

УДК 669. 243.652

СТРУКТУРА ПРОДУКТОВ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО И СУЛЬФАТОХЛОРИРУЮЩЕГО ОБЖИГОВ НИКЕЛЕВОГО ФАЙНШТЕЙНА

© 2013 г. Е.Н. Селиванов, Р.И. Гуляева, Д.А.Толокнов, А.С. Авдеев, С.В. Книсс

Институт металлургии (ИМЕТ) УрО РАН, г. Екатеринбург

ОАО «Уфалейникель», г. Верхний Уфалей

Уральский федеральный университет (УрФУ)

им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург

Изучены структура и фазовый состав продуктов передела сульфатохлорирующего обжига никелевого файнштейна. Оценено распределение цветных металлов по фазовым составляющим на стадиях окисления файнштейна в «кипящем слое» (КС) и обжига огарка КС с сивинитом. В работе использованы данные оптической спектрометрии, а также рентгенофазового, микрорентгеноспектрального и химического анализов. Исходя из состава фаз, формирующихся в ходе сульфатохлорирующего обжига, и данных термодинамического моделирования представлена последовательность реакций, протекающих в ходе обжига.

Ключевые слова: файнштейн, окислительный обжиг, сульфатохлорирующий обжиг, огарок КС, хлорированный огарок.

The structure and phase composition of nis matte sulfate-chloridizing roasting processing products have been studied. Distribution of non-ferrous metals in the phase components at the stages of nis matte oxidizing in «fluidized bed» and calcine roasting with sylvinit is estimated. The data of optical spectrometry as well as X-ray phase, micro X-ray spectral and chemical analyses are used in the work. Based on the phase composition being formed in the course of sulfate-chloridizing roasting and the data of thermodynamic simulation, the sequence of reactions proceeding during the roasting is presented.

Key words: nis matte, oxidizing roasting, sulfate-chloridizing roasting, roasted product, the chlorinated roasted calcine.

В ОАО «Уфалейникель» очистку никелевого файнштейна от меди ведут путем сульфатохлорирующего обжига с последующим выщелачиванием соединений меди. Технологическая схема переработки файнштейна включает [1, 2] его медленное охлаждение и измельчение, окисление в печах кипящего слоя (КС), сульфатохлорирующий обжиг частично окисленного продукта с добавлением технической соли, выщелачивание спека с переводом меди в раствор, обжиг кека в трубчатой печи и восстановительную плавку оксида никеля на металл. На стадии сульфатохлорирующего обжига медь переходит в сульфаты и хлориды, растворимые в слабых растворах серной кислоты. Хлорирующими агентами слу-

жат хлориды натрия или калия, газообразный хлор и хлороводород. В ОАО «Уфалейникель» в качестве хлоринатора используют техническую соль (NaCl). Обжигу в КС подвергают файнштейны, содержащие 76–78 % никеля и не более 3 % меди. Вовлечение в технологический цикл сырья с повышенной долей меди, а также применение медьсодержащих сульфидизаторов на переделе плавки приводят к росту соотношения Cu/Ni в файнштейне. Для переработки файнштейна с 4–5 % Cu необходимо увеличивать расход хлоринатора (NaCl, KCl), что обуславливает формирование легкоплавких эвтектик и требует изменения технологического режима процесса в связи с образованием настывлей.

Селиванов Е.Н. – докт. техн. наук, директор ИМЕТ УрО РАН (620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, 101). Тел.: (343) 267-89-47. E-mail: pcmlab@mail.ru.

Гуляева Р.И. – канд. техн. наук, ст. науч. сотр. ИМЕТ УрО РАН. Тел. (343) 232-90-06. E-mail: gulroza@mail.ru.

Толокнов Д.А. – аспирант ИМЕТ УрО РАН. Тел. (343) 232-91-66. E-mail: toloknovda@mail.ru.

Авдеев А.С. – гл. металлург ОАО «Уфалейникель» (456800, г. Верхний Уфалей, ул. Победы, 1). Тел. (35164) 94-116. E-mail: pto@ufalynickel.ru.

Книсс С.В. – ассистент кафедры металлургии тяжелых цветных металлов УрФУ (620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19). Тел. (343) 375-47-95. E-mail: bf_work@mail.ru.

Для обоснованной корректировки режимов работы оборудования при осуществлении сульфатохлорирующего обжига важны представления о фазовых составах и структуре продуктов, получаемых в ходе переработки файнштейна.

Цель работы — изучить структуру и фазовый состав продуктов передела сульфатохлорирующего обжига никелевого файнштейна, а также оценить распределение цветных металлов по фазовым составляющим.

МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ

Фазовый состав и структуру образцов оценивали методами оптической микроскопии (NEOPHOT-2, программное обеспечение SIMAGIC), рентгенофазового анализа (РФА) — дифрактометр ДРОН-2 в CoK_{α} -излучении с последующей идентификацией фаз по базе данных PDF, микрорентгеноспектрального (МРСА) — JSM-5900LV, химического (НИТАСН-З8000, СПЕКТРОФЛАМЕ) анализов. Термические свойства образцов определяли на анализаторе NETZSCH STA 449C Jupiter, позволяющем фиксировать термические эффекты методом сканирующей калориметрии и изменения массы.

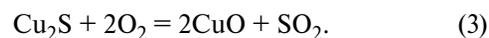
В качестве исходных материалов были взяты промышленные образцы ОАО «Уфалейникель»: никелевый файнштейн, содержащий, %: 74,3 Ni, 3,24 Cu, 0,12 Co, 0,32 Fe, 16,8 S; огарок печей кипящего слоя — 73,6 Ni, 2,67 Cu, 0,34 Co, 0,38 Fe, 1,07 S и 0,47 SO_4^{2-} ; хлорированный огарок — 62,0 Ni, 2,55 Cu, 0,14 Co, 0,40 Fe, 0,71 S, 2,27 SO_4^{2-} , 5,10 Na^+ , 2,65 Cl^- .

РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

Никелевый файнштейн близко отвечает системе Ni(Cu)— Ni_3S_2 — Cu_2S . По своей структуре [3—5] он не является чисто сульфидным полупродуктом, цветные металлы распределяются не только между сульфидными (Ni_3S_2 , $Cu_{2-x}S$) и металлическим (Cu—Ni) растворами, но и между оксидными составляющими — железоникелевой шпинелью ($Ni_xFe_{2-x}O_4$) с повышенным (2,0—4,5 %) содержанием кобальта. Формирование шпинели, вероятно, обусловлено [4] незавершенностью процессов расслаивания продуктов конвертирования и выделением оксидных фаз при кристаллизации. Распределение меди по нескольким составляющим в значительной мере затрудняет поиск условий для ее удаления.

Согласно [4], крупность сульфидных и металлических фаз, сформированных при кристаллизации (скорость охлаждения 10 К/мин), составляет, мкм: 50—100 (Ni_3S_2), 20—50 ($Cu_{1,96}S$) и 20—1000 (Ni). Следует отметить, что сформированные фазы имеют значительное содержание примесных элементов. Так, в сульфиде никеля содержится, %: до 0,4 Co, 0,5 Cu и 0,94 Fe, в сульфиде меди — 1,0—2,5 Ni, 0,03—0,1 Co и 0,2 Fe. Металлическая составляющая состоит (%) из никеля (70—95), меди (3—27), кобальта (1,0—1,2) и железа (0,5—1,0). Указанные примеси не только влияют на параметры элементарных ячеек, но и отражаются на свойствах, проявляемых файнштейном при нагреве в окислительной атмосфере.

Окисление кристаллизованного и измельченного (до 1 мм) файнштейна сопровождается первоначальным сульфатообразованием, затем окислением с выделением сернистого ангидрида и разложением сульфатов [4, 6]. При этом протекают следующие реакции [1, 2]:



Согласно данным РФА (рис. 1), основной фазовой составляющей огарка после обжига является оксид никеля, рефлексы металлического никеля не

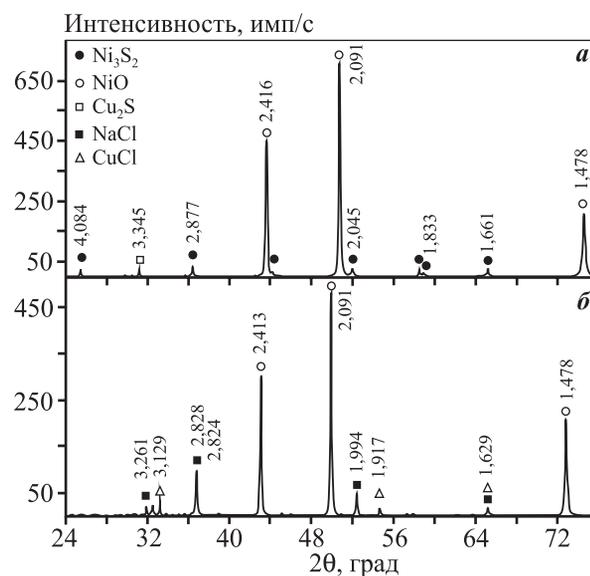


Рис. 1. Дифрактограмма огарков

а — после окисления в печах КС

б — после сульфатохлорирующего обжига

выявлены. Рефлексы сульфида никеля [7] указывают на незавершенность его окисления. Исходя из содержания серы в исходном файнштейне и продуктах обжига, величина десульфуризации составляет ~ 95 %.

Минераграфическим анализом показано (рис. 2), что огарок печи КС состоит преимущественно из полых частиц крупностью от 300–500 до 2000 мкм. По поверхности наиболее крупных частиц располагается оксид никеля, а внутри выявлены участки сульфида никеля (10–100 мкм) и меди (1–5 мкм). Детальное изучение поверхности шлифа методом МРСА подтвердило превалирующее образование оксида никеля с включениями зерен сульфидов никеля и меди и металлической фазы (рис. 3). Показано, что частицы сульфида меди, а также металлическая фаза крупностью до 10 мкм находятся внутри неокисленного сульфида никеля.

Состав оксида никеля близок к стехиометрическому вследствие низкой растворимости в нем примесей. Фаза оксида никеля (табл. 1) имеет относительно невысокое содержание меди (~ 0,5 %) и практически не содержит мышьяк (< 0,02 %). В неокисленных частицах сульфидов никеля обнаружено до 6,3 % As и 1,37–3,5 % Cu, что в 3–7 раз превышает содержание меди в исходном сульфиде никеля.

В металлической составляющей на основе никеля содержится до 6,1 % меди, что отвечает отношению Ni/Cu ~ 15. Кроме того, выявлены кристаллы металлической меди, образованные вследствие эвтектоидного распада Cu₂S [8], а также сульфидные составляющие — твердые растворы на основе Cu₂S и Ni₃S₂.

После сульфатохлорирующего обжига частицы огарка имеют более сложный состав, но основной фазой остается оксид никеля (см. рис. 1). Кроме него по рефлексам относительно невысокой интенсивности выявлены NaCl и CuCl. Исследование

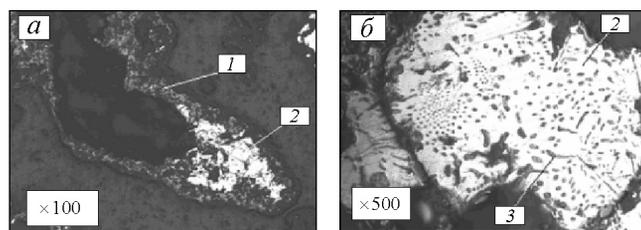


Рис. 2. Микроструктура огарка КС

1 – NiO, 2 – Ni₃S₂, 3 – Cu₂S

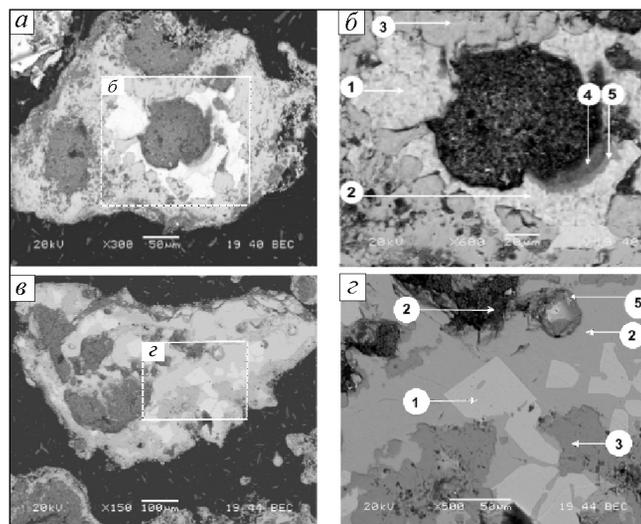


Рис. 3. Микроструктура огарка КС

и точки локального зондирования фаз

микроструктуры образца (рис. 4) показало, что хлорированный огарок состоит преимущественно из мелкопористых и полых частиц оксида никеля (от 100 до 700 мкм). Наряду с крупными образованиями в образце выявлены мелкие частицы оксида никеля размером 5–10 мкм. Крупные частицы огарка имеют явно выраженную слоевую структуру. В центрах располагаются сульфиды никеля и меди, а также металлическая составляющая, которые окружены оксидом никеля. Поверхность частиц огарка представлена солевой составляющей (CuCl, NiCl₂, NaCl).

Таблица 1

Составы фаз в точках локального зондирования огарка КС (по рис. 3)

№	Содержание, мас.%						Фаза
	S	Fe	O	Ni	Cu	As	
1	22,9–24,8	0,15–0,24	–	68,6–71,6	1,4–3,5	6,0–6,3	Ni ₃ S ₂
2	–	0,22–4,13	19,2–21,3	74,9–77,5	0,51	0,02	NiO
3	14,7–20,3	0,16	–	2,9–3,9	73,0–80,0	–	Cu ₂ S
4	20,9–22,3	0,07–0,14	–	19,1–43,6	33,2–57,8	0,31–1,84	Cu ₂ S–Ni ₃ S ₂
5	0,05	0,12	–	93,6	6,1	–	Ni–Cu

Таблица 2
Составы фаз в точках локального зондирования хлорированного огарка (по рис. 5)

№	Содержание, мас.%									Фаза
	S	Fe	O	Ni	Cu	Na	Cl	Co	As	
1	0,01	0,08	—	88,3	10,6	0,12	—	0,04	0,60	Ni—Cu
2	19,3	0,06	—	69,1	10,5	0,34	0,41	0,03	0,21	Ni ₃ S ₂ —Cu ₂ S
3	0,03	0,49	20,9	76,4	1,2	—	0,40	0,62	0,31	NiO
4	23,2	0,06	—	45,7	29,6	0,79	0,30	—	0,15	Ni ₃ S ₂ —Cu ₂ S
5	1,3	0,33	—	6,40	49,8	5,30	35,0	0,24	0,05	CuCl, NaCl
6	0,40	1,4	19,1	46,8	15,8	12,6	1,12	0,08	0,20	Ni(Cu)O, Na ₂ O
7	1,84	6,7	—	38,6	21,9	10,2	15,8	0,32	0,13	NiCl ₂ , CuCl, NaCl, Na ₂ SO ₄

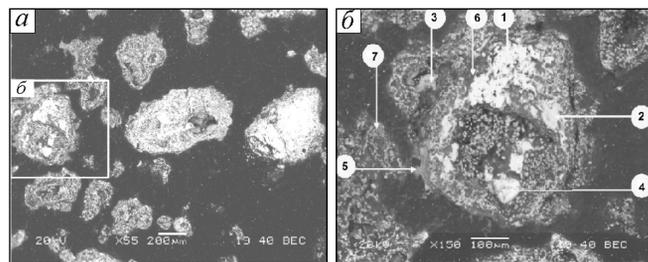


Рис. 4. Микроструктура хлорированного огарка и точки локального зондирования фаз

Как и в предыдущем образце (огарок после окислительного обжига файнштейна), фаза оксида никеля имеет относительно невысокое содержание меди (табл. 2).

Образовавшаяся в ходе обжига смесь хлоридов имеет отношение Cu/Ni в пределах 0,7—0,8, что на полтора порядка выше, чем в исходном файнштейне. Поэтому даже при небольшом количестве солевой фазы, сформированной в ходе термической обработки огарка в смеси с сильвинитом, возможно достаточно полное хлорирование меди. В рассмотренном образце оно было неполным, что связано с особенностями исходного материала — тонкой вкрапленностью сульфида меди и металла в сульфид никеля.

Из данных термического анализа огарка после сульфатохлорирующего обжига следует (рис. 5), что нагрев образца сопровождается рядом экзо- и эндотермических эффектов, связанных с фазовыми переходами, характерными для NaCl, KCl—CuCl₂, NiCl₂, NiCl₂, CuCl₂—K₂O, Na₂O [9, 10]. Так, фазовый переход при $t = 406,8$ °C отвечает перитектическому превращению в системе KCl—CuCl₂, протекающему с образованием α -CuCl₂, а при 525,2; 530,1 °C — пре-

вращению сульфида никеля в высокотемпературную модификацию. Изменение массы образца при нагреве и связанные с этим термические эффекты можно пояснить возгонкой хлоридов [9]. Так, температуры плавления и кипения хлоридов, образование которых возможно в рассматриваемом процессе, имеют следующие значения:

Соединение...	NiCl ₂	CuCl	CuCl ₂	FeCl ₃	FeCl ₂	CoCl ₂	AsCl ₃	AsCl ₅
$t_{пл},$ °C	1001	426	498	306	677	735	-16,2	-40
$t_{кип},$ °C	1627	1490	993	315	1026	1049	130	—

Обращает на себя внимание поведение мышьяка в ходе окислительного и сульфатохлорирующего обжигов. Если в ходе окисления в КС мышьяк окисляется в меньшей степени (в сравнении с серой), то при сульфатохлорирующем обжиге фаз с высоким (> 1,0 %) содержанием мышьяка не выявлено. Это свидетельствует о его хлорировании с переводом в газ.

Исходя из полученных данных и способности хлорида натрия разлагаться в атмосфере сернистого

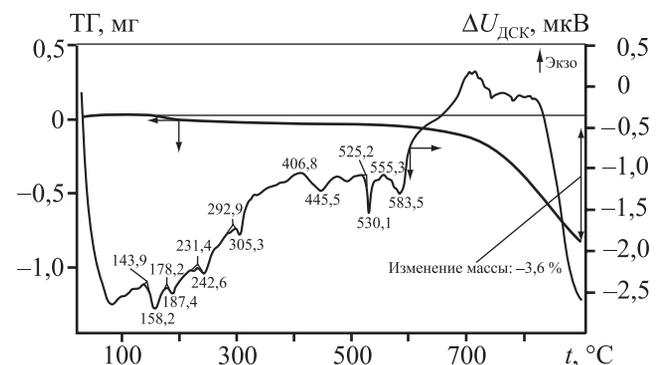
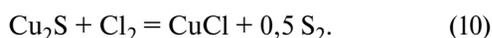
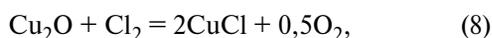
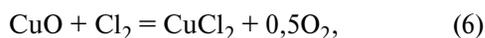
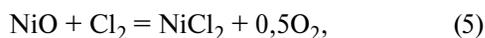
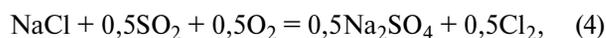


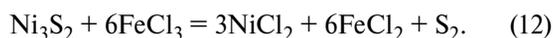
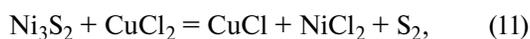
Рис. 5. Термограмма хлорированного огарка при нагреве (10 град/мин) в токе аргона
ДСК — дифференциально-сканирующая калориметрия

ангидрида с образованием газообразного хлора [1, 2, 11, 12] следует, что основными реакциями при сульфатохлорирующем обжиге являются:



Термодинамическая оценка [13] взаимодействий (4)–(10) в диапазоне температур 273–1273 К (рис. 6) указала на отрицательные значения энергии Гиббса (из расчета на 1 моль исходных веществ), что свидетельствует о высокой вероятности их протекания.

Реакция (9) протекает достаточно медленно [2], однако при наличии хлоридов меди и железа имеют место взаимодействия



Реакция (11) поясняет рефлексы хлорида меди (CuCl) на дифрактограмме хлорированного огарка (см. рис. 1). Следует заметить, что количество никеля в растворимых формах составляет 1–2 % [14].

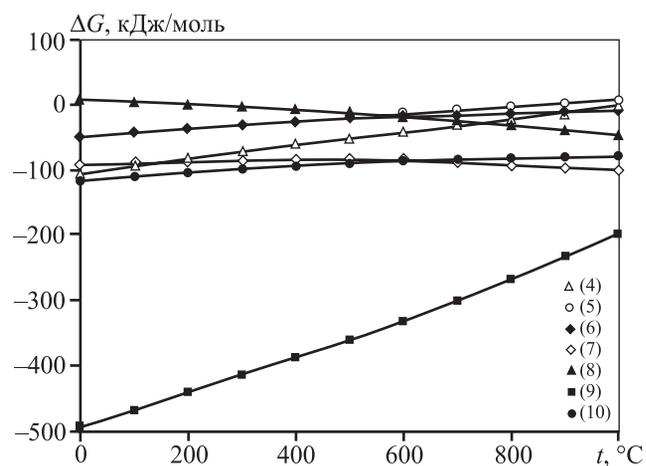


Рис. 6. Изменение изобарно-изотермического потенциала реакций (4)–(10) с температурой

Термодинамический анализ реакций прямого взаимодействия хлоридов калия или натрия с оксидами и сульфидами цветных металлов в температурном интервале 273–1273 К указывает на положительные величины энергии Гиббса, что отрицает возможность их протекания в рассматриваемых условиях.

Состав газовой фазы существенно влияет на механизм хлорирования окисленного огарка. Так, в среде сернистого (серного) ангидрида хлоринатор разлагается с образованием сульфата натрия (калия) и газообразного хлора, который является хлорирующим агентом.

ВЫВОДЫ

1. Установлены основные фазовые составляющие и выявлена структура образцов, выделенных при переработке фанштейна на стадиях окисления в печах кипящего слоя и сульфатохлорирующего обжига. Исходя из состава фаз, формирующихся в ходе сульфатохлорирующего обжига, и данных термодинамического моделирования представлена последовательность реакций, протекающих в ходе обжига.

2. Показано, что в окисленном огарке основной фазой является оксид никеля, а медь сосредоточена в формах оксида, сульфида и металла. После сульфатохлорирующего обжига часть меди переходит в хлориды (CuCl, CuCl₂).

3. Для достижения высоких показателей при очистке фанштейна от меди методом сульфатохлорирующего обжига с последующим выщелачиванием необходимо формирование достаточно крупной фазы сульфида меди (не менее 20–50 мкм) на стадии охлаждения и кристаллизации фанштейна, ее вскрытие измельчением фанштейна при подготовке к обжигу и полному окислению до Cu₂O (CuO).

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ (госконтракт № 02.740.11.0821).

ЛИТЕРАТУРА

1. Пименов Л.И., Михайлов В.И. Переработка окисленных никелевых руд. М.: Metallurgy, 1972.
2. Резник И.Д., Ермаков Г.П., Шнейерсон Я.М. Никель. М.: Наука и технологии, 2003. Т. 3.
3. Пименов Л.И., Клементьев В.В., Хохлов О.И. // Уфалей — родина российского никеля. Челябинск: Книга, 1993. С. 176.

4. Селиванов Е.Н., Гуляева Р.И., Нечвоглов О.В. и др. // *Металлы*. 2009. № 2. С. 8.
5. Клементьев В.В., Пименов Л.И., Григорьева В.Н. // *Цв. металлы*. 1978. № 9. С. 22.
6. Asaki A., Hajika K., Kondo Y. // *Metall. Mater. Trans. B*. 1984. Vol. 15, № 1. P. 127.
7. Power diffraction files, №: 00 — 030 — 0863, 01 — 078 — 4793, 01 — 078 — 4374, 01 — 070 — 2509, 01 — 081 — 1841.
8. Удоева Л.Ю., Гуляева Р.И., Селиванов Е.Н. и др. // *Тр. X Междунар. симп. «Упорядочение в металлах и сплавах»* (Ростов-на-Дону — п. Лоо, 21—14 сент. 2007 г.). Ростов-на-Дону: ИПО ПИ ЮФУ, 2007. Т. 2. С. 181.
9. Морозов И.С. Применение хлора в металлургии редких и цветных металлов. М.: Наука, 1966.
10. Диаграммы плавкости солевых систем. Ч. 1: Справочник / Под ред. В.И. Посыпайко, Е.А. Алексеевой. М.: *Металлургия*, 1977.
11. Пименов Л.И., Резник И.Д. // *Уфалей — родина российского никеля*. Челябинск: Книга, 1993. С. 197.
12. Ванюков А.В., Уткин Н.И. Комплексная переработка медного и никелевого сырья. Челябинск: *Металлургия*, 1988.
13. Roine A. Outokumpu HSC Chemistru for Windows. Chemical reactions and Equilibrium software with extensive thermochemical database. Pori: Outokumpu research OY, 2002.
14. Клементьев В.В., Пименов Л.И., Коныгин В.П. и др. // *Уфалей — родина российского никеля*. Челябинск: Книга, 1993. С. 181.

УДК 669.21/.23.054.85

АЗОТНО-КИСЛОТНОЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПРОМПРОДУКТОВ ОБОГАЩЕНИЯ

© 2013 г. Д.А. Рогожников, С.В. Мамяченков, С.В. Карелов, О.С. Анисимова

Уральский федеральный университет (УрФУ)
им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург

Проведены исследования по азотно-кислотному выщелачиванию полиметаллических промпродуктов с целью максимального извлечения меди и цинка в раствор. При помощи методов математического планирования эксперимента определены оптимальные параметры процесса: соотношение Ж : Т = 5, расход азотной кислоты – 80 см³ на 20 г навески, продолжительность процесса – 120 мин.

Ключевые слова: азотно-кислотное выщелачивание, коллективный промпродукт, математическое планирование эксперимента.

Investigations concerning nitric acid leaching of polymetallic middlings for the purpose of maximum copper and zinc recovery into solution have been carried out. The optimal process parameters: L : S = 5, nitric acid consumption of 80 cm³ per 20 g weighted quantity, and process duration of 120 min were determined using the methods of mathematical design of the experiment.

Key words: nitric acid leaching, collective middlings, mathematical design of experiment.

В последнее время предприятия горно-металлургического комплекса все чаще обращают внимание на ранее уже использованные источники сырья для своего производства. Это может быть связано как с обеднением перерабатываемого рудного сырья, так и с уменьшением запасов полезных ископаемых, так и

Рогожников Д.А. – инженер кафедры металлургии тяжелых цветных металлов УрФУ (620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19). Тел.: (343) 375-95-71. E-mail: d.rogozhnikov87@yandex.ru.

Мамяченков С.В. – докт. техн. наук, вед. науч. сотр., профессор той же кафедры. Тел.: (343) 375-95-71. E-mail: svmatyachenkov@yandex.ru.

Карелов С.В. – докт. техн. наук, зам. проректора по науке, нач. науч.-иссл. части УрФУ, профессор той же кафедры. Тел.: (343) 374-36-31. E-mail: ksv@nich.ustu.ru.

Анисимова О.С. – канд. техн. наук, доцент, ст. науч. сотр. той же кафедры.