\text{P}_{\text{O}_2})$	Содержание, % масс.							
		FeO	NiO	Co	$\text{SiO}_2$	CaO	MgO	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Cr}_2\text{O}_3$
Руда Серов.	-12,0	10,1	<b>0,9</b>	0,014	43,0	18,5	21,3	5,6	0,4
	-13,7	10,2	<b>0,4</b>	0,013	43,0	17,8	21,5	6,4	0,4
	-14,9	8,0	<b>0,1</b>	0,005	42,4	16,0	20,8	11,9	0,6
Руда Бурук.	-12,9	30,2	0,9	0,082	34,2	16,5	10,3	7,2	0,6
	-13,7	27,9	<b>0,2</b>	0,045	35,0	15,7	10,7	8,3	0,6
	-14,9	24,3	<b>0,1</b>	0,019	33,7	14,7	11,1	13,6	1,4
	-15,6	12,5	<b>0,0</b>	0,005	43,6	18,6	13,3	9,2	0,6

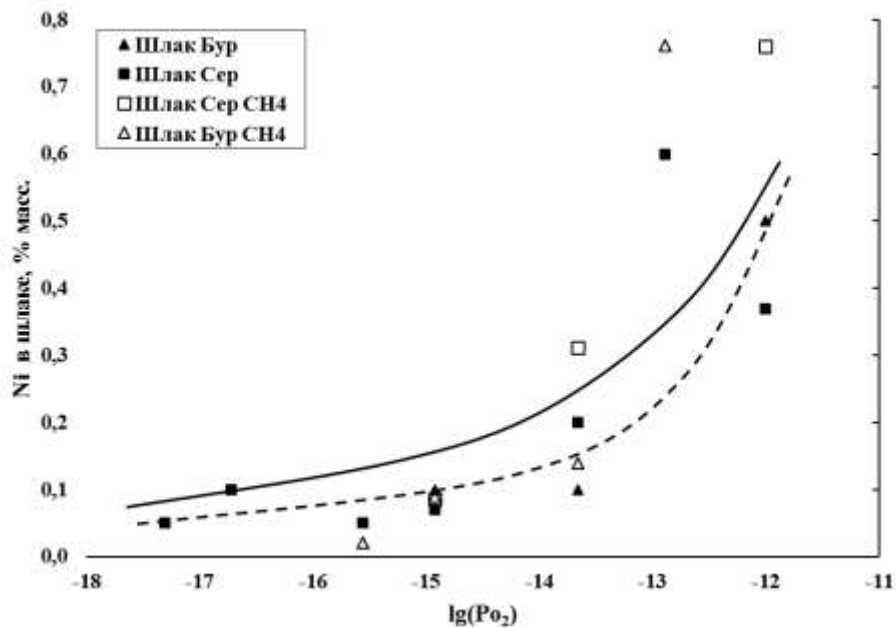
Таблица 4.9 - Содержание основных компонентов в металлической фазе

Мат-л	$\text{pO}_2$	$\lg(\text{P}_{\text{O}_2})$	Содержание, % масс.		
			Fe	Ni	Co
Руда Серовская	$1,30\text{E-}13$	-12,9	54,6	<b>44,1</b>	0,47
	$2,20\text{E-}14$	-13,7	35,6	<b>51,6</b>	0,41
	$1,20\text{E-}15$	-14,9	62,7	<b>36,0</b>	0,45
Руда Буруктальская	$1,30\text{E-}13$	-12,9	53,7	<b>32,3</b>	1,95
	$2,20\text{E-}14$	-13,7	46,7	<b>49,3</b>	2,78
	$1,20\text{E-}15$	-14,9	73,7	<b>23,9</b>	1,52
	$2,80\text{E-}16$	-15,6	89,3	<b>5,47</b>	0,57



Не закрашенные точки на графике показывают содержание никеля в ферроникеле при восстановлении  $\text{CH}_4$  и «КВС»

Рисунок 4.15 - Зависимость содержания Ni в металлической фазе от парциального давления кислорода при обжиге



Не закрашенные точки на графике показывают содержание никеля в шлаке при восстановлении CH<sub>4</sub> и «КВС»

Рисунок 4.16 - Зависимость содержания Ni в шлаке, полученного при плавке огарков ОНР от парциального давления кислорода при обжиге

Для мировой практики оправданный уровень извлечения никеля из бедных окисленных никелевых руд, содержащих около 1% масс никеля, составляет более 80-85% отн [30]. Указанный уровень извлечения может быть обеспечен при переработке руд железистого типа на ферроникель, содержащий 20-23% масс никеля; при переработке руд магниезиального типа на ферроникель, содержащий около 50% масс никеля.

При переработке бедных железистых руд предварительное восстановление целесообразно реализовать при парциальном давлении кислорода в диапазоне от lg(Po<sub>2</sub>) = -15 до lg(Po<sub>2</sub>) = -14. Характеристика дутья при обжиге (альфа) составит α=0,7, при этом возможно получить ферроникель, содержащий 20% масс никеля с извлечением Ni в ферроникель на уровне 85-90% отн.

При переработке бедных магниезиальных руд парциальное давление кислорода при обжиге должно составлять от lg(Po<sub>2</sub>) = -16 до lg(Po<sub>2</sub>) = -15. Характеристика дутья при обжиге (альфа) составит α=0,5-0,6, при этом возможно получить ферроникель, содержащий 50% масс никеля с извлечением Ni в ферроникель на уровне 96% отн.

Полученные показатели существенно превышают и по качеству ферроникеля, и по извлечению никеля в ферроникель показатели действующих заводов, перерабатывающих ОНР либо без предварительного восстановления, либо использующих для предварительного восстановления твердый восстановитель. Например, на Побужском заводе, введенном в эксплуатацию в 1972 году, получают 5-6% (масс.) Ni ферроникель с извлечением Ni 95% отн. На

заводе “Дониамбо” (Новая Каледония) с содержанием в руде 3,7%(Ni+Co) масс. получают ферроникель содержанием 20-23% масс. Ni в ферроникеле, при извлечении никеля 93% отн. [44] Завод “Ларима” получает ферроникель, содержащий 14-17% Ni масс., извлечение никеля составляет 90% отн. В опытно-металлургическом цехе комбината “Южуралникель” производился ферроникель, содержащий 4-5,5% масс. при извлечении 92% отн. [68].

Таким образом, закономерности, рассмотренные в настоящей работе, дают предпосылки для разработки технологии переработки бедных по никелю окисленных никелевых руд с показателями извлечения никеля и качества получаемого ферроникеля на уровне технологий переработки богатых ОНР.

## **4.2 Влияние содержания водорода в газовой фазе на показатели восстановительного обжига окисленной никелевой руды**

### **4.2.1 Выбор состава газовых смесей для восстановления ОНР**

Механизм процессов газового восстановления ОНР, сложен и многостадийен. Исследователи придерживаются разных точек зрения при обсуждении влияния состава газовой фазы на закономерности превращений минералов окисленной никелевой руды при ее восстановительном обжиге.

Одной из характеристик свойств восстановительной газовой фазы процесса восстановления твердых оксидов является размер молекул восстановительных газов и продуктов их окисления (водород, вода, моно- и диоксид углерода).

Радиус  $H_2$  составляет 0,742Å, радиус CO 1,6Å, а радиус газообразных  $H_2O$  и  $OH^-$  1,3Å и 0,98Å, соответственно [26]. Кроме того, на активной поверхности возможна отдача атомом водорода электрона, в результате чего образуется протон водорода ( $H^+$ ) размером  $10^{-12} - 10^{-13}$  см, который может быть транспортирован через плотно упакованную металлическую решетку никеля [26].

Можно предположить, что малый размер молекул газа-восстановителя способствует его диффузии в восстанавливаемый материал, тем самым повышая глубину и скорость восстановления окисленного твердого раствора [9]. Вместе с тем, авторы работы [16], исследуя фазовые превращения при восстановлении газами ( $H_2$ ,  $H_2+CO$  и др.) руды Буруктальского месторождения, приходят к выводу, что основное влияние на скорость и глубину восстановления ОНР оказывает температура процесса, а не газовый восстановитель ( $H_2$  или смесь  $H_2$  с CO).

В настоящем разделе работы предпринята попытка оценки влияния содержания водорода в газовой смеси на показатели восстановления железа и никеля окисленной никелевой руды при моделировании её твердофазного обжига. В качестве объекта исследований используется руда Буруктальского месторождения, характеризующейся высоким содержанием

железа (около 24% масс) и низким содержанием никеля (около 0,90% масс), содержание влаги около 14% масс. При восстановительном обжиге используются смеси  $\text{CO}_2:\text{H}_2:\text{CO}$  разного состава, но обеспечивающими неизменное парциальное давление кислорода при температуре  $1000^\circ\text{C}$  и  $800^\circ\text{C}$ .

Авторы работ [56,65,75] исследовали кинетику восстановления оксида никеля водородом, а также газовой смесью водорода и инертного газа. В указанных работах в основном обсуждено изменение морфологии образцов огарков по мере их газового восстановления, что не представляет интереса для настоящей работы. Также авторами работ рассмотрено влияние температуры, времени, содержания водорода в газовой фазе на показатели восстановления, выводы которых носят тривиальный характер.

Таким образом, выполнены многочисленные исследования влияния температуры, состава руды, состава газов или их смесей (в том числе с водородом) на степень восстановления окисленных руд или технических оксидов. Однако в большинстве из них рассмотрено восстановление ОНР конкретными газовыми смесями или рассмотрены условия конкретного аппаратного оформления процесса. Эффективность восстановления руды газовыми смесями изменяющегося состава при неизменном  $P_{\text{O}_2}$  не исследовалась.

В качестве объекта исследования была выбрана ранее рассмотренная руда Буруктальского месторождения, относящаяся к природно-смешенному типу. Состав руды обсуждался в разделе “Объекты и основные методики исследований”. Определим условия проведения исследований.

#### **4.2.2 Выбор условий проведения исследований**

##### **Температура обжига**

Температура восстановительного обжига составляла  $1000^\circ\text{C}$ . Выбор температуры описан ранее. Для оценки влияния температуры на степень и глубину восстановления руды, помимо обжига при температуре  $1000^\circ\text{C}$  реализован обжиг руды при  $800^\circ\text{C}$ .

##### **Парциальное давление кислорода восстановительной газовой смеси**

В работе [73] автором настоящей работы показано, что равновесное парциальное давление кислорода над оксидом железа ( $\text{FeO}$ ) при температуре  $1000^\circ\text{C}$  характеризуется величиной  $\lg(P_{\text{O}_2}) = -14,75$ ; равновесное парциальное давление кислорода над оксидом никеля ( $\text{NiO}$ ) при температуре  $1000^\circ\text{C}$  характеризуется величиной  $\lg(P_{\text{O}_2}) = -10,33$ . Соответственно, при выбранной температуре и парциальном давлении кислорода в газовой фазе ниже  $10^{-14,75}$  атм, окисленное железо системы  $\text{Fe-O}$  должно быть восстановлено до металла. При этом

восстановление никеля системы Ni-O до металла при 1000°C реализуется уже при парциальном давлении кислорода в газовой фазе ниже  $10^{-10,33}$  атм. [41].

Для проведения исследований выбраны смеси газов CO+CO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub> или CO+CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>, характеризующиеся неизменным P<sub>O<sub>2</sub></sub>: lg(P<sub>O<sub>2</sub></sub>) = -14,85 и lg(P<sub>O<sub>2</sub></sub>) = -13,93 при температуре 1000°C.

Обжиг ОНР при повышенном кислородном потенциале (lgP<sub>O<sub>2</sub></sub> = -13,93), позволит получить металлический сплав на основе Fe и Ni с повышенным содержанием никеля (реализуется селективное восстановление NiO). Максимальная доля водорода в газовых смесях с парциальным давлением lg(P<sub>O<sub>2</sub></sub>) = -13,93, составляет 50% об. Использование смесей с p<sub>O<sub>2</sub></sub> близким к равновесию системы Ni-O не рассматривались, так как объемная доля водорода в таких смесях не высока и не превышает 20 %

Обжиг ОНР при пониженном кислородном потенциале (lgP<sub>O<sub>2</sub></sub> = -14,85) обеспечивает восстановление и FeO, и NiO.

Парциальное давление кислорода lg(P<sub>O<sub>2</sub></sub>) = -14,75 является «пограничным» (равновесным) при температуре 1000°C для системы Fe-FeO– рисунок 4.17.



Рисунок 4.17 – Схема, иллюстрирующая термодинамику условий восстановления NiO и FeO при изменении парциального давления кислорода в газовой смеси (1000°C)

### Состав газов и продолжительность обжига

Восстановительный обжиг осуществлялся в условиях фильтрующего высокого слоя по методике, использованной ранее в разделе 3.2.

Для обеспечения неизменного парциального давления кислорода газовой фазы при выбранной температуре (1000°C), выбраны газовые смеси, представленные в таблице 4.10 (lgP<sub>O<sub>2</sub></sub>= -14,85 при 1000°C) и в таблице 4.11 (lgP<sub>O<sub>2</sub></sub> = -13,93 при 1000°C).

Таблица 4.10 - Состав газовых смесей на этапе 1 исследований

№ газовой смеси	Состав газовой смеси, % об.		
	CO	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>
1	-	16,6	83,3
2	16,6	16,6	66,7
3	41,8	14,1	44,1
4	58,9	13,7	27,4
5	75,0	12,5	12,5
6	73,0	10,0	-

Таблица 4.11 - Состав газовых смесей на этапе 2 исследований

№ газовой смеси	Состав газовой смеси, %об.		
	CO	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>
1	-	50,0	50,0
2	12,0	48,0	40,0
3	21,9	46,9	31,2
4	34,0	46,0	20,0
5	44,9	44,9	10,2

Продолжительность восстановительного обжига для используемых экспериментальных условий обсуждалась ранее в настоящей работе и в работе [73]. При длительном обжиге (3 часа), объем проходящего газа через навеску ОНР для полного восстановления оксидов Fe и Ni избыточен. Также целесообразно провести исследования при дефиците газообразного восстановителя (продолжительность обжига 0,5 часа). Кратковременный обжиг (0,5 часа) позволит оценить влияние содержания водорода в газовой фазе на скорость восстановления ОНР газообразными восстановителями.

### Расход газа

Оценка расхода газа определялась на 100 грамм ОНР. Допустим, что весь никель ОНР представлен NiO, а железо Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Зная содержание никеля и железа в ОНР, которое составляет 0,9% масс. и 23,7% масс., соответственно, можно определить, что количество кислорода, связанного с оксидом никеля (NiO) и оксидом железа (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) в 100 граммах ОНР составит 0,643 моль. Расход восстановительного газа в течение экспериментов поддерживался на уровне 0,32-0,37 л/мин, что для получасового обжига составит около 0,4 моль восстановительного газа, для 3-х часового обжига количество восстановительного газа составит 2,3 моль.

Таким образом, дефицит восстановительного газа (для полного восстановления оксидов до металлов при использовании соответствующих газовых смесей по данным [41]) в процессе кратковременного восстановительного обжига составит 27-30% отн. (в зависимости от состава газа). В то время как для 3-х часового обжига количество восстановительного газа на 35-42% отн. избыточно.

Схема установки, используемой для реализации восстановительного обжига была рассмотрена в разделе “Объекты и основные методики исследований”.

#### 4.2.3 Теоретическая оценка восстановительной способности газовых смесей

На этапе планирования экспериментов построены теоретические зависимости парциального давления кислорода газовых смесей (использованных при реализации восстановительного обжига), формирующихся при добавлении  $n$  молей кислорода к 1000 молям исходной газовой смеси. Указанные зависимости отражают количество молей кислорода, которое может быть отобрано газовой смесью при  $1000^{\circ}\text{C}$  и атмосферном давлении без изменения парциального давления кислорода гипотетической закрытой газовой системы. Расчет выполнен при использовании термодинамической базы данных FACTSage [41]. На рисунке 4.18 отражены две из пяти зависимостей, отвечающих минимальному и максимальному значениям.

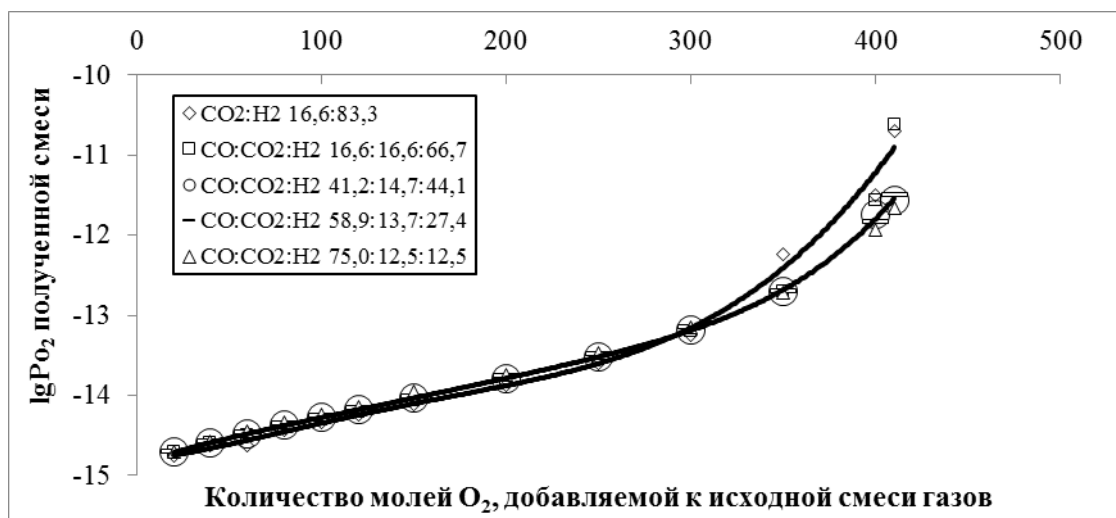


Рисунок 4.18 - Зависимость парциального давления кислорода газовых смесей от количества молей добавленного кислорода

Как видно из представленных данных, с ростом содержания водорода в исходной газовой смеси незначительно снижается количество кислорода, которое может быть добавлено к исходным газам без увеличения равновесного  $P_{O_2}$ . Другими словами, чем ниже содержание водорода в смеси CO-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>, тем большее количество кислорода может быть «поглощено» газовой фазой без изменения результирующего  $P_{O_2}$ . Следовательно, повышенное содержание водорода в восстановительной газовой смеси приведет к снижению поглощения кислорода оксидов, т.е. будет характеризоваться худшей восстановительной способностью. Такой вывод противоречит предположению о положительном влиянии водорода на глубину и скорость восстановления окислов металлов [9,26]. Задача настоящего раздела работы – разрешить отмеченные противоречия.

#### 4.2.4 Оценка показателей восстановления ОНР при обжиге

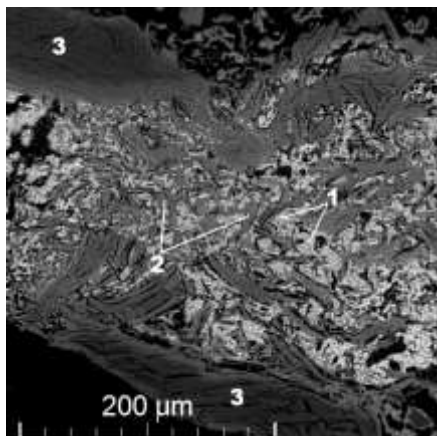
Для разработки методики оценки степени восстановления ОНР в результате восстановительного обжига, рассмотрим результаты исследований огарков методами РЭМ, РСМА и методом рентгенофазового анализа (РСА). Условия получения огарков: температура 1000°C,  $\lg(P_{O_2}) = -14,85$ . Фазовый состав исследуемых образцов ОНР представлен в разделе “Объекты и основные методики исследований”.

Установлено, что при кратковременном обжиге (0,5 ч) гидроксиды ОНР восстанавливаются с образованием крупных кайм металлической фазы, богатой Ni. Нонтронит разрушается до вюстита (FeO) при этом образуются металлические частицы, богатые Ni, Co. Ильменит и хромит находятся на начальной стадии восстановления. Гидрохлорит даже не начинает восстанавливаться.

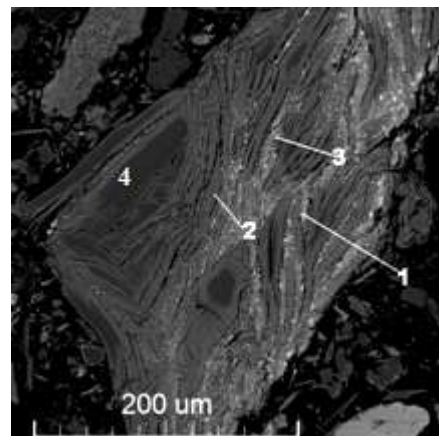
Отмечены упорные минералы, практически не восстанавливающиеся при кратковременном обжиге. К таким минералам относится ильменит, галлуазит и серпентин. Доля никеля, содержащаяся в этих минералах, не превышает 10% отн.

При длительном воздействии газового восстановителя образуется металлическая фаза в форме «кружевных» образований, которые выделились при восстановлении гидроксидов железа. Восстановление частиц нонтронита приводит к образованию тонких (менее 1-2 мкм) металлических частиц. Хлориты (гидрохлориты) восстанавливаются с образованием металлических кайм вокруг «реликтовых» минералов, а асболан - с образованием субмикронной сыпи металлической фазы на основе никеля, но слишком мелкой для количественного анализа методом РСМА.

На рисунках 4.19 и 4.20 представлены характерные изображения восстановленных огарков ОНР.



1 – металлическая фаза;  
2 – остаточный силикат; 3 – хлорит.  
Рисунок 4.19 – Типичная морфология  
огарка, полученного при длительном  
обжиге



1 – металлическая фаза; 2 – остаточный  
силикат; 3 – вюстит; 4 – хлорит  
Рисунок 4.20 – Типичная морфология  
огарка, полученного при кратковременном  
обжиге

Установлена высокая степень вариативности состава металлической фазы, сформировавшейся при восстановлении разных минералов. Содержание никеля в частичках металлической фазы изменяется от 2 до 54 % масс, железа от 44 до 97 % масс. Размер частиц металлической фазы изменяется от долей микрона до 10-50 мкм. Указанные обстоятельства обуславливают трудности оценки среднего состава металлической фазы огарков, полученных при восстановлении ОНР газовыми смесями разного состава.

В качестве дополнительного метода исследования фазового состава огарков использован рентгенофазовый анализ (РСА), позволяющий качественно диагностировать фазовый состав образца. Исследования выполнены на рентгеновском дифрактометре «Дифрей 401м» аналитическая рентгеновская линия Cr K $\alpha$ + $\beta$  ( $\lambda = 2.28970 \text{ \AA}$ ).

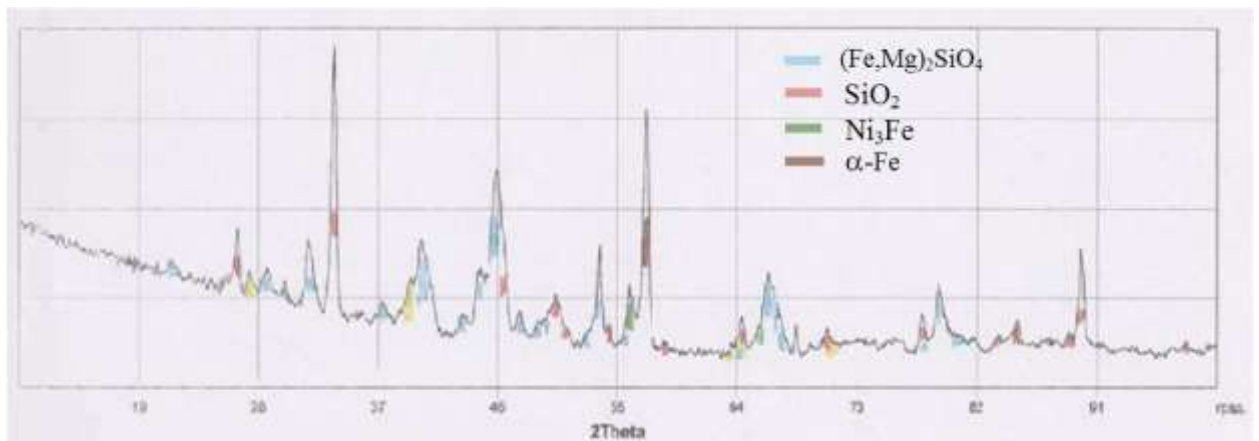


Рисунок 4.21 – Диаграмма РСА восстановленного огарка ОНР, время выдержки 0,5 ч, содержание водорода в газовой фазе 82% об.

Диаграммы РСА исследованных образцов близки, незначительно различаясь площадью пиков. Характерная диаграмма РСА исследованных образцов представлена на рисунке 4.21. Фазовый состав проб соответствует  $\alpha$ -кварцу,  $(\text{Fe,Mg})_2\text{SiO}_4$  (фаялит магнезиальный),  $\alpha$ -железу (ОЦК структура, параметр решетки имеет табличное значение  $a_{\text{табл}}=2.87 \text{ \AA}$ ). Также диагностируется металлическая фаза, близкая по составу твердому раствору  $\text{Ni}_3\text{Fe}$ . Изменение содержания водорода в газовой фазе при неизменном кислородном потенциале ( $\lg P_{\text{O}_2}=-14,85$ ), а также изменение времени обжига приводят к изменению соотношения содержания основных фаз исследованных огарков - таблица 4.12. Вместе с тем, необходимо учитывать, что информация, получаемая при исследовании огарков методом РСА, носит исключительно качественный характер и не позволяет определить степень восстановления металлов руды в результате обжига.

Таблица 4.12 - Содержание фаз в огарках ОНР по данным РСА

Фаза	Содержание H <sub>2</sub> , % об. / время выдержки, ч						
SiO <sub>2</sub>	82 / 3	>	82 / 0,5		12,5 / 3	≈	12,5 / 0,5
(Fe,Mg) <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> :	82 / 3	≈	82 / 0,5		12,5 / 3	≈	12,5 / 0,5
α-железо	82 / 3	>	82 / 0,5		12,5 / 3	>	12,5 / 0,5
SiO <sub>2</sub>	82 / 3	>	12,5 / 3		82 / 0,5	≈	12,5 / 0,5
(Fe,Mg) <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> :	82 / 3	≈	12,5 / 3		82 / 0,5	=	12,5 / 0,5
α-железо	82 / 3	>	12,5 / 3		82 / 0,5	>	12,5 / 0,5

Представленные результаты исследований показывают, что содержание оливина в образцах практически неизменно. Следовательно, количество никеля, связанного в оливин, тоже будет одинаково. Содержание фазы α-железа в огарке увеличивается с увеличением содержания водорода в газовой фазе и увеличением времени выдержки. Однако при комплексном исследовании огарков методами РЭМ, РСМА и аналитической химии становится понятным, что содержание водорода в газовой фазе не оказывает значимого влияния на степень восстановления ОНР. Для получения количественной оценки степени восстановления металлов ОНР при реализации восстановительного обжига, воспользуемся плавкой материала для разделения образовавшихся фаз.

Как уже отмечалось ранее, ликвационная плавка полученных огарков, выполненная в атмосфере инертного газа необходима для получения металлического сплава, укрупнения и усреднения образовавшейся металлической фазы [73]. На рисунке 4.22 представлены зависимости содержания железа в ферроникеле, полученном при плавке огарка (данные аналитической химии) и среднего содержания железа в металлической фазе огарка (оценочные данные РСМА), от содержания водорода в газовой смеси, используемой для восстановления ОНР. Установлено различие средних содержаний железа в металлической фазе огарка (РЭМ и РСМА) и в ферроникеле (аналитическая химия) приблизительно на 7 % масс. Условия обжига:  $\tau = 3$  ч,  $t=1000^\circ\text{C}$  и  $\lg(P_{\text{O}_2}) = -14,85$ .

Полученные результаты не позволили установить влияние содержания водорода в восстановительной газовой фазе на глубину восстановления ОНР при реализации восстановительного обжига.

Следует отметить, что металлическая фаза огарка представлена несколькими фазами, основными из которых являются металлическая фаза на основе железа, металлическая фаза железа с никелем, металлическая фаза на основе никеля, а также металлическая фаза железа с хромом.

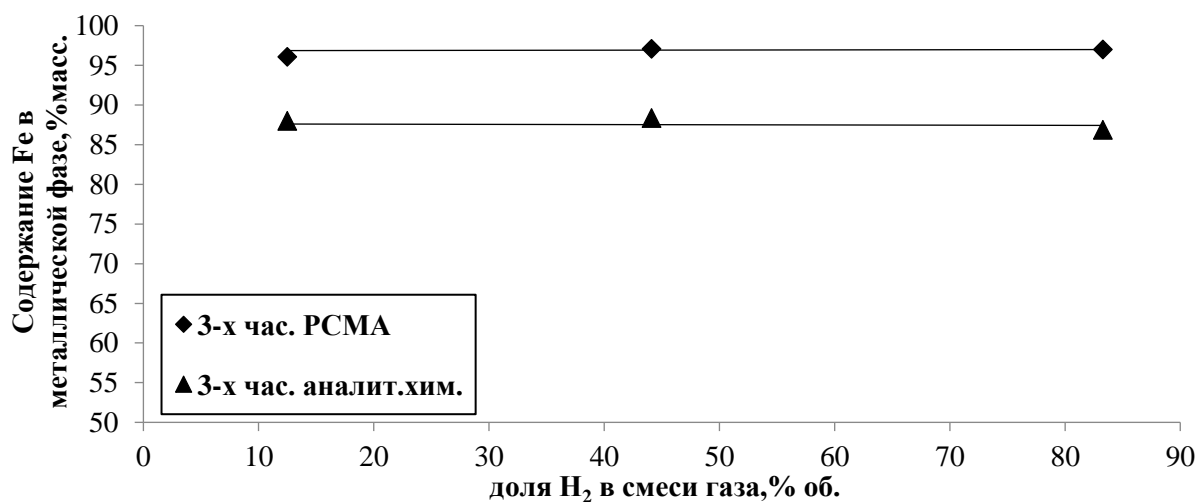


Рисунок 4.22 – Зависимость от содержания Fe в преобладающей металлической фазе огарков ОНР (оценочные данные РСМА) и содержания железа в металлическом сплаве (данные аналитической химии)

Для построения зависимости рисунка 4.22 использовалась преобладающая металлическая фаза на основе железа (около 60% отн.), что привело к завышенному содержанию железа в «металлической фазе» огарков по сравнению с результатами, полученных методом аналитической химии. Кроме того, исследуемые частицы «металлической фазы» огарков могут быть неоднородны, а метод РСМА не позволяет количественно оценить состав объектов размером менее 3-5 мкм.

Предварительные исследования при использовании различных методов анализа показали схожие результаты. Рассмотрим более детально влияние содержания водорода в газовой фазе на показатели восстановления окисленной никелевой руды.

#### 4.2.5 Кратковременный обжиг

Задачей испытаний при кратковременном (0,5 часа) и продолжительном (3 часа) восстановительном обжиге является оценка влияния содержания водорода в газовой смеси на скорость восстановления окислов металлов ОНР. Обжиг реализован при атмосферном давлении,  $t=1000^{\circ}C$  и  $lg(P_{O_2}) = -14,85$ . Как отмечалось выше, при таких условиях и никель, и железо ОНР термодинамически должны восстанавливаться до металла. Содержание водорода в газовой смеси, как показано в методической части работы, составляло 12,5; 27,4; 44,1; 67,7 и 83 % об. В случае с кратковременным обжигом дефицит «восстановителя» в газовой фазе<sup>23</sup>, необходимого для полного восстановления NiO и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ОНР до металла составлял 70-73%. В то время как при

<sup>23</sup> Оценки носят качественный характер, что подробнее рассмотрено в методическом разделе работы.

продолжительном обжиге избыток «восстановителя» в газовой фазе<sup>24</sup>, сверх необходимого для полного восстановления NiO и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ОНР до металла составлял 35-42% отн.

На рисунке 4.23 представлены зависимости содержания никеля и железа в шлаке и металле, полученных при плавке огарка получасового и трехчасового восстановительного обжига ОНР.

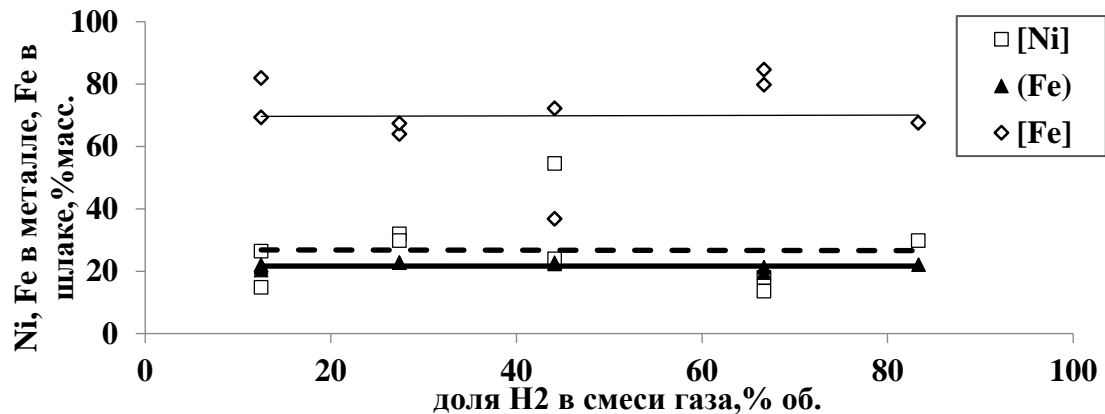


Рисунок 4.23 - Зависимости содержания Fe в шлаке и Ni и Fe металлическом сплаве от содержания водорода в газовой смеси

Выполнение параллельных экспериментов подтвердило адекватность получаемых результатов. Содержание в газовой смеси водорода не влияет на степень восстановления окисленных никелевых руд при кратковременной выдержке. Положительное влияние водорода в газовой фазе на кинетику восстановления системы MeO-Me, объясняемое рядом исследователей малым размером молекул водорода [9,26] не подтвердилось.

Следующим этапом исследований стало изучение влияния содержания водорода в газовой фазе на показатели восстановления ОНР в условиях избытка восстановителя.

#### 4.2.6 Продолжительный обжиг

Задачей исследований при продолжительном (3 часа) обжиге стала оценка влияния содержания водорода в газовой смеси на степень восстановления окислов металлов ОНР. Обжиг реализован при атмосферном давлении,  $T=1000^{\circ}\text{C}$  и  $\lg(P_{\text{O}_2}) = -14,85$ . При указанных условиях и никель, и железо ОНР термодинамически должны восстанавливаться до металла. Содержание водорода в смеси, как показано в методической части, составляло 0; 12,5; 27,4; 44,1; 67,7 и 83,0% об. Избыток «восстановителя» в газовой фазе<sup>25</sup>, сверх необходимого для полного восстановления NiO и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ОНР до металла составлял 35-42% отн.

<sup>24, 25</sup> Оценки носят качественный характер, что подробнее рассмотрено в методической части работы.

На рисунке 4.24 представлены зависимости содержания никеля и железа в шлаке и металле, полученных при плавке огарка трехчасового восстановительного обжига ОНР.

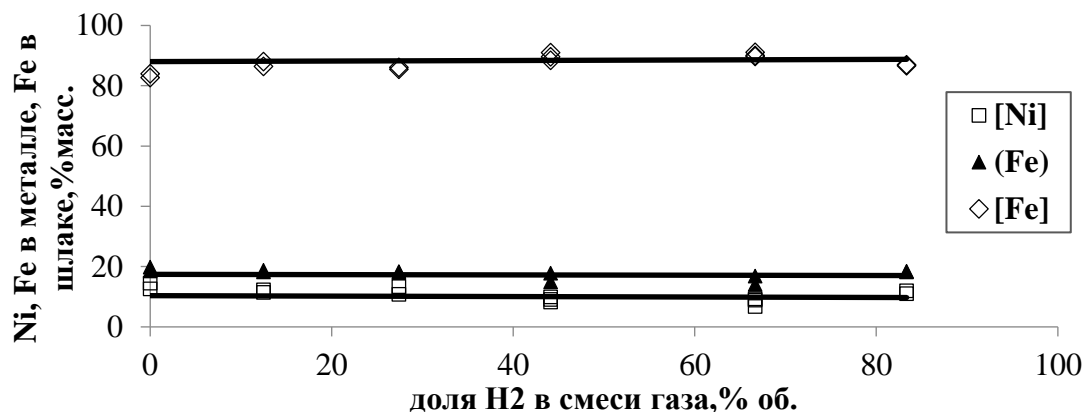


Рисунок 4.24 - Зависимости содержания Fe в шлаке и Ni и Fe металлическом сплаве от содержания водорода в газовой смеси

Как видно из данных, представленных на рисунке 4.24, содержание никеля и железа в металлическом сплаве, а также содержание железа в шлаке от содержания водорода в восстановительных газовых смесях не зависят. Содержание никеля в шлаке по данным аналитической химии составляет 0,05-0,1 % масс. Выполнение параллельных экспериментов подтвердило адекватность получаемых результатов. Кроме того, общий разброс экспериментально полученных данных мал (для содержаний никеля в металлическом сплаве не превышает 20 % отн.<sup>26</sup>, для железа в металлическом сплаве не превышает 3% отн.), что указывает на представительность полученных данных. Таким образом, предположение о влиянии водорода на глубину восстановительного обжига ОНР при длительной, как и при кратковременной выдержке носит дискуссионный характер.

Обжиг окисленной никелевой руды при парциальном давлении кислорода  $\lg(P_{O_2}) = -14,85$  (1000°C) восстанавливает железо и никель до металлического состояния [73]. Полученный ферроникель содержит 80-90% масс. железа. Необходимо ограничить восстановление железа, чтобы произвести оценку влияния газовой фазы на восстановления никеля. Для этого использованы газовые смеси, характеризующиеся более высоким парциальным давлением кислорода.

#### 4.2.7 Обжиг при повышенном содержании кислорода в газовой смеси

Для решения задачи реализовано восстановление ОНР газовыми смесями, характеризующимися повышенным парциальным давлением кислорода ( $\lg P_{O_2} = -13,93$ , 1000°C).

<sup>26</sup> Среднее содержание никеля в металлическом сплаве составляет около 10% отн., таким образом, изменение содержания никеля в металлическом сплаве на 2% масс., будет соответствовать изменениям на уровне 20% отн.

Как отмечалось выше, при этих условиях термодинамически оксид никеля ( $\text{NiO}$ ) должен восстанавливаться до металла, а железо должно сохраняться в форме низшего оксида ( $\text{FeO}$ ). Содержание водорода в смеси, как показано в методической части работы, составляло 10, 20, 31, 40 и 50% об. Продолжительность обжига составила 3 и 0,5 часа.

Зависимости содержания никеля и железа в шлаке и металле, полученных при плавке огарков 3-х часового восстановительного обжига ОНР, от содержания водорода в газовой смеси, представлены на рисунке 4.25

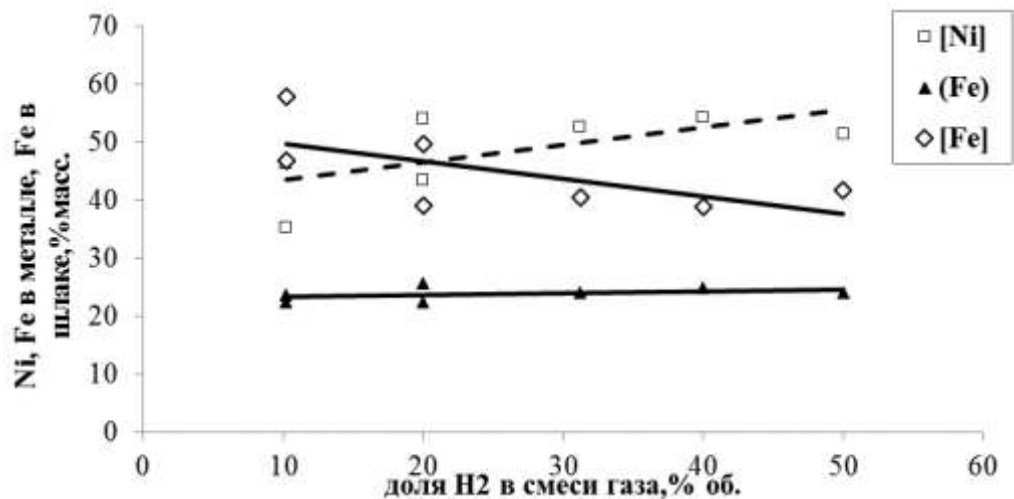


Рисунок 4.25 – Зависимости содержания Fe в шлаке и Fe, Ni в металлическом сплаве от содержания водорода в восстановительной газовой смеси

При увеличении содержания водорода в газовой смеси содержание железа в металлическом сплаве снижается, содержание никеля растет. Увеличение содержания водорода в газовой смеси при восстановительном обжиге негативно влияет на степень восстановления ОНР. Результаты, представленные на рисунке 4.25, согласуются с представленными выше прогнозами, основанными на термодинамических оценках «емкости» газовой фазы по кислороду.

Таким образом, в случае дефицита газового восстановителя в условиях обжига при повышенном парциальном давлении кислорода, содержащийся в газовой фазе водород негативно влияет на глубину восстановления окислов металлов руды.

При плавке огарков получасового восстановительного обжига ( $\lg P_{\text{O}_2} = -13,93$ ,  $1000^\circ\text{C}$ ), ферроникель получен не был. Результаты химического анализа шлаков показали, что весь никель исходного материала сохранился в шлаке.

Как отмечено в работах [66,75,83] восстановление ОНР целесообразно вести при температурах ниже  $900^\circ\text{C}$  для недопущения образования оливина при высоких температурах. По мнению авторов указанных работ, образование оливина ограничивает скорость и глубину

восстановления никеля ОНР. Для моделирования условий отмеченных работ, выбрана температура 800°C для оценки влияния водорода на скорость и степень восстановления ОНР при пониженной температуре.

#### 4.2.8 Обжиг при пониженной температуре

Задачей испытаний стала оценка влияния содержания водорода в газовой смеси на степень восстановления ОНР при пониженной температуре, не допускающей образование оливинов. Продолжительность обжига 3 часа. Обжиг реализован при атмосферном давлении,  $t=800^\circ\text{C}$  и  $\lg(P_{\text{O}_2}) = -18,72$ . Снижение парциального давления кислорода в газовой фазе обусловлено снижением температуры процесса. Парциальное давление кислорода, необходимое для восстановления металлов никеля и железа в системе MeO-Me также снижается со снижением температуры. Таким образом, при указанных условиях и никель, и железо ОНР термодинамически должны восстанавливаться до металла.

Содержание водорода в газовой смеси, как показано в методической части работы, составляло 0; 12,5; 27,4; 44,1; 67,7 83,3 % об. Избыток «восстановителя» в газовой фазе<sup>27</sup>, сверх необходимого для полного восстановления NiO и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ОНР до металла составлял 35-42%. Методика восстановительного обжига и условия последующей плавки огарков аналогичны описанным выше.

На рисунке 4.26 представлены зависимости содержания никеля и железа в шлаке и металле, полученных при плавке огарка трехчасового восстановительного обжига ОНР при 800°C.

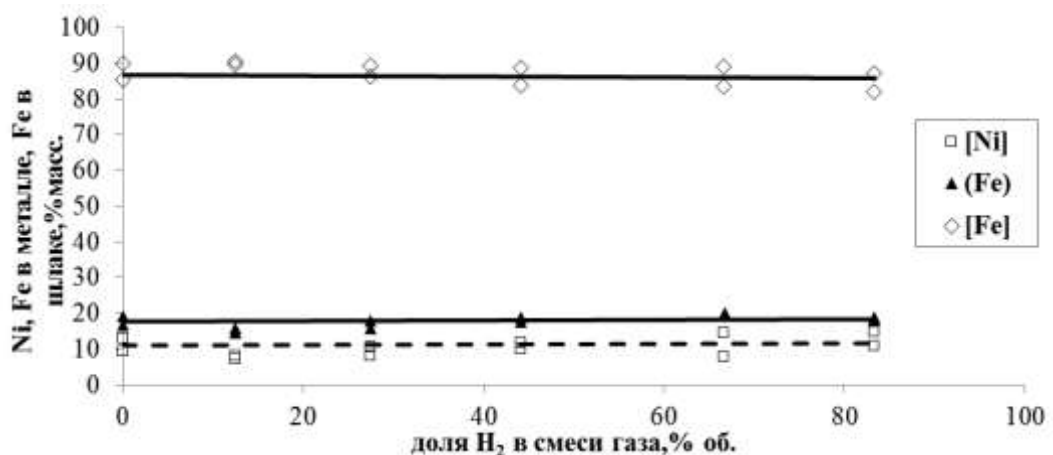


Рисунок 4.26 - Зависимости содержания Fe в шлаке и Fe, Ni в металлическом сплаве от содержания водорода в восстановительной газовой смеси

<sup>27</sup> Оценки носят качественный характер, что подробнее рассмотрено в методической части работы

Как видно из представленных зависимостей, содержание водорода в газовой смеси при 3-х часовом восстановительном обжиге и температуре 800°C не влияет на степень восстановления никеля и железа ОНР.

На рисунке 4.27 отражено сравнение содержания Fe и Ni в шлаках и металлическом сплаве, полученных при плавке огарков высоко- и низкотемпературного обжига. Как видно, при 800°C степень восстановления металлов несколько ниже, чем при температуре 1000°C. Содержание железа в металлическом сплаве выше, а в шлаке ниже при 1000°C, чем при 800°C.

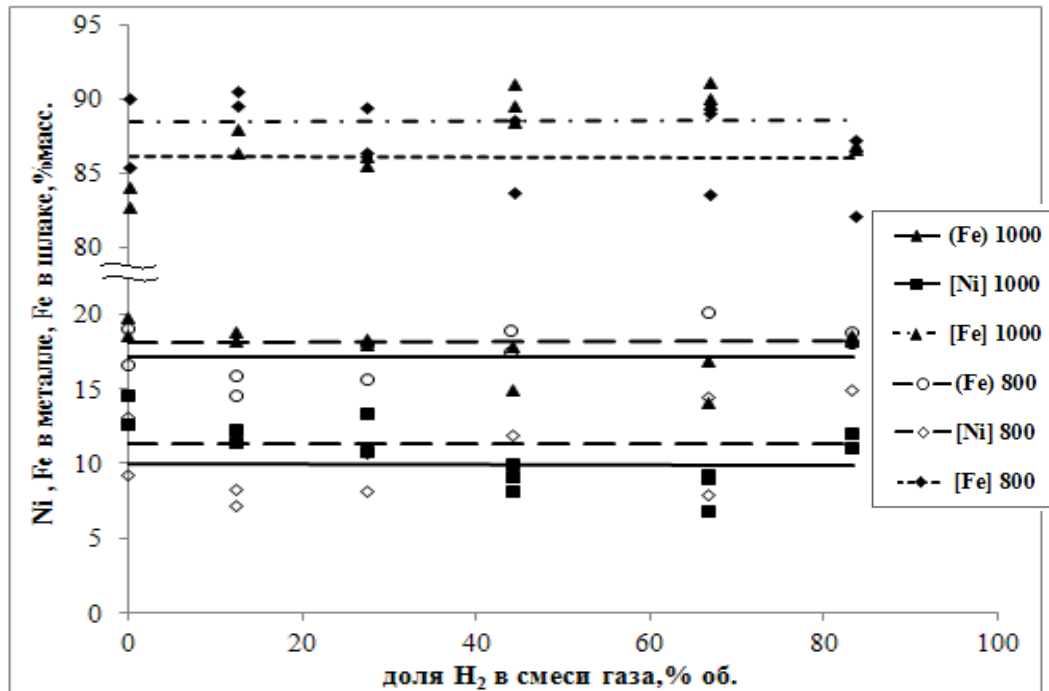


Рисунок 4.27 - Зависимости содержания Fe в шлаке и Fe, Ni в металлическом сплаве от содержания водорода в восстановительных газовых смесях

Практически идентичное глубокое восстановление железа и никеля ОНР при температурах 800°C и 1000°C свидетельствует о том, что степень восстановления веществ при заданных температурах близка друг другу. Незначительное отличие состава металлических сплавов может быть следствием «связывания» никеля в трудновосстановимый оливин при температуре 1000°C. Использование пониженных температур (800-900°C) при твердофазном газовом восстановлении ОНР понизит расход электроэнергии, незначительно увеличит извлечение Ni в металлический сплав, а также предотвратит возможное подплавление материала. Целесообразно исследовать процессы газового восстановления ОНР при температурах ниже 1000°C, что является предметом отдельной работы.

Состав (результаты аналитической химии) металлических сплавов и шлаков, полученных в настоящей работе, представлен в таблицах 4.13 и 4.14.

Таблица 4.13 - Состав исследуемых шлаков

Состав шлака газ. смесей	Fe	Ni	Co	SiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	Температура 1000°C, lg(Po <sub>2</sub> ) = -14,85							
CO:CO <sub>2</sub> 7,3:1	19,8	0,027	0,012	34,3	14,8	11,4	6,83	0,77
	18,6	0,022	0,008	35,5	15,6	11	6,68	0,85
CO:CO <sub>2</sub> :H <sub>2</sub> 6:1:1	18,8	0,023	0,009	33,3	19,8	11,3	9,6	0,66
	18,2	0,020	0,008	32,4	19,5	11,5	8,2	0,78
CO:CO <sub>2</sub> :H <sub>2</sub> 43:10:20	18,0	0,044	0,015	32,7	18,2	11,1	11,4	0,86
	18,3	0,030	0,010	34,3	20,6	11,9	8,2	0,78
CO:CO <sub>2</sub> :H <sub>2</sub> 28:10:29	14,9	0,044	0,007	36,9	18,9	12,1	11,1	1,02
	17,8	0,045	0,010	34,6	19,8	11,8	7,8	0,87
CO:CO <sub>2</sub> :H <sub>2</sub> 1:1:4	14,1	0,021	0,005	36,4	21,0	12,6	8,7	0,93
	16,9	0,018	0,007	35,4	19,0	12,1	8,9	0,82
CO <sub>2</sub> :H <sub>2</sub> 1:4,8	18,2	0,044	0,011	33,7	19,0	11,2	9,7	0,82
	18,5	0,030	0,010	34,6	19,6	11,6	7,9	0,78
Температура 800°C, lg(Po <sub>2</sub> ) = -18,72								
CO:CO <sub>2</sub> 7,3:1	16,6	0,016	0,006	34,7	16,2	12,1	7,46	0,84
	19,0	0,023	0,010	34,6	15,3	11,7	7,15	0,94
CO:CO <sub>2</sub> :H <sub>2</sub> 6:1:1	14,5	0,035	0,005	37,7	18,4	7,5	4,1	-
	15,9	0,030	0,005	38,2	16,1	7,5	3,8	-
CO:CO <sub>2</sub> :H <sub>2</sub> 43:10:20	15,7	0,040	0,005	38,0	16,7	7,5	4,3	-
	17,9	0,035	0,005	37,3	15,5	7,3	4,1	-
CO:CO <sub>2</sub> :H <sub>2</sub> 28:10:29	18,9	0,024	0,010	32,2	15,5	12,2	8	0,75
	17,5	0,022	0,007	33,6	15,9	12,4	7,86	0,83
CO:CO <sub>2</sub> :H <sub>2</sub> 1:1:4	20,1	0,030	0,011	31,4	15,6	11,9	7,7	0,77
	не анализировалось							
CO <sub>2</sub> :H <sub>2</sub> 1:4,8	18,1	0,016	0,007	35,9	15,3	11,6	6,98	0,85
	18,8	0,019	0,009	34,8	14,7	11,8	7,06	0,72

Таблица 4.14 - Содержание металлов в металлическом сплаве

Состав шлака газ. смесей	Состав Me	Fe	Ni	Co	Fe	Ni	Co
	Температура 1000°C, lg(Po <sub>2</sub> ) = -14,85			Температура 800°C, lg(Po <sub>2</sub> ) = -18,72			
CO:CO <sub>2</sub> 7,3:1		82,7	14,6	1,19	90,0	9,3	0,76
		84,0	12,6	1,08	85,4	13,2	1,03
CO:CO <sub>2</sub> :H <sub>2</sub> 6:1:1		86,4	12,3	1,21	90,5	7,2	0,64
		88,0	11,4	1,08	89,5	8,3	0,74
CO:CO <sub>2</sub> :H <sub>2</sub> 43:10:20		85,5	13,3	1,18	89,4	8,1	0,71
		86,1	10,8	1,06	86,4	10,7	0,90
CO:CO <sub>2</sub> :H <sub>2</sub> 28:10:29		89,6	9,1	0,90	83,7	11,8	0,97
		91,0	8,2	0,81	88,6	10,0	0,8
		88,4	10,0	0,97	не анализировалось		
CO:CO <sub>2</sub> :H <sub>2</sub> 1:1:4		91,1	6,8	0,66	89,1	7,9	0,7
		90,0	9,3	0,89	83,5	14,4	1,21
		89,7	8,9	0,88	не анализировалось		
CO <sub>2</sub> :H <sub>2</sub> 1:4,8		86,6	12,0	1,12	87,2	11,0	0,92
		86,9	11,0	1,10	82,1	14,9	1,18

### 4.3 Выводы по четвёртой главе

1. Подтверждена возможность селективного восстановления никеля при восстановительном обжиге ОНР магнезиального и железистого типа, на примере руд Серовского и Буруктальского месторождений, с использованием смеси газов  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ;

2. Определено оптимальное парциальное давление кислорода, при обжиге ОНР при температуре  $1000^\circ\text{C}$ .

- руда магнезиального типа Серовского месторождения  $\lg(\text{Po}_2) = (-15) \div (-16)$ , альфа дутья при обжиге  $\alpha=0,5-0,6$ , содержание никеля в ферроникеле, получаемом при плавке огарка 50% масс, извлечение Ni в ферроникель 96% отн.

- руда железистого типа Буруктальского месторождения  $\lg(\text{Po}_2) = (-14) \div (-15)$ , альфа дутья при обжиге  $\alpha=0,7$ , содержание никеля в ферроникеле, получаемом при плавке огарка 20% масс, извлечение Ni в ферроникель 85-90% отн.

3. Доказана возможность селективного восстановления никеля из ОНР при использовании промышленных газов ( $\text{CH}_4$  + воздух, обогащенный кислородом). Достигнутые показатели восстановления близки к результатам, полученным при восстановлении ОНР модельными газами.

4. Использование аммиачно-карбонатного выщелачивания месторождений не обеспечивают возможность эффективного извлечения из них никеля и кобальта из огарков ОНР. Низкие показатели выщелачивания восстановленных цветных металлов огарков могут быть обусловлены высокой дисперсностью образовавшейся металлической фазы, а также высокой плотностью и химической «упорностью» силикатной составляющей огарков, вмещающей частицы восстановленной металлической фазы.

5. Для обеспечения высоких извлечений цветных металлов (более 95 %) при переработке огарков гидрометаллургическими методами необходимо обеспечить полное разложение силикатной составляющей, что обуславливает высокие расходы кислоты.

6. С учетом близости показателей выщелачивания исходной руды и огарков, направление гидрометаллургической переработки огарков селективного восстановительного обжига нельзя считать перспективным.

7. Исследовано восстановление руды Буруктальского месторождения газовыми смесями  $\text{CO}_2:\text{H}_2:\text{CO}$  разного состава, обеспечивающими неизменное парциальное давление кислорода при температуре  $800^\circ\text{C}$  и  $1000^\circ\text{C}$ .

8. Показаны термодинамические предпосылки снижения эффективности поглощения кислорода газовой фазой с увеличением содержания водорода в восстановительной газовой смеси.

9. Влияние содержания водорода в восстановительной газовой смеси на показатели восстановительного обжига ОНР при атмосферном давлении и температуре 1000°C не установлено, как при длительном (3 часа), так и при кратковременном (0,5 часа) обжиге. Исследования проводились при  $\lg P_{O_2} = -14,85$  атм. (1000°C) и содержании водорода в газовой смеси CO-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> от 0 до 80 % об. (0; 12,5; 27,4; 44,1; 67,7; 83,3% об.).

10. Не установлено влияние содержания водорода в восстановительной газовой смеси на показатели твердофазного восстановления ОНР при длительной выдержке (3 часа) при температуре 800°C,  $\lg P_{O_2} = -18,72$  атм., содержание водорода в газовой смеси CO-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> от 0 до 80 % об. (0; 12,5; 27,4; 44,1; 67,7 83,3 % об.).

11. Степень восстановления железа и никеля исследованной ОНР при трехчасовом восстановительном обжиге практически неизменна при снижении температуры от 1000°C до 800°C при прочих равных условиях.

12. Увеличение содержания водорода в газовой смеси от 10 до 50 % об. (8,5; 18,1; 30,5; 37,8; 50% об.) негативно влияет на степень восстановления ОНР при восстановительном обжиге с повышенным содержанием кислорода в газовой фазе (температура 1000°C, атмосферное давление, продолжительность обжига 3 и 0,5 часа,  $\lg P_{O_2} = -13,93$ ).

## ГЛАВА 5 СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ ОКИСЛЕННОЙ НИКЕЛЕВОЙ РУДЫ НА ШТЕЙН

### Введение и задачи

Переработка ОНР по «сульфидной технологии» с получением никелевого штейна при использовании шахтных печей характеризуется рядом существенных недостатков. Высокий расход дорогостоящего восстановителя в сочетании со значительными выбросами  $\text{SO}_2$  в атмосферу и потерями никеля и кобальта с отвальными шлаками, приводят к тому, что с позиции экономики, такое производство при существующих ценах на никель становится нерентабельным. Важнейшим недостатком технологии переработки ОНР с получением никелевого штейна является необходимость введения в технологию серы с последующим ее выводом с  $\text{SO}_2$ -содержащими газами.

Основным источником серы при использовании шахтных печей традиционно является пирит или гипс [31]. Вводимая сера выводится на переделах шахтной плавки руды, конвертирования штейна и окислительного обжига файнштейна.

Одним из недостатков использования пирита при шахтной плавке являются значительные выбросы в окружающую среду 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 увеличенных объемов бедного по никелю никелевого штейна за счет введения в штейн дополнительного железа. Также введение пирита увеличивает объем отвального шлака, что приводит к увеличению потерь никеля с отвальными шлаками и снижению извлечения никеля в товарную продукцию предприятия.

Таким образом при переработке ОНР на штейн, целесообразно использовать сульфидизатор не содержащий железо или содержащий малое его количество. Сера сульфидизатора при плавке должна максимально полно усваиваться штейном.

Известным сульфидизатором, не содержащим железо для процесса шахтной плавки является гипс.

Как показали результаты работ [8,31] применение гипса в качестве сульфидизатора при реализации шахтной плавки ОНР на штейн приводит к трудности регулирования выхода штейна и его состава, увеличению расхода топлива (кокса). Как показали исследования [31], более половины серы, поданной на передел в составе гипса, удалялась с газами шахтных печей. Это связано с тем, что сульфат кальция при нагревании может не только восстанавливаться до  $\text{CaS}$  под воздействием углерода шихты и угарного газа, входящего в состав газов шахтной печи, но и

разлагаться с выделением  $\text{SO}_2$  и образованием оксида кальция, а также вступать во взаимодействие с уже образовавшимся  $\text{CaS}$  и другими сульфидами, окисляя сульфидную серу до  $\text{SO}_2$ .

В шахтной печи процессы взаимодействия гипса с восстановителями осложнены протеканием ряда побочных реакций: при наличии свободного кислорода, а также при сравнительно высокой концентрации  $\text{CO}_2$  и  $\text{SO}_2$  имеет место обратное окисление  $\text{CaS}$  до  $\text{CaSO}_4$ , при наличии паров воды – образование элементарной серы и сероводорода и пр. Особенности шахтной плавки являются значительные градиенты температур, состава газов и других условий в слое перерабатываемой шихты. Разные куски гипса в зависимости от зоны пребывания в печи могут претерпевать разные превращения, при этом значительная часть серы безвозвратно переводится в форму  $\text{SO}_2$  и теряется с газами.

Для изучения поведения гипса в условиях процесса плавки были проведены многочисленные исследования. А.В. Ванюков, А.Н. Кудрин и др. [8] пришли к выводу, что основная часть содержащейся в гипсе серы переходит в нижней части шахтной печи в газовую фазу и лишь некоторая часть гипса восстанавливается до сульфида кальция. Образовавшийся сернистый газ частично восстанавливается до элементарной серы, которая поглощается известняком шихты и известковой пылью, а частично теряется с отходящими газами. Агломерат в зоне размягчения поглощает серу из газообразных продуктов и усваивает пылевидный сульфид кальция. Поскольку реакции сульфидирования идут на поверхности кусков, протекание их лимитируется малой скоростью диффузии в вязких массах агломерата, вследствие чего процессы сульфидирования в печи не успевают завершиться.

Проведённые позднее опыты [31] показали, что куски гипса могут достигать зоны плавления печи, не изменяясь. При прогреве гипса до  $1100^\circ\text{C}$  почти вся сера оставалась в сульфатной форме. При дальнейшем нагреве до температуры, превышающей  $1200^\circ\text{C}$ , наблюдалась значительная десульфуризация гипса: содержание серы в куске снижалось до 11% масс, но и в этом случае почти вся сера оставалась в форме сульфата. Исследованием не было обнаружено заметного развития реакций восстановления гипса до сульфида, не смотря на наличие восстановительной газовой среды. Опыты на печи подтвердили и результаты лабораторных исследований. Было установлено, что в шахтной печи и в областях с температурой ниже  $1200^\circ\text{C}$  куски гипса существенно не изменяются, и он восстанавливается в малой степени. При более высоких температурах гипс преимущественно диссоциирует с образованием сернистого газа [31].

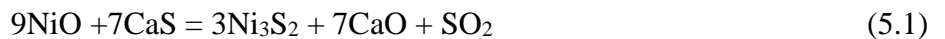
Таким образом, применение гипса в качестве сульфидизатора при реализации шахтной плавки окисленной руды не эффективно.

В том случае, если предварительно восстановить  $\text{CaSO}_4$  до сульфида кальция, являющегося эффективным сульфидизатором железа и никеля окисленной никелевой руды, технология может значительно повысить показатели действующих производств, использующих в качестве сульфидизатора пирит.

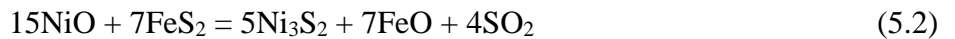
Рассмотрим некоторые теоретические аспекты сульфидирования оксида никеля, проведя упрощённые термодинамические оценки.

Упрощённо реакции сульфидирования оксида никеля (II) можно представить следующим образом:

- сульфидом кальция



- пиритом



Однако соединение  $\text{FeS}_2$  не устойчиво и диссоциирует на  $\text{FeS}$  и  $\text{S}_2$  уже при  $650 - 700^\circ\text{C}$ .  $\text{FeS}$  является более устойчивым сульфидом железа, поэтому рассмотрим ещё одну реакцию сульфидирования:

- моносульфидом железа



С использованием термодинамического программы FactSage 6.4. [41] были определены значения изменения величины энергии Гиббса, отнесённые к одному грамм-атому вещества в интервале температур  $800-1300^\circ\text{C}$  для трёх реакций. Соответствующие зависимости проиллюстрированы на рисунке 5.1.

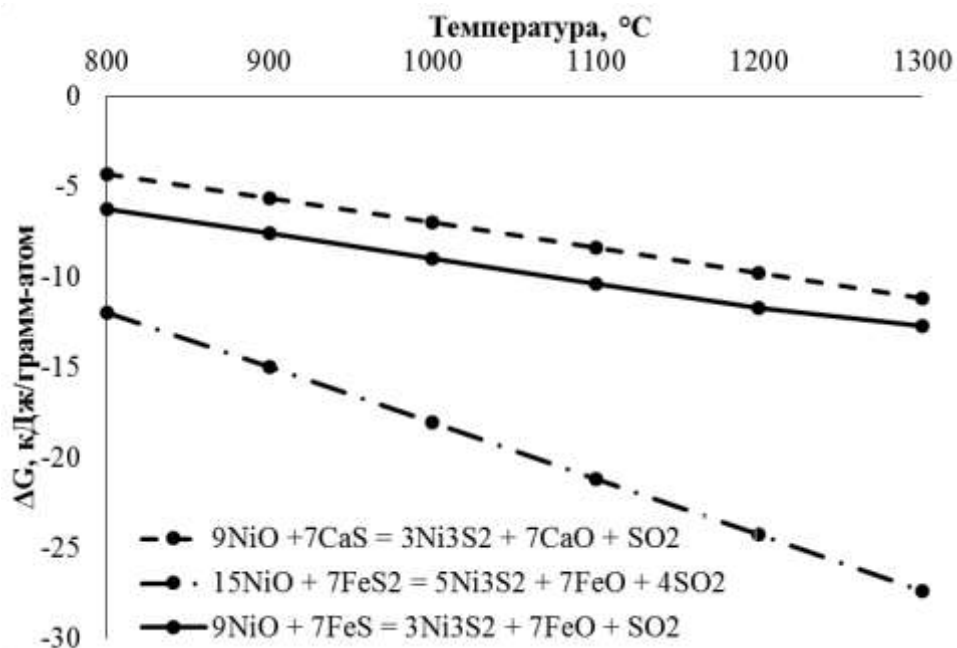


Рисунок 5.1 - Зависимость изменения энергии Гиббса на один грамм-атом вещества от температуры реакций сульфидирования

Рассмотрим те же реакции и сопровождающее их изменение величины энергии Гиббса систем в присутствии углерода (0,11 мольной доли от количества NiO) - рисунок 5.2. Использование 11% углерода от количества NiO приводит к невозможности образования оксидов никеля, сульфатов и карбонатов кальция в диапазоне температур 800-1200°C [41].

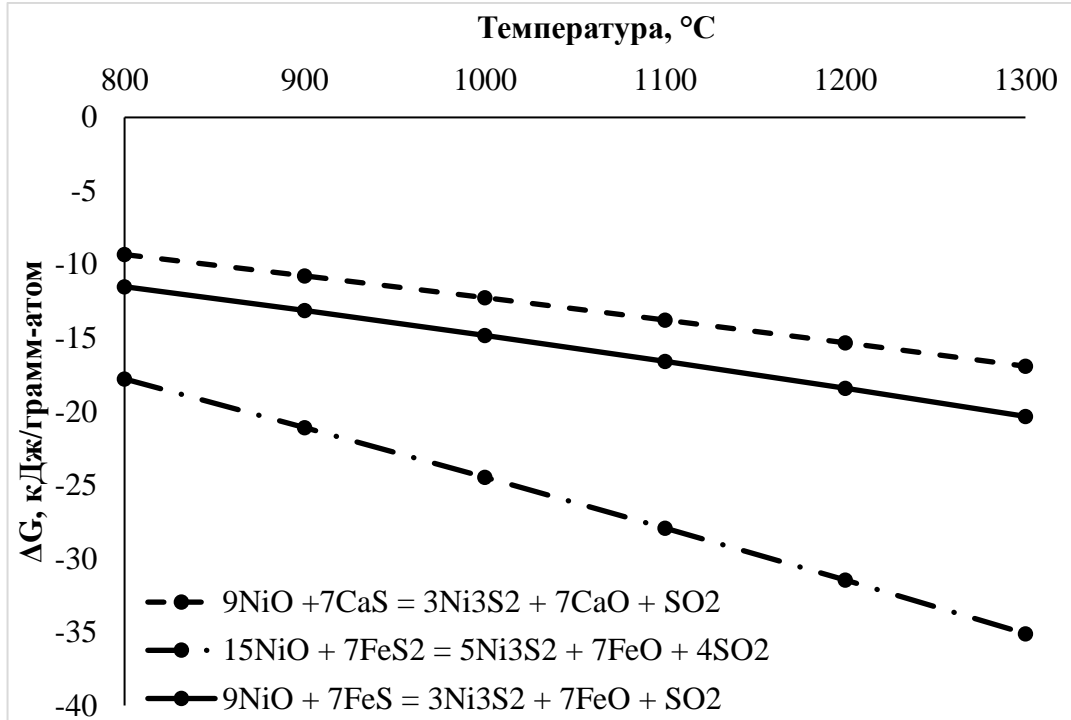


Рисунок 5.2 - Зависимость изменения энергии Гиббса от температуры реакций сульфидирования при добавлении угля

Из представленных зависимостей видно, что величина изменения энергии Гиббса для реакций 1 и 3 близки, следовательно, сульфидирующая способность CaS близка сульфидирующей способности FeS, различие положений температурных зависимостей энергий Гиббса не превышает 7-10 кДж/моль. Таким образом, можно сделать вывод, что эффективным сульфидизатором для шахтной плавки ОНР может стать сульфид кальция CaS. 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.

## 5.1 Восстановительный обжиг сульфата кальция до сульфида

### Выбор условий восстановления (термодинамические оценки)

- Атмосфера, обеспечивающая восстановление гипса до сульфида кальция

Присутствие кислорода негативно влияет на процесс восстановления сульфата кальция до сульфида кальция. Восстановление необходимо вести в реакторах с инертной атмосферой, либо без доступа воздуха. Остаточный кислород, содержащийся в реакторе, будет взаимодействовать с углеродом шихты с образованием CO, что снизит окислительный потенциал атмосферы.

- Температура восстановления гипса до сульфида кальция

Произведенные термодинамические оценки показали, что превращение  $\text{CaSO}_4 + 4\text{C} = \text{CaS} + 4\text{CO}$  ( $\text{CO}_2$ ) реализуется уже при низких температурах. Равновесие смещается в сторону продуктов реакции уже при  $300^\circ\text{C}$ , а при температуре  $500^\circ\text{C}$  количество образующегося CaS уже вполне сравнимо с количеством образующегося CaS при более высоких температурах. Зависимость степени восстановления  $\text{CaSO}_4$  до CaS от температуры представлена на рисунке 5.3.

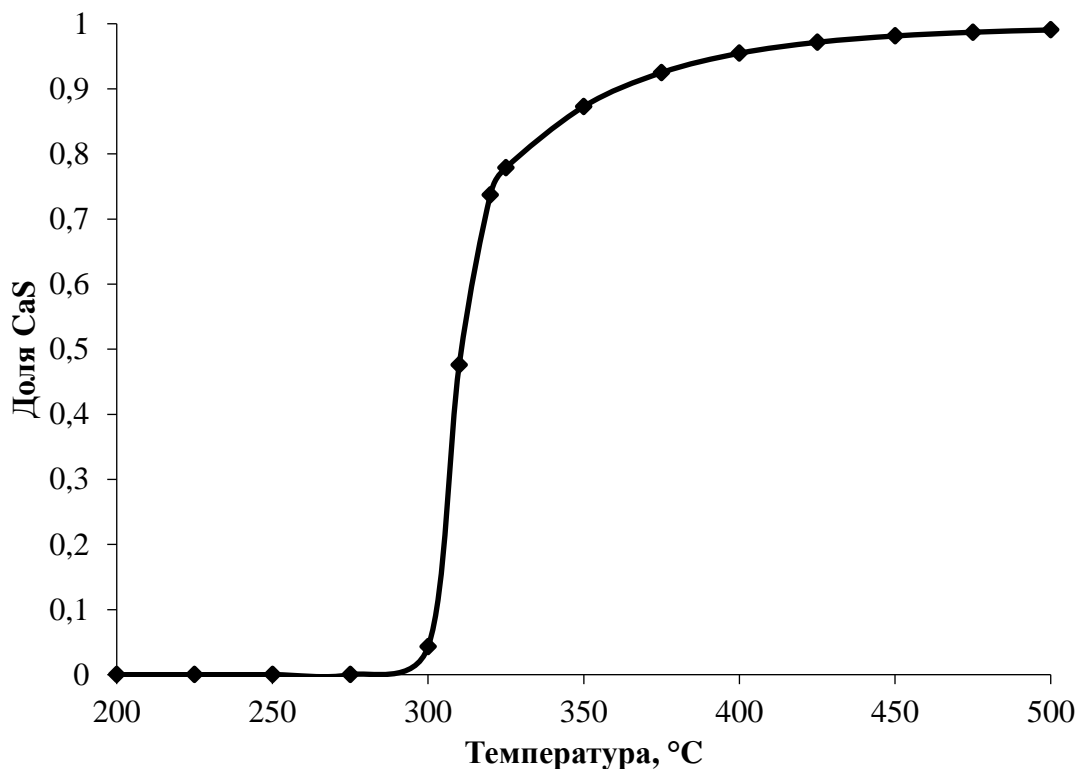


Рисунок 5.3 - Зависимость содержания сульфида кальция в смеси CaS -  $\text{CaSO}_4$  при восстановлении  $\text{CaSO}_4$  углеродом от температуры восстановления [41]

Термодинамически, начиная с температуры  $475^\circ\text{C}$ ,  $\text{CaSO}_4$  системы  $\text{CaSO}_4 - \text{C}$  полностью восстанавливается до CaS. Чем ниже температура восстановления, тем ниже энергетические затраты, но при этом и скорость взаимодействия ниже. Более высокая температура приведет к более высокой скорости протекания реакции, но энергетические затраты увеличиваются. Поэтому определение оптимальной температуры проведения обжига является одним из важных этапов данной раздела.

### Лабораторные исследования

В качестве восстановителя использован древесный уголь. Выбор восстановителя для лабораторных исследований обусловлен высоким содержанием в нем углерода, относительно

невысоким содержанием летучих и удобством использования. Содержание углерода в древесном угле, как было рассмотрено в предыдущем разделе, составляет порядка 80% масс., содержание летучих 4-7 % масс., зольность 11-20% масс.

На первом этапе работы произведены предварительные оценки необходимого количества угля для восстановления алебаstra  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  до  $\text{CaS}$ .

Произведем расчет соотношений при использовании ряда упрощенных химических реакций:

- Восстановление гипса углеродом с образованием сульфида кальция и диоксида углерода:



Содержание углерода, необходимого для восстановления  $\text{CaSO}_4$ , составляет 17,6 % от массы сульфата кальция.

- Восстановление гипса углеродом с образованием сульфида кальция и монооксида углерода:



Необходимое количество чистого углерода для восстановления  $\text{CaSO}_4$  по реакции (5.5) составляет 35,3 % от массы сульфата.

Присутствие в алебастре или гипсе связанной воды не приведет к повышенному расходу восстановителя даже с учетом развития реакции  $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{C} = \text{H}_2 + 2\text{CO}$ . Таким образом количество используемого древесного угля в обжигаемой шихте (с учетом содержания углерода в угле на уровне 80% масс) составит 38% от массы шихты.

#### **Влияние времени обжига на показатели восстановления сульфата кальция**

Результаты восстановительного обжига алебаstra до  $\text{CaS}$  при различном времени обжига представлены на рисунке 5.4. На рисунке 5.5 показана зависимость остаточного содержания углерода в огарке от времени выдержки. Температура обжига  $900^\circ\text{C}$ , количество древесного угля в шихте 38% отн.

Из данных зависимостей рисунков 5.4 и 5.5 видно, что высокие показатели восстановления достигаются уже при часовой выдержке. Оптимальным временем обжига при проведении дальнейших экспериментов принимаем 2 часа. После определения времени обжига закономерным будет провести исследования по поиску оптимальной температуры процесса. Дальнейшие исследования были посвящены этому направлению

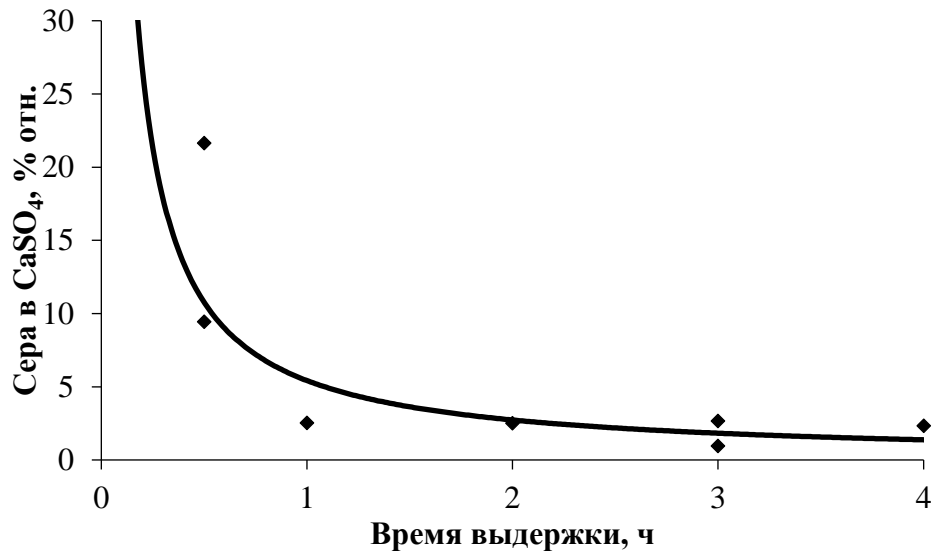


Рисунок 5.4 - Зависимость количества серы огарка, представленной сульфатной формой, от продолжительности обжига

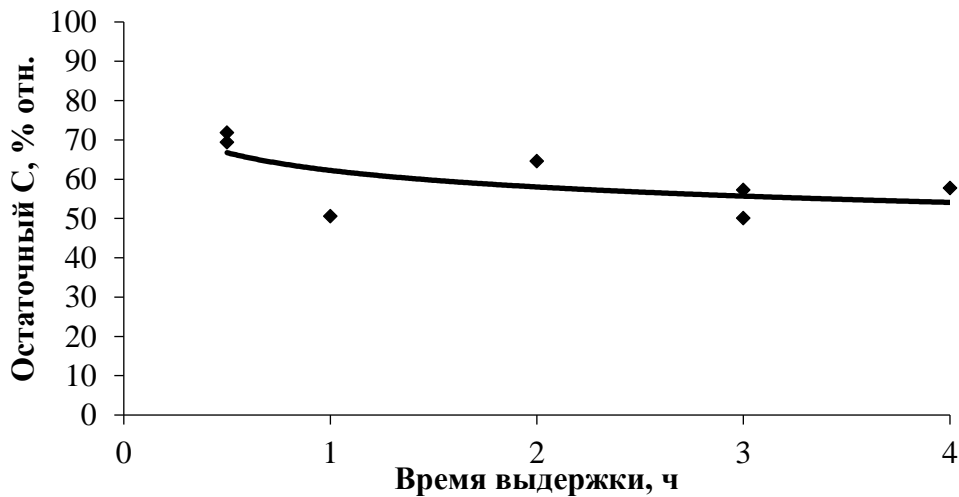


Рисунок 5.5 – Зависимость доли остаточного углерода в обожженном материале (относительно исходного углерода шихты) от продолжительности обжига

### Влияние температуры на показатели восстановления сульфата кальция

Согласно проведенным термодинамическим расчетам, представленным выше, практически полное восстановление сульфата кальция до CaS протекает уже при 450-500°C, однако литературные источники утверждают, что минимальная температура процесса восстановления должна быть не ниже 900°C. Для оценки кинетических закономерностей восстановления сульфата кальция (алебаstra), проведены исследования при различной температуре обжига. Восстановительный обжиг проводили в интервале температур 500-1100°C, с шагом 100-200°C. Соотношение компонентов шихты оставалось прежним. Длительность восстановительного обжига, определенная в первой серии экспериментов, составляла 2 часа. Полученные продукты направлялись на исследования методами аппаратной аналитической

химии. Определено содержание в огарках углерода, общей серы, серы в виде сульфата. Результаты представлены на рисунке 5.6, а на рисунке 5.7 представлены данные по содержанию остаточного углерода в восстановленном огарке.

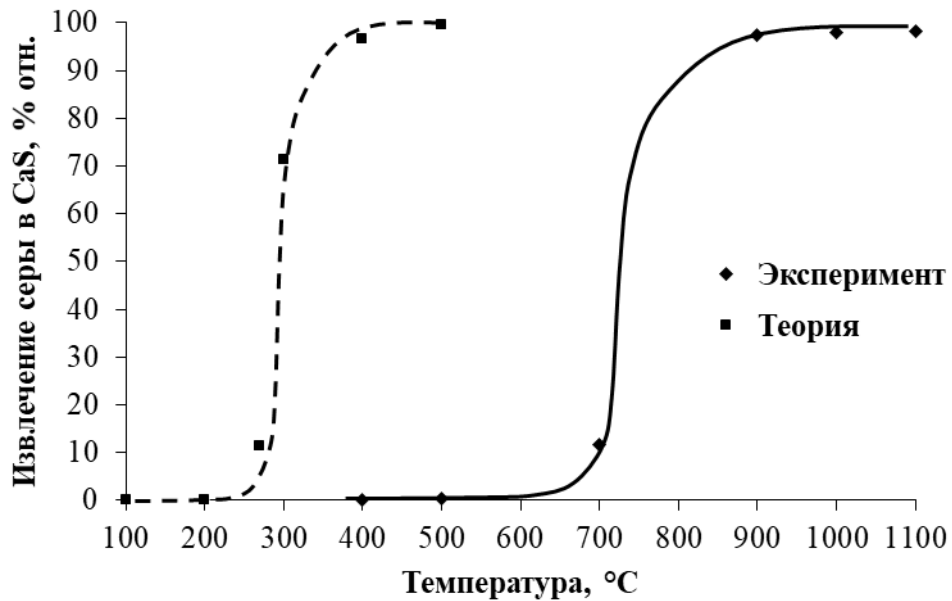


Рисунок 5.6 - Зависимость количества серы огарка, представленной сульфидной форме, от температуры

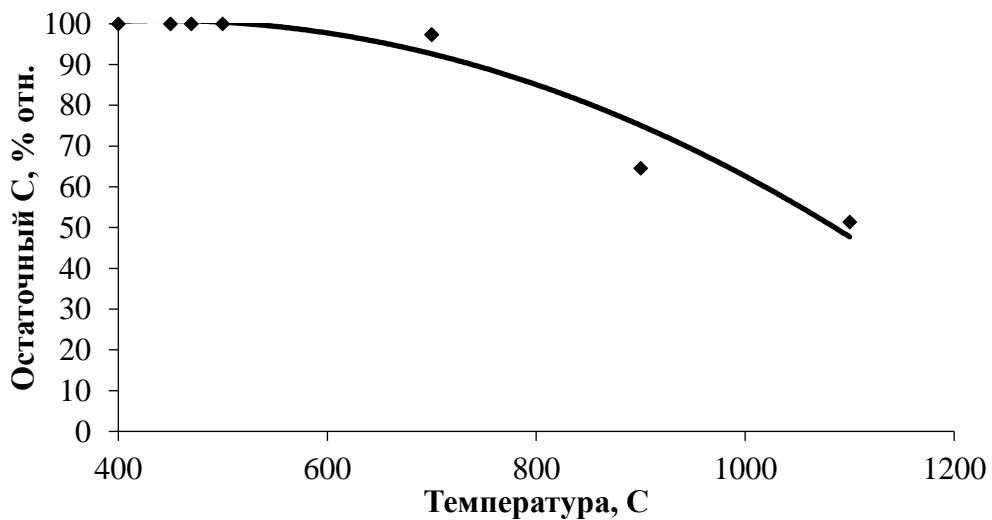


Рисунок 5.7 – Зависимость доли остаточного углерода в обожженном материале (относительно исходного углерода в шихте) от температуры

Для наглядности на рисунке 5.6. также изображена кривая построенная на основе расчетных данных. Из данных графиков видно, что зависимость восстановления сульфата до сульфида кальция от температуры, как и при термодинамических расчетах носит “S”-образный характер. Однако температурный диапазон закономерностей существенно отличается. Начало восстановления при реализации экспериментальных исследований наблюдается при 600-700°C,

а не при термодинамически оцененных  $300^{\circ}\text{C}$ . Восстановительные процессы завершаются при  $900^{\circ}\text{C}$ .

На графиках рисунков 5.5 и 5.7 видно, что в начальных экспериментах количество используемого восстановителя в шихте было завышено. Введение 38% отн. восстановителя от массы шихты, используемых в начальный период исследований не целесообразно т.к. значительная часть восстановителя сохраняется в восстановленном огарке. В следующем подразделе необходимое количество углерода для восстановления сульфата кальция было уточнено

### Влияние количества восстановителя на показатели восстановления сульфата кальция

Повышенное содержание углерода в шихте приведет к более глубокому восстановлению процесса. Однако, в тоже время, чрезмерная добавка восстановителя в шихту приведет к существенному содержанию углерода в образовавшемся огарке. Настоящий раздел посвящен поиску оптимального количества восстановителя. На рисунке 5.8 представлено влияние на степень восстановления сульфата кальция до сульфида при различном содержании восстановителя в шихте при температуре 800 и  $900^{\circ}\text{C}$

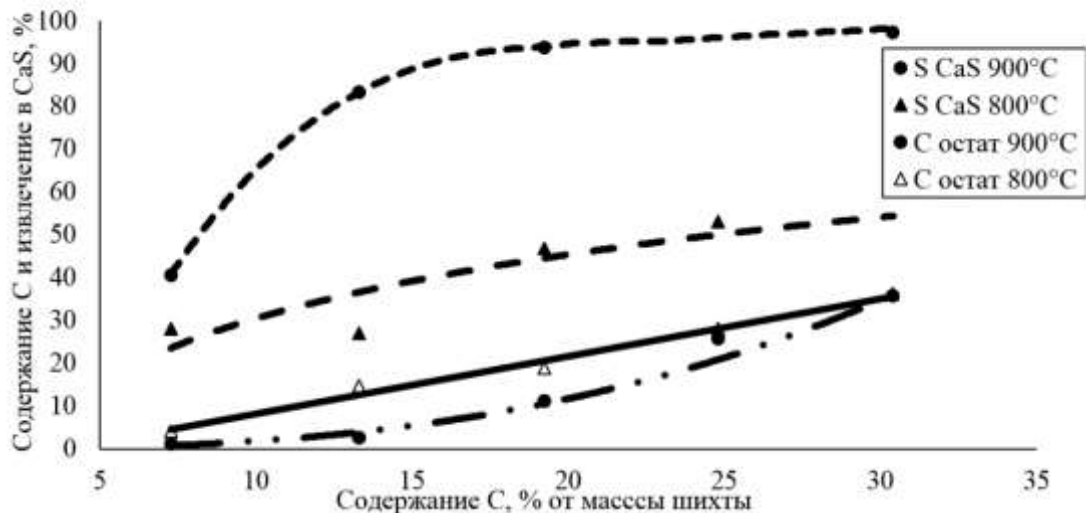


Рисунок 5.8 - Зависимость содержания CaS и C в огарке от содержания углерода в шихте

Как видно на графиках рисунка 5.8 дополнительно проведенные исследования показали, что введение в шихту (сульфат и углерод) 19,2 % отн. углерода (24% отн. древесного угля) достаточно для завершения восстановительных процессов при температуре  $900^{\circ}\text{C}$  и выдержке в 2 часа. Остаточное содержание углерода при этом составляет 11% масс, а серы в виде сульфата менее 6% масс.

### Наработка материала для сульфидирующей плавки ОНР

По методике, описанной в разделе “Объекты и основные методики исследований”, при температуре 900°C была проведена дополнительная серия параллельных экспериментов, на установке моделирующую коксовую батарею. Среднее время пребывания шихты в зоне реакции составляло около 2 часов, содержание углеродсодержащего восстановителя поддерживалось на уровне 26% отн.

Основной целью экспериментов была наработка материала для сульфидирования ОНР. Полученные результаты представлены в таблице 5.1.

Таблица 5.1 - Содержание основных компонентов в восстановленном огарке

№ опыта	Последовательность зон	Содержание, % масс			
		S <sub>общ</sub>	S <sub>сульфатная</sub>	Ca	SiO <sub>2</sub>
1	1	39,7	<0,1	63,9	1,0
	2	38,5	<0,1	63,7	1,0
	3	38,7	0,3	62,1	0,9
2	1	41,7	<0,1	66,5	1,0
	2	41,1	<0,1	66,6	1,0
	3	35,2	<0,1	59,6	0,8
3	1	38,6	0,2	65,7	1,1
	2	37,0	0,2	62,6	1,1
	3	36,5	0,3	61,5	1,0
4	1	39,4	0,2	69,5	1,1
	2	38,0	0,3	63,4	1,0
	3	36,1	0,4	61,0	1,0

Результаты, представленные в таблице 5.1, свидетельствуют о том, что практически весь CaSO<sub>4</sub> восстановился до сульфида. Колебания по содержанию сульфатной серы составили от 0,1 до 0,35% масс, общей серы от 35 до 42% масс, Ca от 60 до 70% масс и SiO<sub>2</sub> от 0,8 до 1% масс. Полученный продукт может быть использован в плавке ОНР на штейн в качестве сульфидизатора.

При использовании выбранных условий восстановления наработана партия технического сульфида кальция для проведения экспериментов, моделирующих шахтную плавку ОНР на штейн.

Также проведены исследования по восстановлению гипса сланцем. Сланец характеризуется высоким содержанием летучих углеводородов, которые в свою очередь являются активным восстановителем. Углеводороды содержат молекулы водорода, обладающие малым размером, что позволяет им беспрепятственно проникать глубоко в поры восстанавливаемого твердого материала. Сланец некоторых месторождений характеризуется высоким содержанием CaO, что может привести к сокращению расхода CaO-содержащего флюса на шахтной плавке. Основными составляющими сланца являются (% масс): 50 - зола, 20 - CO<sub>2</sub> и

30 - органическое вещество, которое в свою очередь содержит до 80% масс С, около 10% масс Н<sub>2</sub> и 10% масс О<sub>2</sub>.

Лабораторные исследования показали, что при использовании сланца в качестве восстановителя возможно восстановить гипс до сульфида кальция при достижении высоких показателей восстановления. Детальное обсуждение полученных результатов выходит за рамки настоящей работы.

## 5.2 Плавка ОНР на штейн

### Выбор условий сульфидирования (термодинамические оценки)

- Атмосфера, обеспечивающая сульфидирование окисленной никелевой руды при получении штейна

Создание инертной или восстановительной атмосферы над расплавом при проведении сульфидирующей плавки ОНР не требуется. Однако повышенный расход восстановителя снизит влияние атмосферы воздуха на процесс сульфидирования.

- Температура, обеспечивающая сульфидирование окисленной никелевой руды при получении штейна

Выбор температуры плавки окисленной никелевой руды на штейн определялся из промышленной практики. Восстановительно-сульфидирующая шахтная плавка на Уфалейском никелевом комбинате ведется при температуре 1350-1450°C. Таким образом для проведения экспериментов была выбрана температура 1400°C

- Количество сульфидизатора, угля (восстановитель) и флюса (СаО) при получении штейна

Выполнены термодинамические оценки необходимого количества восстановителя и сульфидизатора (CaS и FeS<sub>2</sub>), необходимых для перевода NiO руды в штейн, при этом содержание СаО в шлаке поддерживалось на уровне 20 % масс. Добавления оксида кальция в шихту приводит к снижению температуры плавления образующихся шлаков. Содержание основных компонентов в штейнах при различном содержании углерода и сульфида кальция в шихте представлено в таблице 5.2.

Результаты, представленные в таблице 5.2 и на рисунке 5.9 показывают, что введение в состав шихты 2% масс углерода достаточно для получения высокой степени извлечения никеля в штейн. Следует отметить, что при построении термодинамических зависимостей учитывались лишь растворимые потери никеля со шлаком, без учета механических потерь. Кроме того, физическая и кристаллическая влага также не учитывались при термодинамических оценках. Присутствие кристаллической влаги приведет к росту расхода восстановителя и сульфидизатора,

вследствие частичного окисления восстановительного агента кристаллической влагой при ее диссоциации и испарении.

Таблица 5.2 - Содержание основных компонентов в штейнах, полученные при выполнении термодинамических расчетов

№	Содержание в шихте, % масс.		Содержание в штейне, % масс.			
	CaS	C	Ni	Co	Fe	S
1	2,26	1,13	37,8	0,46	43,3	18,5
2	2,26	1,70	22,2	0,32	65,2	12,3
3	2,26	2,26	16,0	0,24	71,7	12,0
4	2,26	2,83	13,6	0,21	80,5	5,7
5	3,40	1,13	31,3	0,39	46,5	21,8
6	3,40	1,70	19,1	0,28	64,7	15,9
7	3,40	2,26	14,2	0,21	73,3	12,3
8	3,40	2,83	13,4	0,20	79,8	6,6
9	4,53	1,13	26,5	0,33	49,0	24,2
10	4,53	1,70	16,6	0,24	64,4	18,7
11	4,53	2,26	13,3	0,20	72,6	13,9
12	4,53	2,83	13,4	0,20	79,5	6,9

Теоретическая зависимость извлечения никеля ОНР в штейн от количества добавляемого углерода при различном содержании сульфида кальция в шихте представлена на рисунке 5.9.

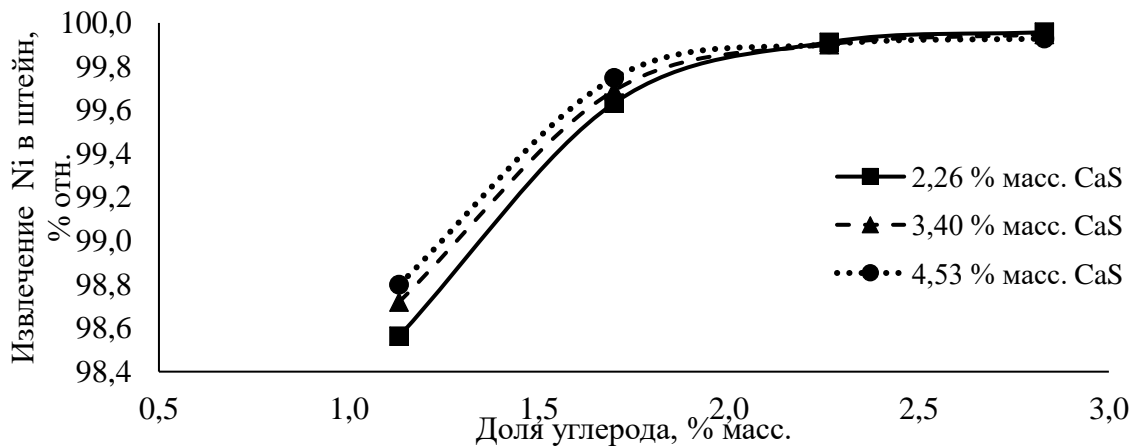


Рисунок 5.9 - Зависимость извлечения Ni в штейн от количества добавляемого углерода в шихту

### **Лабораторные исследования (плавка ОНР на штейн при использовании в качестве сульфидизатора сульфидов железа и сульфида кальция, полученного ранее)**

Основной задачей исследований являлась отработка состава шихты, приводящего к получению штейнов и шлаков заданного состава при использовании различных типов сульфидизаторов. Методика проведенных исследований описана в главе “Объекты и основные методики исследований”. Составы штейнов варьировались по содержанию никеля и серы,

составы шлаков – по содержанию никеля и окиси кальция за счёт подаваемого на плавку угля и количества сульфидизатора. В состав шихты входили следующие компоненты:

- ОНР Серовского месторождения,
- древесный уголь,
- CaO в качестве флюса,
- сульфидизатор (пирит или сульфид кальция).

Подробное описание вариантов шихты, полученные результаты химического анализа шлаков и штейнов и извлечение никеля в штейн приведены в приложениях Е, Ж.

При использовании пирита в качестве сульфидизатора были 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 в качестве сульфидизатора сульфида кальция были 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<sub>2</sub>. При использовании сульфида кальция масса штейна сокращается по сравнению с первым вариантом, и содержание никеля в штейне возрастает. Химический состав штейнов представлен в таблице 5.3.

Таблица 5.3 - Содержание основных компонентов в исследуемых штейнах

№	Мат-л	Выход штейна от руды, % отн.	Ni	Co	Fe <sub>общ</sub>	S	Ca
6	FeS <sub>2</sub>	6,30	10,4	0,16	72,3	14,2	
7		7,19	11,1	0,185	64,4	21,3	
8		8,32	9,42	0,164	77,0	13,6	
13	CaS	3,83	19,6	0,258	58,5	22,3	0,21
14		4,51	16,4	0,238	62,4	18,4	0,08
11		3,69	18,8	0,26	65,4	17,8	2,39

Таким образом, использование сульфидизатора CaS более обоснованно, чем FeS<sub>2</sub>. При одинаковом содержании никеля в шлаке содержание никеля в штейне при сульфидировании расплава сульфидом кальция выше, чем при сульфидировании пиритом. Зависимости содержания никеля в штейне от извлечения никеля представлены на рисунке 5.10.

Увеличение массы штейнов на первом переделе (шахтная плавка) при использовании FeS<sub>2</sub> приводит к возрастанию нагрузки на весь комплекс, за счет образования большего объема шлака на последующих переделах и необходимости их обеднения, в сравнении со схемой, предусматривающей использование CaS в качестве сульфидизатора.

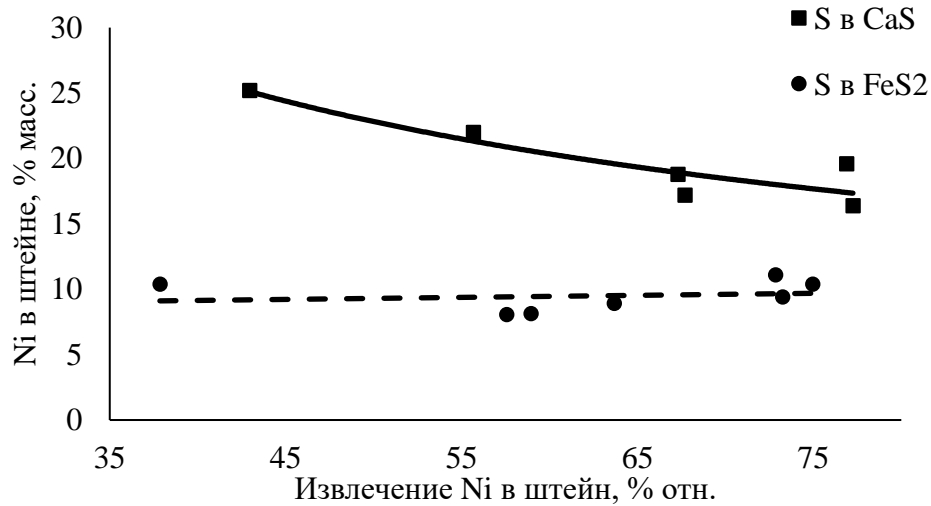
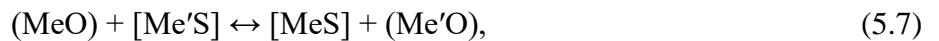


Рисунок 5.10 - Зависимости извлечения Ni в штейн от содержания Ni в штейне при использовании в качестве сульфидизатора FeS<sub>2</sub> и CaS

Как известно, потери никеля с отвальными шлаками являются одним из важнейших технико-экономических показателей шахтной плавки. Различают следующие виды потерь металла со шлаком: растворимые (сумма химических и физических потерь) и механические [39]. Химические потери обусловлены обратимостью реакций восстановления и сульфидирования, которые можно представить в упрощённом виде:



где В – твёрдый восстановитель, Me, Me' - металл; круглые скобки ( ) традиционно обозначают принадлежность к окисленной фазе (шлак); квадратные [ ] – к восстановленной фазе (штейн).

Физические потери связаны с растворением в шлаке сульфидов или металлов [39]. Этот вид потерь не связан с какими-либо обменными или окислительно-восстановительными реакциями и реализуется только в связи с возможностью размещения атомов или ионов одного типа в структуре атомов (ионов) другого типа.

Механические потери возникают вследствие запутывания в шлаке мельчайших капель жидкого штейна или металла. Размер частиц штейновых и металлических корольков колеблется в широких пределах – от 0,5 до 200 мкм и более [4]. Их количества и размеры определяются многими параметрами: ходом плавки, физико-химическими свойствами штейна и шлака (плотностью, вязкостью, межфазным натяжением и т.д.).

Для определения формы потерь никеля со шлаками, закаленные пробы шлака были направлены на исследования методом РЭМ-РСМА.

Закалка образцов шлака осуществлялась при использовании металлического прутка, погружаемого в расплав на 5-10 мм. Отобранные «на ломок» образцы быстро охлаждались, что

обеспечивало малое изменение фазового состава и состава фаз образцов шлака при их охлаждении от температуры расплава до комнатной температуры.

На рисунках 5.11 и 5.12 представлены общий вид и строение исследованных проб шлака. Химический анализ образцов шлаков приведён в таблице 5.4.

Таблица 5.4 - Содержание основных компонентов в шлаках

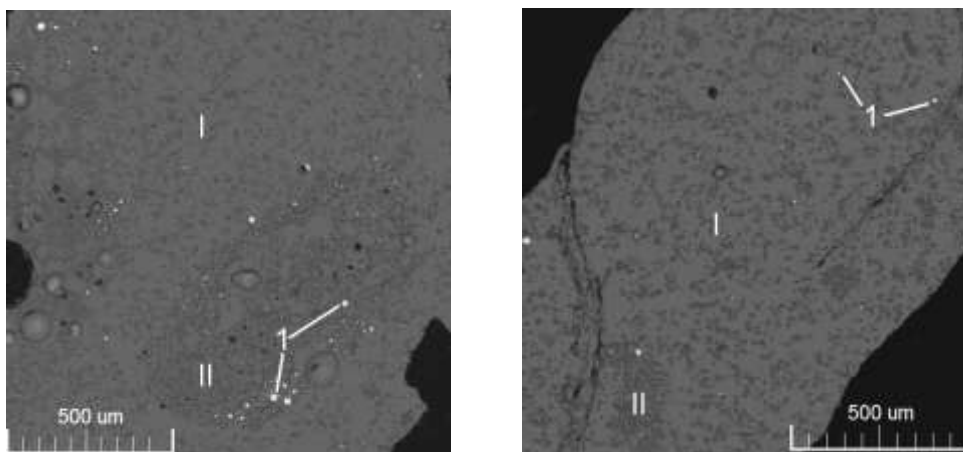
№	Тип сульф.	Доля кор-ов, % об.	Содержание, % масс							
			Ni	Co	Fe <sub>общ</sub>	SiO <sub>2</sub>	Cu	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO
1	FeS <sub>2</sub>	0,4-0,5	0,22	<0,005	3,6	38,7	<0,01	19,0	4,7	21,6
2		0,2-0,3	0,30	0,0052	5,6	42,5	<0,01	19,1	5,2	23,2
3		0,6-0,7	0,29	<0,005	3,0	43,7	<0,01	19,8	5,6	23,0
4	CaS	0,1-0,2	0,24	0,005	5,5	44,5	<0,01	19,9	5,2	23,4
5		0,1-0,2	0,22	<0,005	4,9	42,3	<0,01	19,4	5,4	24,2
6		0,7-0,8	0,32	<0,005	6,42	40,8	0,016	18,1	4,76	22,8

Корольки – многофазные сульфидно-металлические частицы округлой формы (рисунок 5.12 б – в), размер которых в исследованных образцах варьируется от первых микрон до 70 мкм (рисунок 5.12 а – в). Во всех пробах размер 80% отн. суммарной объёмной доли корольков не превышает 16 – 20 мкм.

В силикатной основе присутствуют области с повышенным содержанием первичных кристаллов состава форстерита (область типа II на рисунках 5.11 и 5.12. В указанных областях сконцентрировано не менее 70 - 80% отн. суммарной объёмной доли всех корольков, что обусловлено, по-видимому, «запутыванием» корольков в микрообластях кристаллизующегося расплава, характеризующихся повышенной вязкостью.

В образцах 3 и 6 обнаружены частицы металлической фазы (на основе железа с примесями никеля и кобальта). Крупность указанных составляющих варьируется от первых микрон до 50 мкм. В образцах 3, 5 и 6 присутствует донная фаза. Состав крупных корольков (от 20 мкм) соответствует (приблизительно) донной фазе.

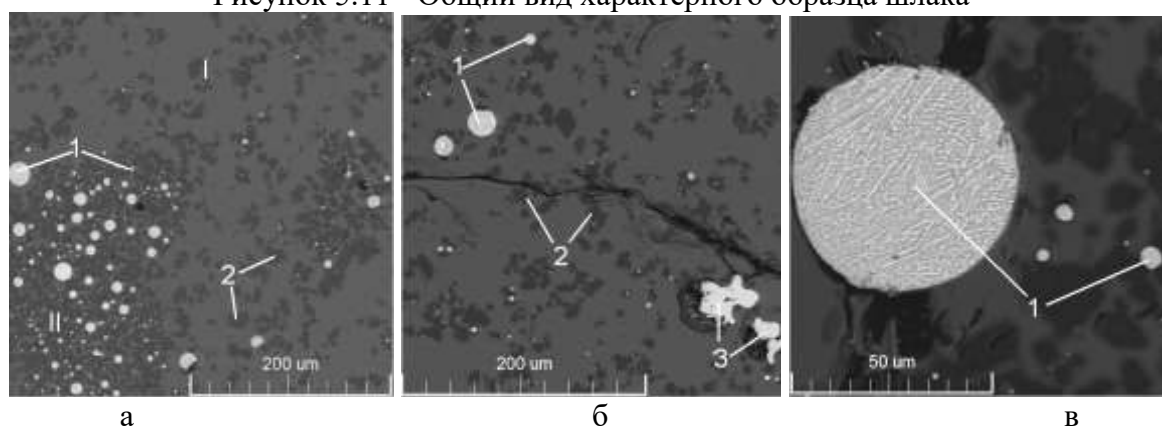
Полные результаты исследований образцов шлака методом РЭМ и РСМА представлены в приложении И. В таблице 5.5 представлены выборочные результаты анализа силикатной основы, среднее содержание никеля, кобальта и железа в корольках. В ряде проб прослеживается зависимость состава корольков от крупности, с ростом крупности корольков несколько снижается содержание цветных металлов и растёт различие составом корольков и донной фазы, что является известной закономерностью [37].



I – область первого типа, II – область второго типа,

1 – корольки

Рисунок 5.11 - Общий вид характерного образца шлака



а

б

в

I – область первого типа, II – область второго типа,

1 – корольки, 2 – частицы состава форстерита, 3 – металлическая фаза

Рисунок 5.12 - Строение характерного образца шлака

Таблица 5.5 - Содержание основных компонентов в силикатной основе и корольках исследованных шлаков

№ пробы	Используемый сульфидизатор	Сод. Ni в штейне, % масс.	Содержание основных компонентов в силикатной основе, % масс.				Содержание основных компонентов в корольках, % масс.			
			Ni	Co	Fe	S	Ni	Co	Fe	S
1	FeS <sub>2</sub>	10,4	<0,1	<0,1	3,1	0,2	13,3	0,4	62,8	24,0
2	FeS <sub>2</sub>	11,1	<0,1	<0,1	4,4	0,2	31,8	0,6	49,3	18,2
3	FeS <sub>2</sub>	9,42	<0,1	<0,1	1,5	0,4	10,6	0,5	71,2	17,1
4	CaS	19,6	<0,1	<0,1	5,3	0,2	33,6	0,5	41,2	24,7
5	CaS	16,4	<0,1	<0,1	4,3	<0,1	30,1	0,6	53,2	16,0
6	CaS	18,8	<0,1	<0,1	1,7	0,3	26,3	0,3	60,3	12,8

Таблица 5.6 - Содержание сульфидно-металлической фазы в исследованных образцах шлака, оценка форм потерь никеля со шлаками

№	Исп. сульфидизатор	Сод. Ni в штейне, % масс.	Содержание, % об.		Формы потерь никеля со шлаками, % отн.	
			корольки	силикатная основа	Механические	Растворимые
1	FeS <sub>2</sub>	10,4	0,5	99,5	40,1	59,9
2	FeS <sub>2</sub>	11,1	0,3	99,7	48,9	51,1
3	FeS <sub>2</sub>	9,42	0,7	99,3	42,8	57,2
4	CaS	19,6	0,2	99,8	40,2	59,8
5	CaS	16,4	0,2	99,8	37,6	62,4
6	CaS	18,8	0,8	99,2	68,0	32,0

Таким образом, потери никеля со шлаком представлены как растворимыми, так и механическими формами. В большинстве проб шлаков преобладают растворимые потери никеля. Механические потери не моделируются в лабораторных условиях, так как они зависят от высоты расплава, условий перемешивания и прочих факторов. Важным является то факт, что растворимые потери при переходе от сульфидизатора FeS<sub>2</sub> к CaS и, соответственно, при увеличении содержания никеля в штейне остаются неизменными. Следовательно, при реализации новой технологии в промышленности можно ожидать неизменность или снижение потерь никеля со шлаками.

Поскольку, как упоминалось ранее, объем штейна шахтной печи при использовании сульфидизатора FeS<sub>2</sub> больше, и он беднее по никелю, то и масса шлака от конвертирования этого штейна до фанштейна будет значительна по сравнению с технологией, предусматривающей сульфидирование ОНР сульфидом кальция. Конверторный шлак возвращается в шахтную печь, и из-за большего количества железа выход шлака шахтной плавки увеличивается по сравнению с технологией, использующей сульфидизатор CaS. А так как растворимые потери для обеих технологий одинаковы, то из-за большего выхода шлака в случае использования пирита на шахтной плавке потери никеля со шлаком будут выше, чем при реализации шахтной плавки с сульфидом кальция.

### 5.3 Сравнение показателей технологий переработки ОНР на штейн при использовании двух типов сульфидизатора: (FeS<sub>2</sub> и CaS)

Рассмотрим особенности использования двух рассматриваемых сульфидизаторов в плавке ОНР на штейн. Увеличение доли FeS<sub>2</sub> при сульфидировании окисленных никелевых руд приведет к увеличению извлечения Ni в штейн. Однако чрезмерное использование пирита приводит к увеличению потерь Ni со шлаками, за счет увеличения объема выхода шлака, в то время как количество растворимых потерь на тонну шлака остаются неизменными.

Использование сульфида кальция ограничивается содержанием CaO в шлаке. На рисунке 5.13 представлена зависимость извлечения никеля в штейн от количества, используемого сульфидизатора. Одним из важных показателей переработки ОНР на штейн с дальнейшим его конвертированием до файнштейна – количество выбрасываемой в газ серы. При использовании сульфида кальция в качестве сульфидизатора количество серы, выбрасываемой в газ сокращается.

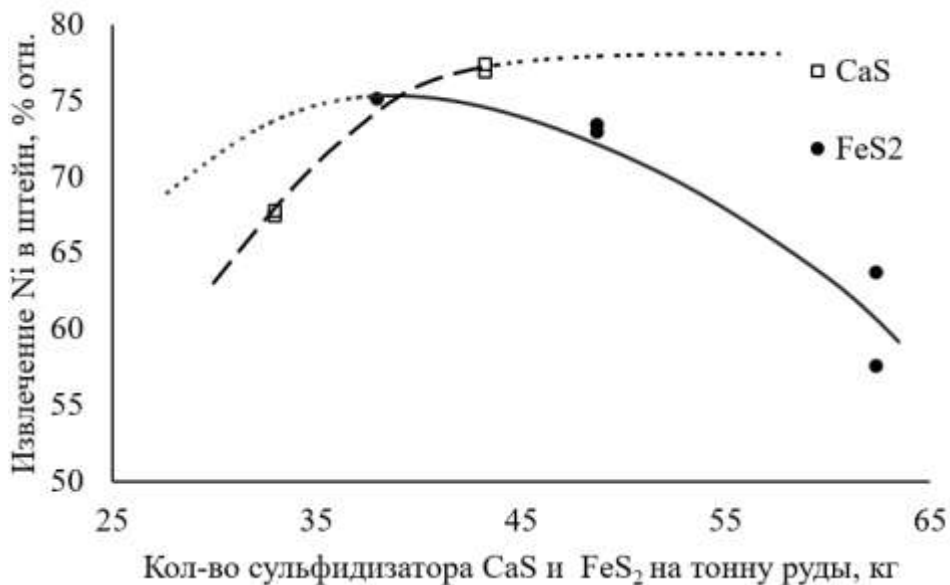


Рисунок 5.13 - Зависимость извлечения Ni в штейн от количества сульфидизатора CaS и FeS<sub>2</sub> на тонну руды<sup>28</sup>

Несмотря на ограниченный объем выполненных экспериментальных исследований, отраженные на рисунке 5.13 тенденции указывают, что при увеличении пирита более 40 кг на тонну руды приводит к снижению извлечения Ni в штейн. Таким образом для оценки выбросов серы в газ при использовании того или иного сульфидизатора будем использовать результаты, которые характеризуются высоким извлечением Ni в штейн. Для FeS<sub>2</sub> 38 кг на тонну руды, для CaS 43 кг на тонну руды.

Также одним из важных показателей переработки ОНР на штейн с дальнейшим его конвертированием до файнштейна – количество выбрасываемой в газ серы. При использовании сульфида кальция в качестве сульфидизатора количество серы, выбрасываемой в газ сокращается. Зависимость выброса серы на 1 т никеля, поступающего с шихтой на шахтную плавку от содержания Ni в шлаке представлена на рисунке 5.14.

<sup>28</sup> Прогнозируемый ход кривых у зависимостей, представленных на рисунке 5.13. обозначены точечными линиями

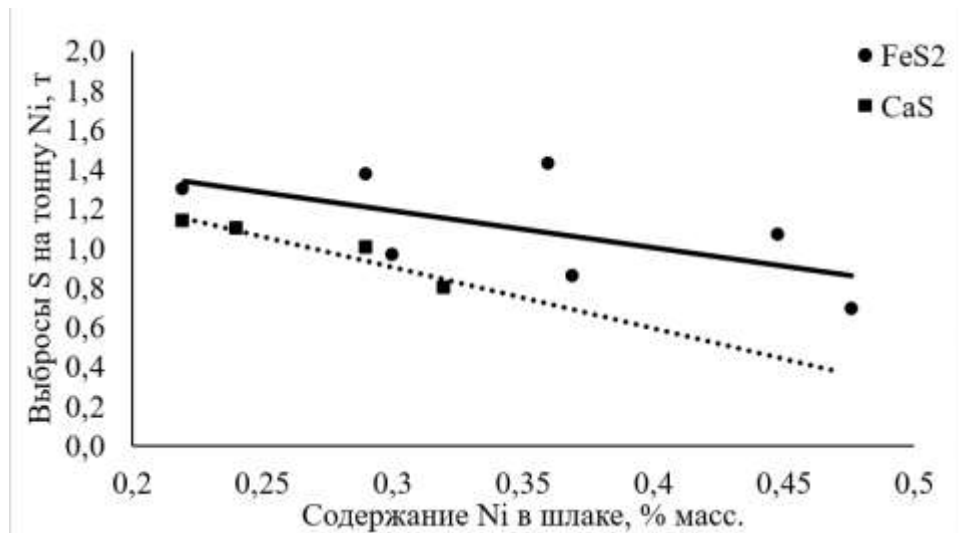


Рисунок 5.14 - Зависимость количества серы, выводимой в форме  $\text{SO}_2$  на 1 т никеля, поступающего с шихтой от содержания никеля в шлаке шахтной плавки

Зависимости, представленные на рисунке 5.14, характеризуют оценочные выбросы серы в атмосферу, которые не учитывают газоочистку, оборотообразование, растворенную серу в шлаках. Использование в качестве сульфидизатора ОНР сульфида кальция приведет к снижению выбросов серы на переделе шахтной плавки на 0,2 тонн/тонну никеля, что составляет 15 % отн., а выбросы серы на переделе конвертирования снижаются на 0,23 тонн/тонну никеля, что составляет 21,3% отн. Полученные результаты характеризуют оценочные выбросы серы в атмосферу, которые не учитывают газоочистку и потери никеля со шлаками на конвертерном переделе.

#### 5.4 Выводы по пятой главе

1. Проведены расчетные и лабораторные исследования, направленные на совершенствование технологии переработки окисленной никелевой руды на штейн в шахтной печи.
2. Предложена замена пириту, используемому в настоящее время в качестве сульфидизатора, подаваемого в шахтные печи. В качестве альтернативного сульфидизатора может использоваться сульфид кальция.
3. Исследованы условия восстановления гипса древесным. Выбраны условия и определен состав шихты для реализации восстановительного обжига  $\text{CaSO}_4$ . Из рассмотренных условий наиболее полное восстановление гипса до сульфида кальция (степень восстановления выше 90% отн.) наблюдалось при восстановлении  $\text{CaSO}_4$  древесным углем (26% масс в составе шихты с  $\text{CaSO}_4$ , 900°C, 2 часа). При использовании выбранных условий восстановления наработан сульфид кальция для использования его в экспериментах, моделирующих шахтную плавку ОНР на штейн.

4. Выбраны условия и определён состав шихты для реализации лабораторных плавов, моделирующих шахтную плавку ОНР Серовского месторождения на штейн при использовании двух различных сульфидизаторов (сульфида кальция и пирита). Полученные шлаки и штейны проанализированы методом химического анализа. Выявлено, что при использовании пирита максимальное содержание никеля в штейне достигает 12% масс, тогда как при использовании сульфида кальция – 25% масс.

5. Проведена оценка основных показателей плавки 1 т ОНР при использовании различных сульфидизаторов. Показано, что использование в качестве сульфидизатора CaS технологически эффективнее, чем FeS<sub>2</sub>, так как получаемый в первом случае штейн богаче по никелю за счёт уменьшения его количества на 30% отн., при этом потери никеля со шлаком ниже более чем в 2 раза. Методом РСМА выявлено, что потери никеля со шлаком представлены механическими и растворимыми формами. При переходе к сульфидизатору CaS доля потерь никеля со шлаком не изменяется. Таким образом, учитывая, что выход шлака при использовании сульфидизатора FeS<sub>2</sub> больше, доказано снижение потерь металла со шлаком при замене сульфидизатора на CaS.

## 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-смешенного типа, на примере руд Серовского и Буруктальского месторождений с использованием смеси газов  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ , а также промышленных газов ( $\text{CH}_4$  + 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-смешенного 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  $\text{CaSO}_4$ . Наиболее полное восстановление гипса до сульфида кальция (степень восстановления выше 90% отн.) наблюдалось при восстановлении  $\text{CaSO}_4$  древесным углем (26% масс в составе шихты с  $\text{CaSO}_4$ , 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  $\text{FeS}_2$  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.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Ацетилен [Электронный ресурс]. URL: <https://ru.wikipedia.org/wiki/Ацетилен> (дата обращения 15.03.2016)
2. Багров, О.Н. Справочник Теплоэнергетика предприятий цветной металлургии / Под ред. О.Н. Багрова, З.Л. Берлина. – Москва: Изд-во Металлургия, 1982. - 456 с.
3. Ванюков, А.В. Плавка в жидкой ванне / А.В. Ванюков, В.П. Быстров. – Москва: Изд-во Металлургия, 1988. - 208 с.
4. Ванюков, А.В. Теория пирометаллургических процессов/ А.В. Ванюков, В.Я. Зайцев. – Москва: Изд-во Металлургия, 1973. - 504 с.
5. Гасик, М.И. Теория и технология электрометаллургии ферросплавов. Учебник для вузов / М.И. Гасик, Н.П. Лякишев. – Москва: изд-во СП Интермет Инжиниринг, 1999. – 658 с.
6. Гоулдстейн, Дж. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ: в 2-х книгах. Книга 2 / Дж. Гоулдстейн, Д. Ньюбери, П. Эчлин, Д. Джой, Ч. Фиори, Э. Лифшин. – Москва: Изд-во Мир, 1984. - 348 с.
7. Грань, Н.И. Электроплавка окисленных никелевых руд / Н.И. Грань, Б.П. Оницин, Е.И. Майзель. – Москва: изд-во Металлургия, 1971. - 248 с.
8. Грейвер, Н.С. Основы металлургии. Т. Никель / Н.С. Грейвер, А.В. Ванюков, А.Н. Кудрин. – Москва: Изд-во Металлургиздат, 1962. – 711 с.
9. Дигонский, В.В. О роли водорода в твердофазных углерод восстановительных технологических процессах / В.В. Дигонский, С.В. Дигонский, А.В. Дигонский, Н.А. Дубинин Н.А. //– Новосибирск. - Металлургия будущего. - Наука. – 1993. – С. 4–36.
10. Диомидовский, Д.А. Металлургия ферроникеля /Д.А. Диомидовский, Б.П. Оницин, В.Д. Линева. – Москва: изд-во Металлургия, 1983. - 184с.
11. Дэвенпорт, У.Г. Взвешенная плавка: контроль, анализ и оптимизация / У.Г. Дэвенпорт, Д.М. Джоунс, М.Дж. Кинг, Е.Г. Партелпоег. пер. с англ./под ред. Р.В. Старых. – Москва: Изд-во Мисис, 2006. - 400 с.
12. Ежов, Е.И. отчет по теме Исследование фазовых превращений в процессе восстановительного обжига окисленных никелевых руд / Е.И. Ежов, В.М. Григорьева // - Ленинград. - гос. Проектный и НИИ Нипроникель. – 1977. - 83 с.
13. Есин, О.А. Физическая химия пирометаллургических процессов. Часть 1 / О.А. Есин, П.В. Гельд. – Москва: Изд-во Государственное научно-техническое издательство литературы по черной и цветной металлургии, 1950. - 510 с
14. Есин, О.А. Физическая химия пирометаллургических процессов. Часть 2 / О.А. Есин, П.В. Гельд. - 2-е издание. – Москва: Изд-во Металлургия, 1966. - 703 с.

15. Ильичева, Г.В. Производство никеля / Под ред. Г.В. Ильичева, Я.П. Шейна. – Москва: Изд-во ротاپринт ЭТПК, 1969. - 350с.
16. Клементьев, В.В. Фазовые превращения при восстановлении газами окисленной никелевой руды. В кн. Диффузия, сорбция и фазовые превращения в процессах восстановления металлов/ В.В. Клементьев, В.М. Григорьева, В.А. Литвинов, Э.Л. Филиппова, Г.Д. Петрова. – Москва: Изд-во Наука, 1981. – 228 с.
17. Красильников, Л.К. Труды проектного и научно-исследовательского института “Гипроникель” / под ред. Л.К. Красильникова// Выпуск 39-40. - Ленинград. - 1969. - 269 с.
18. Лapidус, А.Л. Газохимия. Учебное пособие / А.Л. Лapidус, И.А. Голубева, Ф.Г. Жагфаров. – Москва: Изд-во ЦентрЛитНефтеГаз, 2008. - 450 с.
19. Липович, В.Г. Химия переработки Угля / В.Г. Липович, Г.А. Калабин, И.В. Калечиц. – Москва: Изд-во Химия, 1988. - 336 с.
20. Масленицкий, И.Н. Автоклавные процессы в цветной / И.Н. Масленицкий, В.В. Доливо-Добровольский. – Москва: - Изд-во Metallургия, 1969. - 349 с.
21. Мечев, В.В. Автогенные процессы в цветной металлургии / В.В. Мечев, В.П. Быстров, А.В. Тарасов, А.В. Гречко Э.Н. Мазурчук. – Москва: Изд-во Metallургия, 1991. - 416 с.
22. Набойченко, С.С. Процессы и аппараты цветной металлургии: учебник для вузов / С.С. Набойченко, Н.Г. Агеев, А.П. Дорошкевич, В.П. Жуков, Е.И. Елисеев, С.В. Карелов, А.Б. Лебедь, С.В. Мамяченков. – Екатеринбург: Изд-во УГТУ, 1997. – 268 с.
23. Набойченко, С.С. Автоклавная гидрометаллургия цветных металлов / С.С. Набойченко, Я.М. Шнеерсон, М.И. Калашникова, Л.В. Чугаев. - Т. 2. – Екатеринбург: Изд-во ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2009. - 612 с.
24. Оницин, Б.П. Электроплавка окисленных никелевых руд на ферроникель / Б.П. Оницин, Б.Ф. Вернер, В.Г. Вычеров// министерство цветной металлургии СССР. - 1966. – С. 11-12.
25. Попова, М.И. Фазовый анализ руд черных металлов справочное пособие / М.И. Попова // – Недра. - 1991. – С. 55-56.
26. Пушкарев, В.А. Влияние структуры окисла и образующегося металла на предел течения реакции газового восстановления в химическом режиме. – В кн.: Механизм и кинетика восстановления металлов. / В.А. Пушкарев// – Наука. – 1970. - С. 90-94.
27. Равич, М.Б. Metallургической топливо, справочник/ М.Б. Равич, С.С. Дворин, А.Я. Ленков, С.И. Певзнер. – Москва: Изд-во Metallургия, 1965. - 472 с.
28. Роменец, В.А. Процесс Ромелт / В.А. Роменец, В.С. Валавин, А.Б. Усачев. – Москва: Изд-во Руда и Металлы, 2005. - 399 с.
29. Резник, И.Д. Никель: в 3 т. Т 1 Развитие никелевой промышленности в СССР. Подготовка руд и концентратов к металлургическому переделу. Обогащение окисленных никелевых руд /

- И.Д. Резник, Г.П. Ермаков, Я.М. Шнеерсон. – Москва: Изд-во ООО «Наука и технологии», 2000. - 384 с.
30. Резник, И.Д. Никель: В 3 т. Т. 2. Окисленные никелевые руды. Характеристика руд. Пирометаллургия и гидрометаллургия окисленных никелевых руд / И.Д. Резник, Г.П. Ермаков, Я.М. Шнеерсон. – Москва: Изд-во ООО "Наука и технологии", 2001. - 468 с
31. Резник, И. Д. Совершенствование шахтной плавки окисленных никелевых руд / И.Д. Резник. – Москва: Изд-во Металлургия, 1983. – 192 с.
32. Самарин, А.М. Механизм и кинетика восстановления металлов / Под ред. А.М. Самарин. – Москва: - Изд-во Наука, 1970, - 83 с.
33. Серегин, П.С. Методы получения никелевого порошка / П.С. Серегин, С.Б. Беседовский // - Записки Горного института. - Т.165. – 2005. - С. 154-156.
34. Серегин, П.С. Исследование влияния режимов обжига и восстановления на состояние поверхности частиц огарка и никелевого порошка / П.С. Серегин, С.Г. Беседовский // - Цветные металлы. - 2003. - № 9. - С.24.
35. Серегин, П.С. Совершенствование технологии восстановления никелевого огарка в трубчатых печах/ П.С. Серегин, А.Н. Толстых, Л.Ш. // - Цветные металлы. - 2002. - № 12. - С.19.
36. Синева, С.И. Влияние экспериментальных факторов на результаты определения температур фазовых превращений методом термического анализа / С.И. Синева, Р.В. Старых // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. - 2009. - №11, - Том 75. С. 27-33.
37. Старых, В.Б. Формы потерь никеля и кобальта в исходных и обедненных отвальных шлаках шахтной плавки Южно-Уральского никелевого комбината: автореф. дис. ... канд. тех. наук: 05.16.03 / Старых Валерий Борисович. –Ленинград., 1979. 20 с.
38. Старых, В.Б.О возможности выпадения из силикатного раствора сульфидных корольков в процессе затвердевания шлакового расплава / В.Б Старых, Л.Ш. Цемехман, М.Р. Русаков // - Известия ВУЗов. – 1979. - № 2. - С. 27-33.
39. Старых, Р.В. Влияние состава штейна и режима заливки конверторного шлака на распределение Ni, Cu, Co между продуктами рудной электроплавки медно-никелевого производства: автореф. дис. ... канд. тех. наук: 05.16.02 / Старых Роман Валерьевич. –СПб., 2001. 22 с.
40. Старых, Р.В. Особенности плавки окисленных никелевых руд в агрегате барбатажного типа. II. Экспериментальные исследования / Р.В. Старых, Р.А. Пахомов // - Металлы. - 2016. - № 4. С. 1-5.
41. Термодинамическая база FactSage(TM). - 6.3.1, - 2012.

42. Федорова, М.Н. Фазовый химический анализ руд черных металлов и продуктов их переработки / М.Н. Федорова, К.С. Криводубская, Г.Н. Осокина, Т.И. Костоусова // - Недра. - 1972. - С. 63-65.
43. Филиппова, Н.А. Фазовый анализ руд и продуктов их переработки/ Н.А. Филиппова. - изд. второе, переработанное и дополненное. – Москва: Изд-во Химия, 1975. 245 с.
44. Худяков, И.Ф. Metallургия меди, никеля, кобальта №2 / И.Ф. Худяков, Ф.И. Тихонов, В.И. Деев, С.С. Набойченко// - Москва: Изд-во Metallургия, 1977. - 264 с.
45. Цымбулов, Л.Б. Анализ различных вариантов технологической схемы переработки окисленных никелевых руд на ферроникель с применением двухзонной печи Ванюкова / Л.Б. Цымбулов, М.В. Князев, Л.Ш. Цемехман, Е.А. Кудабаяев, Ю.И. Головлев// - Цветные металлы. – 2010. - №10. – С. 15-21.
46. Щепалов, А.А. Тяжёлые нефти, газовые гидраты и другие перспективные источники углеводородного сырья / А.А. Щепалов // - Нижний Новгород: Изд-во Нижегородский госуниверситет, 2012 – 93 с.
47. Эрих, В.Н. Химия нефти и искусственного жидкого топлива / В.Н. Эрих. – Ленинград: Изд-во Гостоптехиздат, 1955. - 512 с.
48. АМЕ. – 2007 - May, 64 p.
49. Bergman, R.A. Nickel production from low-iron laterite ores: Process descriptions / R.A. Bergman // Technical Paper. - July. - 2003.
50. Brook Hunt. Nickel Industry Cost Study / Brook Hunt / - 2003.
51. Brook Hunt. Nickel Industry Cost Study / Brook Hunt / - 2006.
52. Brook Hunt. Nickel Costs: Mines and Projects to 2020/ Brook Hunt // - 2008 Edition.
53. Cobalt Refinery. The 27<sup>th</sup> Annual Hydrometallurgical Meeting of CIM. - Laurentian University. – Sudbury. – Ontario. – Canada. - Aug 17-19. - 1997.
54. Chalkley, M.E. The acid pressure leach process for nickel and cobalt laterite. Part I: Review of operations at Moa. / M.E. Chalkley I.L. Toirac // The 27<sup>th</sup> Annual Hydrometallurgical Meeting of CIM, - Laurentian University/ - Canada. - Aug. – 1997. - PP 48.
55. Crawford, G.A. Segregation of Nickel in Laterites - The Falconbridge Experience / G.A. Crawford // Segregation Symposium. - 1960, - PP. 219-240.
56. Crowe, C.J.B. Hydrogen reduction of oxidized nickel concentrates/ C.J.B. Crowe, T.A. Utigard// Metallurgical and materials transaction B. - 2003. - Vol.34B/ - PP/ 805-811.
57. DNi process. [Электронный ресурс]. [www.directnickel.com](http://www.directnickel.com). (дата обращения 09.15.2017)
58. Descriptions// CIM Bulletin. – 2003. - Vol. 96. - № 1072 - PP. 127-138.
59. Evans, N. Ravensthorpe nickel mine on target / N. Evans // - 8 March. – 2012.

60. FactSage 6.4 [Электронный ресурс]. URL: <http://www.crct.polymtl.ca/fact/facthelp/FS64new.htm> (дата обращения 03.09.2017)
61. FactSage [Электронный ресурс]. URL: <http://www.factsage.com> (дата обращения 03.09.2017)
62. Fittok, J. QNI Limited Cobalt Refinery - Process Development, Installation and Operation / J. Fittok // International Symposium Nickel-Cobalt. - 1997, - PP. 77.
63. Goodall, G. Nickel Recovery From Reject Laterite / G. Goodall // Department of Metals and Materials Engineering McGill University/ - Montreal. – Canada. – May. – 2007. - 161 p.
64. Haruo Arai. Production of ferronickel at the plant “Nikaru Oeyama” / Haruo Arai // Journal of Mining and Metallurgical. - Institute Japan. – 1981. - Vol. 97, - № 1122. - PP. 793-794.
65. Hidayat, T. Mechanisms and kinetics of nickel oxide reduction in hydrogen and implications for industrial practice/ T. Hidayat, M.A. Rhamdhani, E. Jak, P.C. Hayes // MetSoc. - Pyrometallurgy of Nickel and Cobalt 2009. – 2009. – PP. 591-600.
66. Kawahara, M. Reducibility of laterite ores / M. Kawahara, J.M. Toguri, R.A. Bergman // Metallurgical transaction B. - 1988. - Vol. 19B. - PP. 181-186.
67. King, M. G. Nickel Laterite Technology—Finally a New Dawn? / M.G. King // JOM. - 2005, - V. 57, - PP. 35-39.
68. King, M.G. A mid-term report on Falconbridge’s 15-year technology plan for nickel /M.G. King R. Schonewille, G. Grand //Proceedings of EMC. - 2005, - PP. 935-954.
69. Lagendijk, H. Production of ferronickel from nickel laterites in a DC-arc furnace / H. Lagendijk, R.T. Jones// Symposium Nickel-Cobalt'97. - Montreal. - Canada. - Aug. 17-20, - 1997.
70. Luckos A. Current and potential applications of fluid-bed technology in the ferroalloy industry / A. Luckos, G. Denton, p den Hoed // Infacon XI. – 2007. - PP. 123-132.
71. Matsumori, T. Smelting process for direct production of ferronickel suitable for stainless steel making / T. Matsumori, T. Ishizuka, T. Matsuda // International Symposium Nickel-Cobalt'97. – Montreal. – Canada. - 1997. - Vol. III. - PP.141-150.
72. Nickel Heap Leaching Study / INSG Environmental & Economics Session Bruce. - Wedderburn. - 27th April. – 2010. - 65p.
73. Pakhomov, R.A. Preliminary Reduction of Oxidized Nickel Ores / R.A. Pakhomov, R.V. Sarykh // Russian Metallurgy (Metally). – 2014. - Vol. 2014. - No. 11. - PP. 853-860.
74. Pakhomov, R.A. Melting of Oxidized Nickel Ores in a Barbotage Unit: I. Thermodynamic Analysis of Melting / R.A. Pakhomov, R.V. Sarykh // Russian Metallurgy (Metally). -2015. - Vol. 2015. - No. 9. - PP. 675-684.

75. Plascencia, G. Effect of morphology on the reducibility of commercial nickel oxides/ G. Plascencia, T. Utigard, A. Vahed// *MetSoc, - Pyrometallurgy of Nickel and Cobalt 2009.* – 2009. – PP. 533-542.
76. Purwanto, H. Reduction rate of cement bonded laterite briquette with CO-CO<sub>2</sub> gas/ H. Purwanto, T. Shimada, R. Takahashi, J. Yagi // *ISIJ Internationt.* - 2001. - Vol. 41. - PP. 31-35.
77. Levin, M. Phase diagrams for ceramists / M. Levin, C.R. Robbins, H.F. McMurdie // *The American ceramic society.* – Columbus. – Ohio. – 1964. - 601 p.
78. Reid ,J.G. Ammonical solvent extraction at Queensland Nickel process installation and operation / J.G. Reid, M.J. Price // *Solvent Extraction in the process industries.* – 1993. - V. 1, - PP. 225-231.
79. Taylor, A. Laterites — Still a Frontier of Nickel Process Development/ A.Taylor. *Ni-Co 2013,* 2013. - 427p.
80. The QNI process / *Cobalt News/* - 1998/ - N 1, - PP. 5-67.
81. The Ravensthorpe nickel project and Yabulu refinery expansion overview. – March. – 2004.
82. Uceda, D. Process improvements of ferronickel production at Falconbridge / D. Uceda, H. Brenes, J. Frias // *Symposium Nickel-Cobalt'97 - Sudbury.* – 1997. - Vol. III. –PP. 191-205.
83. Utigar, T. Gaseous Reduction of Laterite Ores / T. Utigar, R.A. Bergman // *Metallurgical transaction.* - 1992. - Vol.23B. – PP. 272-275.
84. Warner, E.V. World Nonferrous Smelter Survey, Part II: Nickel: Laterate / E.V. Warner, C.M. Diaz, A.D. Dalvi, P.J. Vackey, A.V. Tarasov // *JOM.* – April. – 2006. - PP. 11-20.
85. Zevgolis, E.N. Phase transformations of nickeliferous laterites during preheating and reduction with carbon monoxide/ E.N. Zevgolis, C. Zografidis // *Springer/* - August. - 2009. - PP. 133-139.

**ПРИЛОЖЕНИЕ А**  
**Принципиальная схема получения никеля из окисленных руд шахтной плавкой**

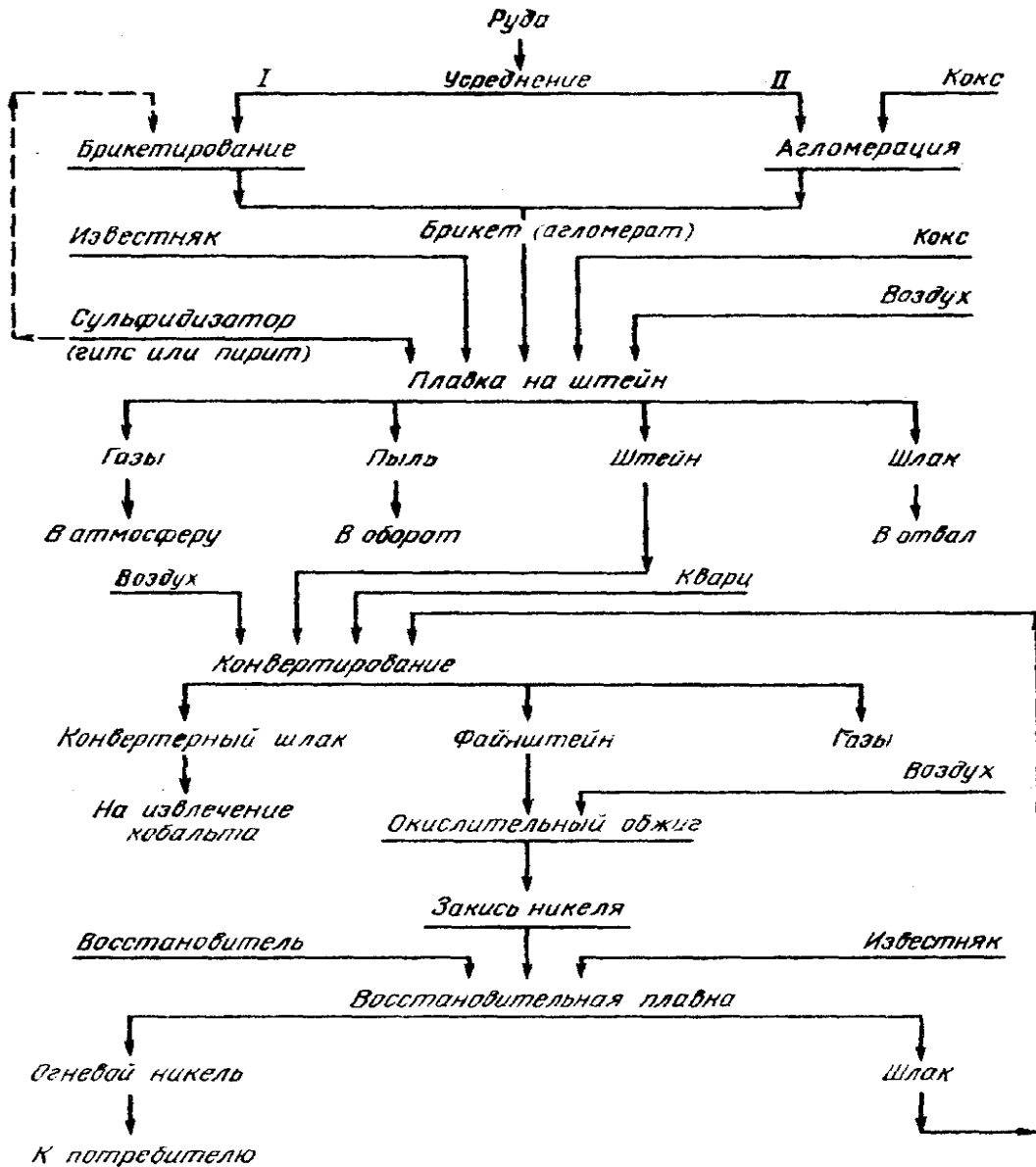


Рисунок А.1 – Принципиальная схема получения никеля из ОНР шахтной плавкой

**ПРИЛОЖЕНИЕ Б**  
**Схема переработки ОНР по технологии Elkem**

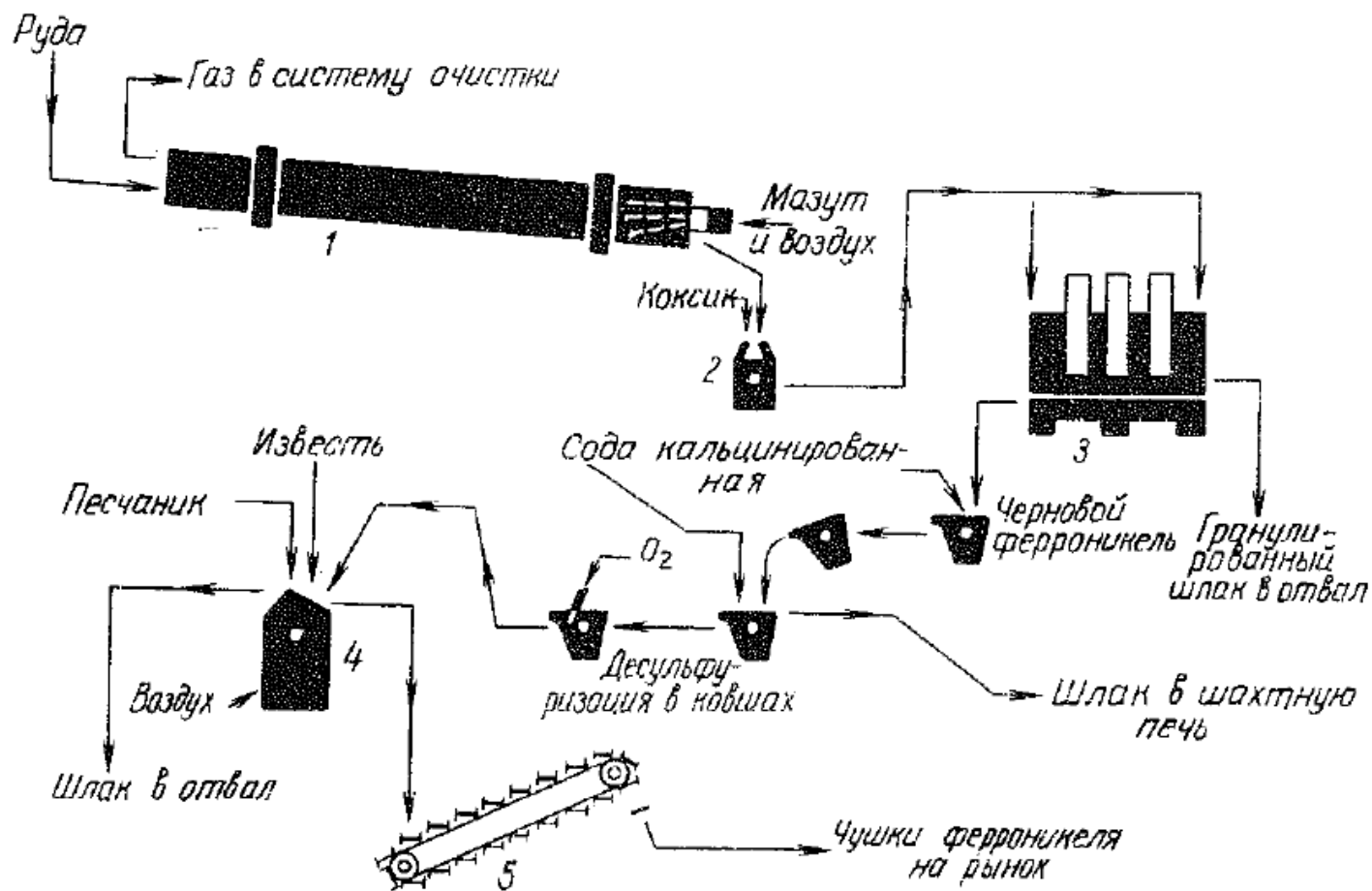


Рисунок Б.1 – Схема переработки ОНР по технологии Elkem  
 1 – печь для подогрева; 2 – ковш; 3 – электропечь; 4 – конвертер; 5 – разливочная машина.

**ПРИЛОЖЕНИЕ В**  
**Схема кричного процесса**

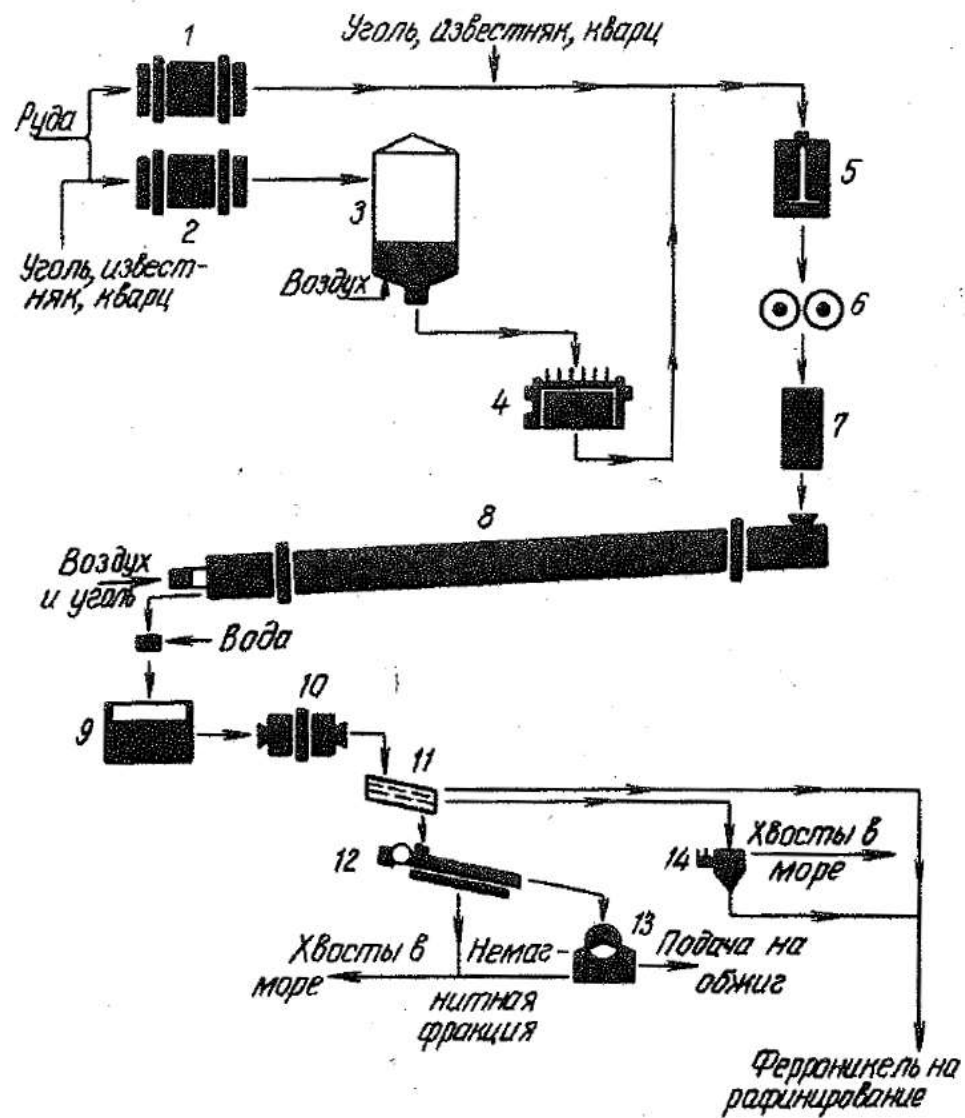


Рисунок В.1 – Схема кричного процесса

1 – мельница сухого измельчения 2 - мельница мокрого измельчения; 3 - чаны; 4 – дисковый фильтр; 5 - смеситель; 6 - брикетирование; 7 - подогреватель; 8 – трубчатая печь; 9- бассейн; 10 – шаровая мельница; 11 - грохот; 12 – концентрационный стол; 13- магнитный сепаратор; 14 - отсадочная машина.

ПРИЛОЖЕНИЕ Г  
Схема процесса переработки ОНР по проекту Koniambo

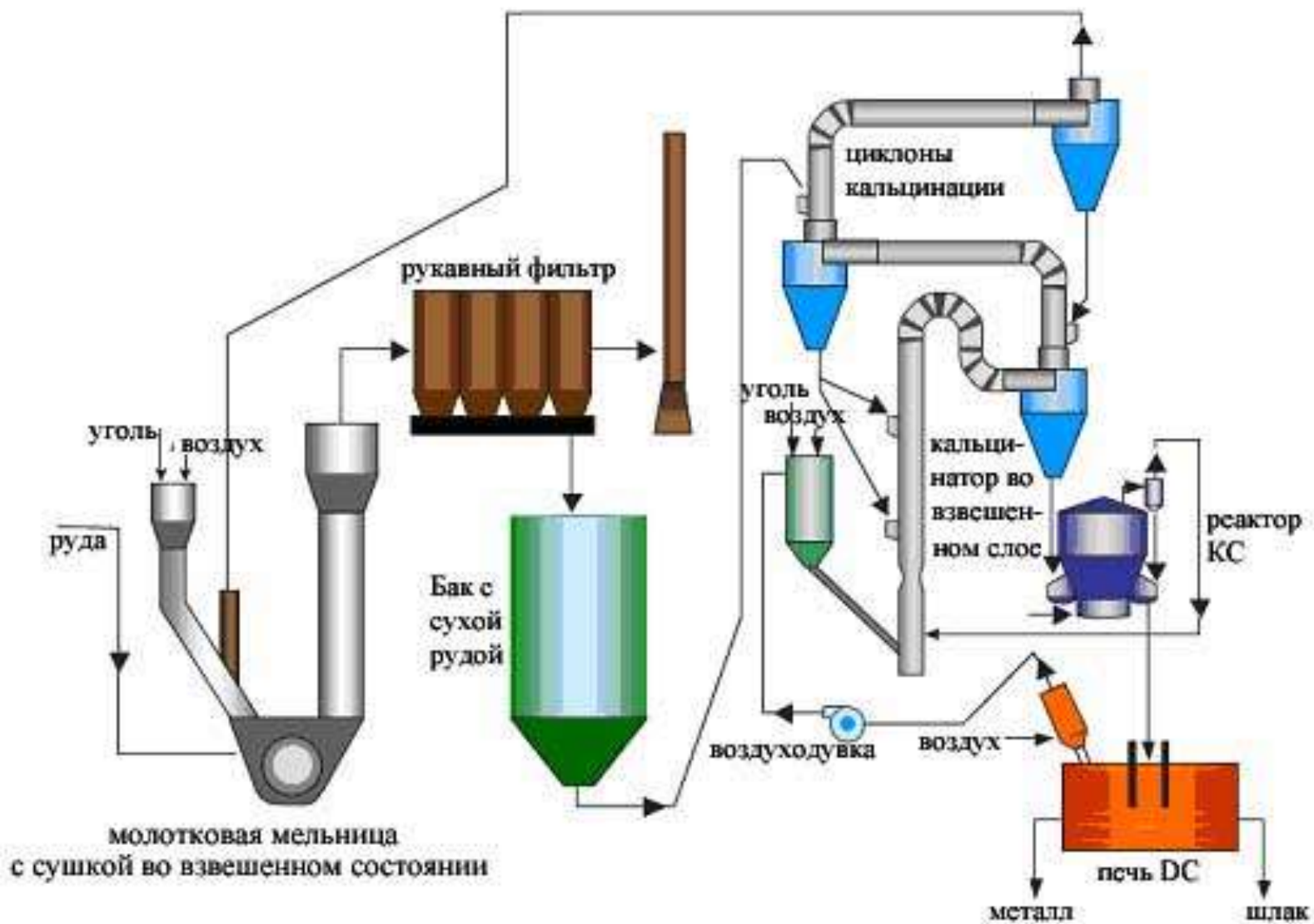


Рисунок Г.1 - Схема процесса переработки ОНР по проекту Koniambo

**ПРИЛОЖЕНИЕ Д**  
**Результаты экспериментов окислительного обжига ТГИ**

Таблица Д.1 - Результаты экспериментов окислительного обжига ТГИ при различной температурной выдержке

Тип восст-ля	T, °C	масса навески, мг	летучие, %	Углерод, %	Зола, %	Время горения угля, сек	m окис С, мг	Скорость окисления, мг/мин
Антрацит	500	20,4	1,461	6,208	92,3	6904	1,3	0,01
	600	33,6	4,724	49,19	46,1	7021	16,5	0,14
	700	48,1	2,3	73,1	24,6	7078,8	35,2	0,30
	900	41,5	1,5	90,2	8,3	4662	37,4	0,48
	1100	48,1	2,1	82,4	15,5	4462,2	39,6	0,53
Бурый уголь	500	21,8	44,415	15,5	40,1	8709	3,4	0,02
	600	21,8	36,614	14,4	49,0	2822	3,1	0,07
	700	32	41,8	14,3	43,9	1584,4	4,6	0,17
	900	35,7	43,8	17,8	38,4	1700	6,4	0,22
	1100	30,8	44,2	14,4	41,3	1135,9	4,4	0,23
Древесный уголь	500	21,2	6,3	72,5	21,1	3508	15,4	0,26
	600	22,9	5,3	74,2	20,5	3797,8	17,0	0,27
	700	20,7	6,3	78,6	15,1	3039,6	16,3	0,32
	700	19,9	6,7	79,9	13,4	3066,8	15,9	0,31
	900	17,5	4,5	83,8	11,7	2278,8	14,7	0,39
	900	19,9	6,7	74,5	18,8	2516,4	14,8	0,35
	1100	20,1	4,6	75,4	20,0	1639,1	15,2	0,55
	1100	19,9	5,0	81,5	13,6	1853,7	16,2	0,52
Кокс КО-2	500	20,4	0,1	4,6	95,3	7264	0,9	0,01
	600	31,9	0,1	77,606	22,3	7126,4	24,8	0,21
	700	47	0,1	81,675	18,2	5902,4	38,4	0,39
	900	43,8	0,1	83,327	16,6	4485,6	36,5	0,49
	1100	43,2	0,1	84,47	15,4	3888,7	36,5	0,56
Бачатский уголь	500	34,1	23,849	38,504	37,6	6939,9	13,1	0,11
	600	34,4	22,2	45,6	32,3	4379,2	15,7	0,21
	700	39,8	20,576	64,748	14,7	3890	25,8	0,40
	900	34,4	19,896	66,184	13,9	3524	22,8	0,39
	1100	40,3	19,952	63,101	16,9	3153	25,4	0,48

## ПРИЛОЖЕНИЕ Е

### Результаты экспериментов по проведению шахтной плавки с пиритом

Таблица Е.1 - Варианты шихты проведения шахтной плавки при использовании в качестве сульфидизатора пирита, результаты химического анализа полученных продуктов и основные показатели плавки.

№	Состав шихты, % масс				Тип материала	Массовая доля компонентов полученного продукта, % масс								Масса продукта, г	
	ОНР	CaO	FeS <sub>2</sub>	уголь		Ni	Co	Fe <sub>общ</sub>	SiO <sub>2</sub>	Cu	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO		S
1	76,89	17,64	4,8	1,51	шлак	0,62	0,011	8,32	36,6	0,0126	20,6	4,45	21,9	-	83,43
					штейн	10,40	0,145	53,8	-	-	-	-	-	-	-
2	76,89	17,64	4,8	1,89	шлак	0,476	0,0067	5,35	39,6	0,0116	20,4	4,60	23,5	-	79,72
					штейн	8,14	0,131	65,4	-	-	-	-	-	-	-
3	76,89	17,64	4,8	2,27	шлак	0,448	0,0065	4,98	39,5	0,0123	20,9	4,65	23,3	-	79,40
					штейн	8,08	0,129	69,3	-	-	-	-	-	-	-
4	76,89	17,64	4,8	3,02	шлак	0,369	0,0065	6,13	39,9	0,0144	22,0	4,58	22,5	-	79,58
					штейн	8,93	0,136	61,2	-	-	-	-	-	-	-
5	78,88	16,80	3,0	4,53	шлак	0,36	<0,005	5,65	40,8	0,011	20,2	4,89	23,1	-	82,35
					штейн	11,9	0,19	72,7	-	-	-	-	-	-	-
6	78,88	16,80	3,0	6,04	шлак	0,22	<0,005	3,56	38,7	<0,010	19,0	4,69	21,6	-	80,88
					штейн	10,4	0,16	72,3	-	-	-	-	-	-	-
7	78,00	16,80	3,8	4,53	шлак	0,30	0,0052	5,58	42,5	<0,010	19,1	5,21	23,2	-	79,77
					штейн	11,1	0,185	64,4	-	-	-	-	-	-	-
8	78,00	16,80	3,8	6,04	шлак	0,29	<0,005	2,99	43,7	<0,010	19,8	5,56	23,0	-	76,82
					штейн	9,42	0,164	77,0	-	-	-	-	-	-	-

## ПРИЛОЖЕНИЕ Ж

### Результаты экспериментов по проведению шахтной плавки с сульфидом кальция

Таблица Ж.1 - Варианты шихты проведения шахтной плавки при использовании в качестве сульфидизатора сульфида кальция, результаты химического анализа полученных продуктов и основные показатели плавки.

№	Состав шихты, % масс				Тип материала	Массовая доля компонентов полученного продукта, % масс										Масса продукта, г
	ОНР	CaO	CaS	уголь		Ni	Co	Fe <sub>общ</sub>	SiO <sub>2</sub>	Cu	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	S	Ca	
9	80,81	15,23	3,7	0,99	шлак	0,352	0,0078	6,79	40,4	<0,010	20,0	4,60	23,3	-	-	84,84
					штейн	25,2	0,247	43,8	-	-	-	-	-	-	32,5	2,5
10	80,81	15,23	3,7	1,49	шлак	0,418	0,0080	6,58	38,2	0,0121	19,8	5,01	22,8	-	-	81,30
					штейн	22,0	0,242	46,7	-	-	-	-	-	-	31,0	2,1
11	81,80	14,50	2,7	3,00	шлак	0,32	<0,005	6,42	40,8	0,016	18,1	4,76	22,8	-	-	82,35
					штейн	18,8	0,28	65,4	-	-	-	-	-	-	17,8	2,4
12	81,80	14,50	2,7	4,00	шлак	0,29	<0,005	5,25	41,0	<0,010	18,6	4,65	23,3	-	-	82,97
					штейн	17,2	0,25	68,0	-	-	-	-	-	-	14,6	2,3
13	80,90	14,50	3,5	3,00	шлак	0,24	0,005	5,48	44,5	<0,010	19,9	5,20	23,4	-	-	75,46
					штейн	19,6	0,258	58,5	-	-	-	-	-	-	22,3	0,21
14	80,90	14,50	3,5	4,00	шлак	0,22	<0,005	4,88	42,3	<0,010	19,4	5,44	24,2	-	-	82,17
					штейн	16,4	0,238	62,4	-	-	-	-	-	-	18,4	0,08

**ПРИЛОЖЕНИЕ И**  
**Результаты РСМА шлаков**

Таблица И.1 - Результаты РСМА исследованных проб шлака

№ проб ы	Составляющая	Состав <sup>1</sup> , % масс.								
		Mg	Al	Si	S	Ca	Fe	Co	Ni	O
1	<b>средний состав</b>	<b>15,1</b>	<b>2,5</b>	<b>21,2</b>	<b>0,4</b>	<b>13,5</b>	<b>3,7</b>	<b>&lt;0,1</b>	<b>0,2</b>	<b>43</b>
	силикат	15,4	2,6	21,6	0,2	14,3	3,1	<0,1	<0,1	44
	корольки	-	-	-	24,0	-	62,8	0,4	13,3	-
2	<b>средний состав</b>	<b>14,6</b>	<b>2,7</b>	<b>20,2</b>	<b>0,4</b>	<b>14,6</b>	<b>4,7</b>	<b>&lt;0,1</b>	<b>0,2</b>	<b>43</b>
	силикат	15,5	2,8	20,6	0,2	13,7	4,4	<0,1	<0,1	44
	корольки крупностью более 20	-	-	-	26,4	-	57,9	0,5	15,2	-
	корольки крупностью до 20	-	-	-	18,2	-	49,3	0,6	31,8	-
3	<b>средний состав</b>	<b>15,4</b>	<b>2,3</b>	<b>21,1</b>	<b>0,5</b>	<b>14,2</b>	<b>2,4</b>	<b>&lt;0,1</b>	<b>0,3</b>	<b>43</b>
	силикат	15,8	2,7	21,3	0,4	14,4	1,5	<0,1	<0,1	44
	корольки крупностью более 20	-	-	-	22,8	-	65,5	0,4	10,5	-
	корольки крупностью до 20	-	-	-	17,1	-	71,2	0,5	10,6	-
	металлическая фаза <sup>2</sup>	-	-	-	-	-	94,9	0,5	4,6	-
	донная фазы	-	-	-	19,9	-	62,8	0,5	16,3	4
4	<b>средний состав</b>	<b>13,2</b>	<b>2,8</b>	<b>20,0</b>	<b>0,3</b>	<b>14,5</b>	<b>5,5</b>	<b>&lt;0,1</b>	<b>0,2</b>	<b>42</b>
	силикат	14,8	3,0	20,3	0,2	14,8	5,3	<0,1	<0,1	43
	корольки	-	-	-	24,7	-	41,2	0,5	33,6	-
5	<b>средний состав</b>	<b>15,5</b>	<b>2,6</b>	<b>19,4</b>	<b>&lt;0,1</b>	<b>12,4</b>	<b>4,9</b>	<b>&lt;0,1</b>	<b>0,2</b>	<b>43</b>
	силикат	16,2	3,2	20,2	<0,1	12,8	4,3	<0,1	<0,1	44
	корольки крупностью более 20	-	-	-	22,0	-	56,5	0,5	20,7	-
	корольки крупностью до 20	-	-	-	16,0	-	53,2	0,6	30,1	-
	донная фаза	-	-	-	27,3	-	47,7	0,5	19,7	5
6	<b>средний состав</b>	<b>15,1</b>	<b>2,7</b>	<b>20,7</b>	<b>0,5</b>	<b>14,5</b>	<b>2,3</b>	<b>&lt;0,1</b>	<b>0,3</b>	<b>43</b>
	силикат	15,4	2,9	21,0	0,3	14,7	1,7	<0,1	<0,1	44
	корольки крупностью более 20	-	-	-	20,0	-	65,7	0,4	13,1	-
	корольки крупностью до 20	-	-	-	12,8	-	60,3	0,3	26,3	-
	металлическая фаза <sup>2</sup>	-	-	-	-	-	97,2	0,3	1,9	-
	донная фаза	-	-	-	14,8	-	71,6	0,4	11,9	2
<p>1 – в среднем составе всех проб обнаружены примеси K, Na, Sr и Mn суммарно не более 0,5-0,7 %масс;</p> <p>2 – в составе указанных составляющих диагностирована примесь Sr около 0,8%масс.</p>										