

И.Д.РЕЗНИК
С.И.СОБОЛЬ
В.М.ХУДЯКОВ

КОБАЛЬТ

1

И.Д.РЕЗНИК С.И.СОБОЛЬ В.М.ХУДЯКОВ

КОБАЛЬТ

В ДВУХ ТОМАХ



МОСКВА «МАШИНОСТРОЕНИЕ» 1995

И.Д.РЕЗНИК С.И.СОБОЛЬ В.М.ХУДЯКОВ

КОБАЛЬТ

ТОМ 1

Исторический
очерк

•
Сырьевые источники
кобальта

•
Пирометаллургия
кобальта



УДК 669.25

Кобальт: В 2 т. Т.1: Исторический очерк. Сырьевые источники кобальта. Пирометаллургия кобальта / И.Д. Резник, С.И. Соболь, В.М. Худяков.— М.: Машиностроение, 1995.— 440 с.— ISBN 5-217-02685-5

Описаны и классифицированы минералы и руды, содержащие кобальт. Прослежено поведение кобальта при обогащении руд и флотации файнштейна. Изложены закономерности распределения кобальта и никеля между шлаком и извлекающими фазами в расплавах. Приведены составы продуктов плавки, извлечение кобальта и другие показатели промышленных плавок различного сырья, обеднения шлаков, окислительных продувок расплавов, получения металлического кобальта; даны рекомендации по их улучшению.

Рассмотрены различные виды обжига, включая хлоридовозгонку, способствующие извлечению кобальта. Даны пирометаллургические части технологических схем переработки сырья. Помещены очерки истории применения кобальта в мире и развития технологии его получения в России.

Для научных и инженерно-технических работников, преподавателей и студентов.

Библиогр.: 395 назв. Ил. 169. Табл. 118.

К 2605000000—053
038(01)—95 Без. объявл.

ISBN 5-217-02684-7
ISBN 5-217-02685-5 (Т.1)

© И.Д. Резник, С.И. Соболь,
В.М. Худяков, 1995

Оглавление 1-го тома

Предисловие	10
Ч а с т ь I	
Сырьевые источники кобальта	
<i>Глава 1. Очерк истории развития производства и применения кобальта</i>	13
<i>Глава 2. Кобальт в месторождениях</i>	20
2.1. Кобальтсодержащие руды и минералы. Общая характеристика	21
2.2. Кобальт в месторождениях Мирового океана	26
2.3. Кобальт в наземных месторождениях	36
2.3.1. Кобальт в окисленных никелевых рудах	36
2.3.2. Кобальт в магматических сульфидных медно-никелевых месторождениях	46
2.3.3. Кобальт в стратиморфных медных месторождениях	54
2.3.4. Гидротермальные месторождения кобальта	57
2.3.5. Скарновые сульфидно-магнетитовые и колчеданные кобальтсодержащие руды	60
2.3.6. Статистика запасов кобальта в рудах наземных месторождений	62
2.3.7. Выводы	64
<i>Глава 3. Поведение кобальта при обогащении руд и промпродуктов металлургического производства</i>	64
3.1. Обогащение богатых кобальтом конкреций и корок Мирового океана	65
3.2. Обогащение окисленных никелевых руд	66
3.3. Извлечение кобальта при обогащении магматических сульфидных медно-никелевых руд	67
3.4. Поведение кобальта при обогащении руд стратиморфных медных месторождений	69
3.5. Поведение кобальта при обогащении руд гидротермальных и скарновых месторождений	71
3.6. Поведение кобальта при флотационном разделении медно-никелевого файнштейна	72
Список литературы	78
Ч а с т ь II	
Теория и практика пирометаллургии кобальта	
<i>Глава 4. Общие вопросы пирометаллургии кобальта</i>	81
4.1. Диаграммы плавкости бескислородных сплавов, содержащих кобальт и никель	82
4.1.1. Диаграммы плавкости металлических сплавов	82
4.1.2. Диаграммы плавкости сульфидов	88
4.1.3. Диаграммы плавкости арсенидов и фосфидов	96
4.2. Классификация шлаков	100
4.3. Диаграммы плавкости оксидов металлов и шлаков	111
4.3.1. Двойные диаграммы плавкости оксидов, содержащих кобальт, никель, железо, медь	111
4.3.2. Диаграммы плавкости систем из основных шлакообразующих компонентов	113
4.4. Диаграммы плавкости оксисульфидов железа	120
4.5. Вязкость и электропроводность железосодержащих силикатных расплавов	122

Глава 5. Закономерности распределения кобальта и никеля между продуктами плавки	127
5.1. Равновесие кобальта и никеля между силикатными и сульфидно-металлическими, арсенидными и фосфидными расплавами	127
5.1.1. Система металлический сплав—шлак	128
5.1.2. Система штейн—шлак	136
5.1.3. Системы шпейза—шлак и фосфид—шлак	143
5.1.4. Равновесие кобальта и никеля между продуктами плавки в промышленных процессах	146
5.2. Растворимость сульфидов в железосиликатных шлаках и формы нахождения кобальта и никеля в шлаках	153
5.2.1. Растворимость сульфидов никеля, кобальта и железа в силикатных шлаках	153
5.2.2. Растворимость сульфида меди	157
5.2.3. Формы нахождения кобальта и никеля в шлаках	161
5.3. Влияние окиссульфидов на распределение кобальта и никеля между продуктами плавки	170
5.3.1. Взаимодействие между сульфидом и оксидом одноименных металлов	170
5.3.2. Растворимость сульфидов меди, никеля и кобальта в бессиликатных оксидно-сульфидных и феррит-кальциевых расплавах	173
5.3.3. Влияние диоксида кремния на распределение никеля и кобальта между фазами расплава, содержащего окиссульфиды	179
5.4. Физические характеристики заводских шлаков и окиссульфидов	190
5.5. Скорость восстановления оксидов железа твердым углеродом в расплавах	196
5.6. Влияние оксида кальция на потери кобальта и никеля со шлаками	199
Глава 6. Практика плавки кобальтсодержащего сырья и обеднения шлаков	207
6.1. Извлечение кобальта и никеля при плавке на металлический сплав	207
6.1.1. Плавка окисленных никелевых руд на ферроникель	207
6.1.2. Электроплавка конвертерных шлаков	216
6.1.3. Электроплавка медно-кобальтовых руд и конвертерных шлаков	221
6.2. Извлечение кобальта и никеля при плавке на штейн	222
6.2.1. Шахтная плавка окисленных никелевых руд	222
6.2.2. Шахтная плавка сульфидных медно-никелевых руд	226
6.2.3. Электроплавка медно-никелевых руд и концентратов	229
6.2.4. Автогенная плавка медно-никелевых руд	235
6.2.5. Шахтная плавка конвертерных шлаков	241
6.3. Извлечение кобальта и никеля в штейн при обеднении шлаков	249
6.3.1. Обеднение расплавленных конвертерных шлаков в конвертерах	249
6.3.2. Обеднение расплавленных шлаков в электропечах	261
6.4. Извлечение кобальта при плавке на шпейзу	282
Глава 7. Практика окислительных продувок кобальтсодержащих расплавов	287
7.1. Окисление кобальтсодержащих металлических сплавов	289
7.1.1. Окисление сплава от плавки конвертерных шлаков	289
7.1.2. Окисление сплава от плавки окисленной никелевой руды	294
7.2. Конвертирование никелевых и медно-никелевых штейнов	300
7.2.1. Поведение никеля и кобальта при конвертировании никелевых штейнов	301
7.2.2. Совместное конвертирование никелевого штейна с ферроникелем	308
7.2.3. Поведение никеля и кобальта при конвертировании медно-никелевых штейнов	313

<i>Глава 8. Теория и практика применения процессов обжига для извлечения кобальта</i>	335
8.1. Селективно-восстановительный обжиг окисленных никель-кобальтовых руд	336
8.2. Сульфатизирующий обжиг	345
8.2.1. Химизм сульфатизирующего обжига	345
8.2.2. Извлечение кобальта из пиритно-кобальтовых концентратов	349
8.2.3. Извлечение кобальта из сульфидных медно-кобальтовых концентратов	360
8.2.4. Сульфатизация серной кислотой и бисульфатом натрия	362
8.3. Сульфатохлорирующий обжиг	363
8.3.1. Извлечение кобальта из пиритных огарков	365
8.3.2. Извлечение кобальта из штейнов и шпейз	368
8.4. Низкотемпературный хлорирующий обжиг	373
8.4.1. Химизм хлорирующего обжига	373
8.4.2. Извлечение никеля и кобальта из окисленной никелевой руды	377
8.5. Высокотемпературный хлорирующий обжиг — хлоридовозгонка	378
8.6. Хлорирующее-восстановительный обжиг — сегрегация	387
<i>Глава 9. Получение оксидного и металлического кобальта</i>	389
<i>Глава 10. Разработка технологии производства кобальта в России</i>	393
10.1. Основополагающие лабораторные исследования	393
10.2. Разработка технологических схем извлечения кобальта из окисленных никелевых руд	398
10.3. Разработка технологических схем извлечения кобальта из сульфидных медно-никелевых руд	402
10.4. Разработка технологии извлечения кобальта из мышьяково-кобальтовых руд	409
<i>Глава 11. Контуры пиromеталлургической части современных технологических схем извлечения кобальта</i>	411
11.1. Извлечение кобальта из медно-никелевых руд	412
11.2. Извлечение кобальта из окисленных никелевых руд	418
11.3. Извлечение кобальта из ферроникеля	421
11.4. Извлечение кобальта из медно-кобальтовых руд	423
11.5. Извлечение кобальта из мышьяксодержащих руд	425
<i>Список литературы</i>	427

Оглавление 2-го тома

Часть III

Гидрометаллургия кобальта. Теория и практика

<i>Глава 12. Извлечение кобальта из окисленных руд, концентратов и других оксидных материалов</i>	
12.1. Метод Герреншмита	
12.2. Серно-кислотное автоклавное выщелачивание латеритовых руд	
12.3. Автоклавное серно-кислотное окислительное выщелачивание кобальтосодержащих конвертерных шлаков	
12.4. Аммиачно-карбонатная технология переработки латеритно-серпентинитовых руд	
12.5. Переработка окисленных медно-кобальтовых концентратов	
12.6. Восстановительное выщелачивание гидрооксидов трехвалентного кобальта	
12.7. Переработка океанических конкреций и корок	

- Глава 13.* Переработка кобальтосодержащих сульфидных руд, концентратов и штейнов
- 13.1. Переработка богатых сульфидных кобальт-никелевых полупродуктов
 - 13.2. Переработка никель-медно-кобальтовых файнштейнов
 - 13.3. Извлечение кобальта из цинковых растворов
 - 13.4. Осаждение сульфидов кобальта и никеля из растворов различного происхождения
 - 13.5. Химическое обогащение кобальтосодержащих пирротиновых концентратов

Глава 14. Переработка мышьяксодержащих руд, концентратов и шпейз

- 14.1. Переработка мышьяково-кобальтовых концентратов
- 14.2. Переработка арсенопиритовых кобальтосодержащих концентратов
- 14.3. Переработка шпейз

Список литературы

Глава 15. Методы разделения кобальта и никеля

- 15.1. Разделение кобальта и никеля неорганическими соединениями
- 15.2. Физико-химические методы разделения кобальта и никеля без окислительных операций

Глава 16. Производство металлического кобальта безогневыми методами

- 16.1. Методы восстановления кобальта и никеля из растворов водородом
- 16.2. Электролитические методы получения кобальта

Список литературы

Ч а с т ь IV

Мировое производство и потребление кобальта

Глава 17. Статистика производства первичного кобальта

Глава 18. Заводы-производители кобальта

Глава 19. Производство кобальта из вторичного сырья

Глава 20. Области потребления кобальта

- 20.1. Высокопрочные сплавы кобальта на металлической основе
- 20.2. Магнитные сплавы
- 20.3. Карбиды и синтетические алмазы
- 20.4. Пигменты в художественных промыслах, производство стеклянных и керамических изделий
- 20.5. Применение оксидов кобальта
- 20.6. Силикоорганические и металлоорганические полимеры
- 20.7. Кобальтовые катализаторы
- 20.8. Сиккативы для красок, лаков и аппертур
- 20.9. Кобальтовые соли

Глава 21. Кобальт в природе. Экологические проблемы.

Глава 22. Статистика потребления кобальта

Глава 23. Движение цен на кобальт

Список литературы

Contents

Volume I

Preface

Part I. Raw Materials Sources for Cobalt Production

- Chapter 1. History of the Cobalt Ores Mining and Cobalt Using**
- Chapter 2. Cobaltcontaining Minerals, Ores, Deposits**
- Chapter 3. Cobalt Behavior Under Dressing of Ores and Metallurgical Semiproducts**

Part II. The Theory and Practice of Cobalt Pyrometallurgy

- Chapter 4. General Questions of Cobalt Pyrometallurgy**
- Chapter 5. Regularities of Cobalt and Nickel Distribution Between Smelting Products**
- Chapter 6. Technology of Smelting of the Cobaltcontaining Raw Materials and Slags Cleaning**
- Chapter 7. Technology of Converting of the Cobalt and Nickelcontaining Melts**
- Chapter 8. Theory and Practice of Roasting Processes for Cobalt Extraction**
- Chapter 9. Production of Oxide Cobalt and Metallic Cobalt**
- Chapter 10. Eleboration and Flowsheet Development of Cobalt Technology in Russia**
- Chapter 11. Pyrometallurgical Parts of Flowsheets of Cobalt Recovery**

Volume II

Part III. Cobalt Hydrometallurgy, Theory and Practice

- Chapter 12. Recovery of Cobalt from Nickel Oxide Ores and Other Oxidized Materials**
- Chapter 13. Processing of Cobaltcontaining Sulfide Ores, Concentrates and Mattes**
- Chapter 14. Processing of Arsenic Ores, Concentrates and Speiss**
- Chapter 15. The Methods of Cobalt and Nickel Separation**
- Chapter 16. Metallic Cobalt Production Without Meltings**

Part IV. The World's Production and Application of Cobalt

- Chapter 17. Primary Cobalt Production Statistics**
- Chapter 18. World Cobalt Works**
- Chapter 19. Secondary Cobalt Production**
- Chapter 20. Fields of Using Cobalt, his Alloys and Salts**
- Chapter 21. Cobalt in Nature. Ecology Problems of Cobalt Consumption**
- Chapter 22. Cobalt Application Statistics**
- Chapter 23. Fluctuations of Cobalt Market Prices**

ПРЕДИСЛОВИЕ

В современном мире кобальт, его сплавы и соединения получили применение в различных отраслях техники и народного хозяйства. Это жаропрочные, износостойкие, инструментальные стали, так называемые суперсплавы, магнитные материалы, химические соединения, используемые в производстве катализаторов, красителей, осушителей, медицинских препаратов, удобрений.

В бывшем СССР применение кобальта ограничивалось в основном потребностями военно-промышленного комплекса. Глубокие изменения в международной обстановке в последнее десятилетие XX века вызывают сокращение производства военной техники в мире и снижение потребления кобальта в соответствующих отраслях.

Однако специалисты прогнозируют сохранение устойчивого уровня потребления кобальта за счет увеличения производства солей для получения катализаторов, используемых при нефтепереработке, приготовлении пластмасс, в других химических технологиях, а также красителей и пигментов для приготовления красок, эмалей, глазури для керамики, реактивов для пищевой, медицинской промышленности. Использование кобальта в производстве сплавов и магнитов также не потеряет своего значения. Этот вывод подкрепляется повышением мировой цены на кобальт с начала 90-х годов.

Главная масса кобальта производится в странах Центральной Африки на базе медно-кобальтовых сульфидных руд Заира и Замбии. В США, Канаде, Бельгии, Франции, Финляндии кобальтовое производство всегда организовывалось на основе переработки богатых собственных и привозных концентратов, в том числе пиритно-кобальтовых и арсенопиритно-кобальтовых, а также полупродуктов. Попутное извлечение кобальта из никелевых руд было в этих странах организовано сравнительно недавно и составляет не более 20–30 % от общего выпуска металла. В недалеком будущем возможно появление нового богатого кобальтом сырья — океанских конкреций, что

приведет с созданию новых технологий, увеличению производства кобальта и интенсификации исследований по расширению областей его применения.

В России богатые кобальтовые руды не обнаружены, и производство кобальта с самого начала его организации в 30-х годах было ориентировано на попутное извлечение из окисленных никелевых и сульфидных медно-никелевых руд. Малое содержание кобальта в этих рудах вынуждало уделять особое внимание полноте его извлечения и создавать сложные и разветвленные технологии с комбинацией пиро- и гидрометаллургических операций. Таким образом, развитие металлургии кобальта в России и за рубежом существенно различалось.

Применяемые в настоящее время технологические схемы извлечения кобальта на никелевых предприятиях России сложились в результате многочисленных исследований, оригинальных решений. Присутствие в рудах различных спутников привело к разнообразию технологических приемов и использованию различной аппаратуры на отдельных заводах.

По производству кобальта Россия к 1970—90 гг. заняла 3—4-е место в мире.

Монография посвящена в основном "извлекающей" металлургии кобальта в увязке с особенностями ее сырьевой базы, главным образом российской. В ней обобщены наиболее важные теоретические и прикладные технологические исследовательские работы, освещдающие поведение кобальта в пирометаллургических процессах, в гидрометаллургии и электрометаллургии, описаны промышленные технологии и практика извлечения кобальта в последовательном их развитии.

Монография написана на основе многочисленных литературных источников, заводской практики и личного опыта авторов, работающих в области металлургии кобальта и никеля десятки лет.

Монография разделена на два тома, издающихся одновременно.

Основное содержание 1-го тома: краткий исторический очерк; рудная база кобальта; извлечение кобальта при обогащении; пирометаллургия кобальта, включающая физико-химические основы поведения кобальта и никеля в расплавах, технологию извлечения кобальта из сульфидных, окисленных и арсенидных руд и концентратов в России и за рубежом; получение огневого металлического кобальта; перспективы развития пирометаллургии кобальта. Приведены техно-

логические и аппаратурные пирометаллургические схемы важнейших промышленных предприятий.

Во 2-м томе описаны способы перевода кобальта в растворы при переработке руд, концентратов, полупродуктов пирометаллургических производств, теория и практика очистки растворов от примесей, разделения кобальта и никеля, получения чистого кобальта и его главных соединений.

Рассмотрены области применения кобальта, экологические проблемы, связанные с влиянием кобальта на живые организмы. Включена статистика мирового производства и потребления кобальта, движение цен.

Монография издается в авторской редакции, рассчитана на инженерно-технических работников предприятий, проектных и исследовательских институтов, преподавателей и студентов.

Авторы благодарят руководство комбината "Североникель", моральная и финансовая поддержка которого позволила издать настоящую монографию.

Часть I

СЫРЬЕВЫЕ ИСТОЧНИКИ КОБАЛЬТА

ГЛАВА 1

Очерк истории развития производства и применения кобальта

В развитии материальной культуры человечества кобальт играл заметную роль.

Первой областью его применения была выделка стекла и глазури синего цвета, найденных в памятниках Ассирио-Вавилонии и Древнего Египта, датируемые не позднее 2600 годов до н.э., и Китая (династии Тань и Минь). При исследовании предметов времен Древней Греции и Рима, относящихся к более позднему периоду (александрийских, византийских и римских), на них обнаружены синие краски, содержащие кобальт, хотя синяя окраска может свидетельствовать также о наличии меди. Отсутствует кобальт в стеклах древних японских и индийских изделий. По-видимому, древние мастера, не зная причины красящей способности тех или иных материалов, пользовались ими случайно.

Об употреблении кобальта для окраски стекол упоминается лишь во второй половине XV века н.э. (венецианские стекла). Отсутствие кобальта в стеклах эпохи средневековья еще не говорит о том, является аналогичное применение кобальтовых красок в эпоху Возрождения использованием старого опыта или же представляет самостоятельное открытие.

На Ближнем Востоке и в Европе источником получения кобальтовых красок были, по всей вероятности, богатые кобальтом мышьяковые руды из месторождений современного Марокко. С гибелью ближневосточных цивилизаций и Римской империи искусство получения кобальтовых красок было утрачено.

В Азербайджане при археологических раскопках установлен факт производства в X—XIII вв. н.э. стекол, эмалей и глазурей, окрашенных кобальтом; предполагается, что сырьевым источником служили мышьяково-кобальтовые руды Дашкесана, в районе которого плавили медаль, а кобальт переходил в шлаки, из которых затем получала его окрашенные соединения [1].

В Европе в XV в. употребление кобальтовых красок становится уже достаточно осознанным. Об этом свидетельствуют труды ряда алхимиков. Так, некто Бирингуччио в 1550 г. указывал, что стекла в синий цвет окрашивают веществом, называемым заффар или заффер. Другие авторы дают этому же веществу близкие по звучанию названия, от которых, можно предположить, и возникло название одного из кобальтовых минералов — сафлорита.

Природа заффара была неизвестна. Помимо общего невысокого уровня знаний той эпохи, немаловажную роль играло то, что немногочисленные поставщики этого ценного материала тщательно держали в секрете как способ его приготовления, так и происхождение сырья.

Источником кобальтовых красок в этот период стали полиметаллические руды района Шнееберг (в южной части Саксонии), открытые около 1470 г. Известно, что с 1520 г. там производили краску на экспорт — ее закупали венецианцы. В 40-х годах XV столетия один из стекольных мастеров в Богемии приготавлял синюю краску для мастеров горшечного производства из шнеебергских руд сплавлением их с золой. Отметим, что и в настоящее время в этой части Германии (г. Аус) занимаются на металлургических заводах переработкой шнеебергских руд, извлекая из них кобальт и другие компоненты. В XVI в. искусством этих мастеров стали интересоваться в других немецких землях и в Голландии, что привело к значительному росту производства кобальтовых красок. Однако секрет производства так и не был раскрыт, и только в 1679 г. Кункель подробно описал способ получения заффера.

Присутствие кобальта и других элементов в рудах, из которых в германских землях выплавляли медь, серьезно осложняло технологический процесс. Считают, что термин "кобальт" происходит от названия злого духа Кобольд, который якобы присутствует в рудниках и расстраивает работу горняков по извлечению металла. В Германии даже существовал обычай произносить во время церковной службы молитву о спасении горняков от "Cobalts" и других злых духов.

На титуле книги дано изображение Кобольда, заимствованное из средневековой книги Agricola G.B. Re la Metalica, изданной в 1556 г. Впоследствии кобальт, а также никель стали ассоциироваться с различными рудами и минералами, которые, несмотря на приятный внешний вид, не позволяли выплавить хорошую медь.

В связи с этим у многих авторов XIV и XV вв. к кобальту причисляются разнообразные минералы и металлы, часто и не содержащие кобальта, преимущественно это мышьяковистые руды, неблагоприят-

ные свойства которых усугублялись выделением ядовитых газов при их обработке.

Природа кобальта оставалась нераскрытой до появления работ шведского химика Георга Брандта (1735 г.), который в своей работе "О полуметалах" установил, что висмут, получаемый из кобальто-висмутовых руд, не однороден, а содержит кобальт, который может быть выделен из расплава механическим путем. Брандт описал свойства кобальта, отличающегося от висмута по цвету, блеску, более высокой температуре плавления. Кроме того, кобальт при сплавлении со щелочью и песком дает заффер.

Впервые достаточно подробно описал металлургические процессы получения кобальта Макье (Macquer) в 1781 г. Суть их сводится к обжигу кобальтсодержащей руды для удаления серы и мышьяка, промывке огарка, смешению с флюсом и поваренной солью и плавке; Макье дал подробное описание свойств металлического кобальта.

В 1790 г., преимущественно в Саксонии, работало уже около 25 промышленных предприятий, занятых производством соединений кобальта, в основном смальты — цветных непрозрачных стекол в форме небольших кубиков и пластинок, предназначенных для изготовления мозаик. Производство их составляло около 300 т в год в расчете на содержащийся в них металл.

В 1787 г. Бергман описал химические свойства кобальта, отличающие его от никеля. Однако в строго научном смысле природа кобальтовых руд, самого металла и его соединений еще в начале XIX в. оставалась не вполне ясной.

До второй половины XIX в. основным поставщиком соединений кобальта являлась Германия, хотя небольшие количества кобальта стали производиться также в Норвегии, Швеции и Испании. На смену Германии пришла Новая Кaledония, где французом Гарнье в 1864 г. были открыты месторождения окисленных никелевых и кобальтовых руд, а спустя несколько лет организовано получение кобальта. Новая Кaledония с этого времени и вплоть до открытия в 1903 г. месторождения серебряно-кобальтовых руд в провинции Онтарио в Канаде, являлась основным поставщиком кобальта на мировом рынке. Так, с 1880 по 1905 гг. в Новой Кaledонии было добыто около 100 тыс. т руды, содержащей 3,0—3,5 % кобальта.

В Онтарио добыча кобальта возросла с 16 т в 1904 г. до максимума 1553 т в 1909 г., после чего постепенно снизилась до 337 т в 1917 г.

В 1873 г. в районе Канарских островов были впервые на дне Атлантического океана обнаружены железомарганцевые конкреции, не рассматривавшиеся вплоть до 50-х годов XX в. как перспективный вид кобальтового сырья.

В царской России кобальт практически не производили. Единственным месторождением, имевшим в прошлом небольшое промышленное значение, являлось открытое в 1867 г. кобальтомышьяковое Дашкесансское (на территории современной республики Азербайджан близ г. Ганджа). Оно было продано германской фирме "Братья Сименс", начавшей с 1869 г. на месте выплавку из руды, содержавшей 10–18 % Со и 0,22–0,26 % Ni, шпейзы, которую вывозили в Германию для получения красок. Масштаб добычи был невелик — с 1884 по 1915 гг. в Дашкесане добыто было 640 т руды [1]. Добычу и обогащение руды возобновили в 1946 г., концентраты плавили на Уфалейском никелевом комбинате. В 50-х гг. месторождение было выработано и переработка кобальтомышьякового сырья в СССР была временно прекращена.

В царской России и после образования СССР геолого-разведочные работы на кобальт носили несистематический характер; необходимость создания собственной сырьевой базы была учтена в 1925 г., когда Всесоюзное совещание по редким элементам наметило в числе первоочередных задач развитие исследовательских работ по поиску кобальтовых месторождений на территории СССР и разработку методов получения металла и его сплавов из собственного сырья. Основные исследования были организованы в институте Гинцветмет (Москва), в Ленинградском горном институте и в Гиредмете.

Отсутствие крупных месторождений собственно кобальтовых руд в бывшем Советском Союзе выдвинуло в качестве главной задачи попутное извлечение кобальта при переработке руд, в которых ведущими компонентами являлись никель и медь. Таких месторождений было разведано в 1935–1940-х годах значительное число, в основном в Урало-Казахстанском регионе, на Кольском полуострове и в районе Норильска, которые вскоре стали базой кобальтовой промышленности Советского Союза. В России производство кобальта из окисленных никелевых руд было организовано на Уфалейском никелевом заводе в 1933 г. по пентаминхлоридной схеме, вскоре замененной гипохлоритной. Последняя была применена в 1941 г. на Южноуральском никелевом комбинате ("Южуралникель", г. Орск, Южный Урал) также на базе полупродуктов переработки окисленных никелевых руд. В 1940 г. началась организация кобальтового производства на комбинате "Североникель" (г. Мончегорск, Кольский полуостров) на базе полупродуктов переработки сульфидных медно-никелевых руд. Производство было остановлено в начале второй мировой войны и возобновилось в 1946 г. В конце войны было начато производство кобальта на Норильском горно-металлургическом комбинате (п-ов Таймыр, север Красноярского края) также на базе полупродуктов переработки медно-никелевых руд. Металл на обоих северных пред-

приятиях производился по гипохлоритной технологии. С 1962 по 1991 г. на "Южуралникеле" перерабатывался сульфидный никель-кобальтовый концентрат, ввозимый с завода "Моя" (Республика Куба).

С 1970 по 1990 гг. мышьяковистые кобальт-никель-медные руды перерабатывались на новом горно-обогатительном заводе в Тувинской автономной области (юг Красноярского края) по автоклавной аммиачно-карбонатной технологии; кобальтсодержащий концентрат перевозили на переработку на Уфалейский комбинат.

Приблизительно в 1920 г. бельгийская компания "Юнион Миньер дю О'Катанга" начала извлекать кобальт из медно-кобальтовых руд, открытых в 1914 г. в области Катанга в Бельгийском Конго (ныне Республика Заир, Африка), и вскоре стала главным производителем кобальта за рубежом. Таковыми эти районы Африки остаются и по настоящее время. Приблизительно в 1930 г. были открыты крупные медные месторождения в соседней Северной Родезии (ныне Республика Замбия), руды которых характеризуются небольшим, но постоянным содержанием кобальта; они являются вторым по значению источником кобальта вслед за Замбией.

В 1933 г. на кобальтовом месторождении в Марокко, открытом значительно ранее, было добыто 40 т кобальта; производство быстро наращивалось и достигло 767 т в 1938 г., что выдвинуло эту страну на третье место по производству кобальта.

Из маломасштабных производителей кобальта в этот период наиболее важными стали Бирма, Финляндия и США.

В Бирме кобальт добывали из двух полупродуктов металлургических производств: медно-свинцового штейна (~ 0,5 % Co) и медно-никелевой шпейзы (до 3—4 % Co); полупродукты перерабатывали в Европе.

В Финляндии производство кобальта организовано на комбинате "Коккола" в г. Оутокумпу, где было разведано крупное месторождение кобальтсодержащих медистых пиритов; в 1939 г. производство кобальта достигло там около 250 т/год, а ныне — более 1,3. тыс. т/год.

Соединенные Штаты Америки не располагают крупными месторождениями кобальта. В течение ограниченного периода, во время второй мировой войны, там производили небольшие количества его в качестве побочного продукта из сырья крупных сталеплавильных компаний, в основном "Бетлем стил Ко" (на базе рудника "Конн-элл" в штате Пенсильвания) и "Сент Луис смелтинг энд рифайнинг Ко", получавшей кобальт-никелевый концентрат на фабрике близ Фредериктауна, штат Монтана. Несколько годами позднее производство прекратили вследствие нерентабельности. В 1950-х годах США на принадлежавшем им месторождении железо-никель-кобаль-

товых латеритовых руд в Республике Куба построили гидрометаллургический завод в Моа Бей, который должен был производить около 2 тыс. т кобальта в год в виде никель-кобальтового сульфидного концентратса. На полную мощность завод работает с 1961 г., концентрат вывозится на переработку в Россию (комбинат "Южуралникель"), с 1991 г. — в основном в Канаду.

Статистика развития производства и потребления кобальта в мире рассмотрена во 2-м томе этой монографии. Здесь отметим лишь, что в настоящее время производство достигает около 20 тыс. т в год во всех формах.

Обращаем внимание читателей на следующие важные обстоятельства, которые следует постоянно иметь в виду: войны, экономические кризисы и различные научно-технические разработки, открывавшие новые области применения кобальта, стимулировали производство различных форм металла и вызывали неравномерность его производства. На потребление кобальта значительно влияло появление различных заменителей.

С конца XIX в. и особенно в XX в. потребление кобальта базируется на научных исследованиях, что в корне отличается от грубо эмпирических основ его использования, имевших место в прошлом [2—7].

Так, в 1897 г. Сабатье предложил использовать соединения кобальта в качестве катализаторов, с 1901 г. их стали вводить в состав быстровысыхающих масляных красок. В начале 1900-х годов Элвуд Хайне изучил и запатентовал в 1907 г. технологию получения металлического кобальта и ряда его сплавов с хромом (стеллитов), а затем и с вольфрамом (1913 г.), использовавшихся в качестве резцов в машиностроении. Стеллиты позволили увеличить скорость резания в 5—10 раз.

В 1907 г. Тамман предложил использовать Со—Сг сплав для лопаток газовых турбин.

В годы первой мировой войны кобальт с успехом был использован в составе голкалита — активной массы противогазов, состоящей в основном из MnO_2 , для окисления CO в CO_2 , с этой целью он используется в настоящее время. В 1917 г. К.Хонда (Япония) изобрел кобальтовые магнитные стали. В 1923 г. Р.Шретер запатентовал твердый сплав из карбида вольфрама и 5—7 % кобальта в качестве связующего. Это изобретение сыграло важнейшую роль в машиностроении, вытеснив применение стеллита в качестве резцов. Армированный твердым сплавом инструмент увеличил скорость резания металла еще на порядок. Твердые сплавы получили широкое применение в буровой технике.

Отметим ряд дальнейших открытий в области использования кобальта, оказавших важнейшее воздействие на все области человеческой деятельности.

В 1933 г. исследователями США и Японии на базе методов порошковой металлургии был разработан сверхсильный постоянный магнит Альнико ($Al-Ni-Co$) — компонент многочисленных радиотехнических и других устройств. В 1936 г. были разработаны кобальтсодержащие коррозионно-стойкие сплавы для зубоврачебной техники, один из которых (*Vitallium*) позднее (1939—1946 гг.) применили для изготовления сверхпрочных лопаток газовых турбин в авиации.

1937 г. отмечен как начало промышленного производства радиоактивных изотопов кобальта 55, 56, 58 и особенно 60; последний получил затем наиболее широкое применение: для стерилизации пищи, лечения злокачественных опухолей, в датчиках для определения уровней в закрытых сосудах, как метка при изучении кинетики многих процессов металлургии и химии и др. [8].

Во время второй мировой войны в СССР были созданы и успешно применены жаропрочные недеформирующиеся кобальтсодержащие сплавы для седел клапанов и клапанов авиационных и танковых двигателей, обеспечившие высокую мощность и надежность этой техники.

В 1948 г. началось промышленное применение кобальта в качестве катализатора оксосинтезов, открывшее обширную новую область органических химических производств. В это же время был открыт и выделен главный кобальтсодержащий витамин B_{12} , предотвращающий малокровие у человека и животных.

После 1950 г. была создана серия магнитно-мягких, а затем и магнитно-твердых материалов, обладающих высокой коэрцитивной силой; это литые и порошковые недеформируемые материалы состава $Fe-Al-Ni-Co$, деформируемые сплавы типа $Fe-Co-Mo$, $Fe-Co-V$, $Pt-Co$, а также ферриты $CoFe_2O_4$ со связкой из пластмасс и резины, микропорошковые магниты, в том числе из порошков $Fe-Co$; новую страницу в этой области открыли материалы на основе интерметаллида кобальта с самарием $SmCo_5$ (1970 г.).

1953—1954 гг. характеризуются расширением применения кобальта в химической промышленности как катализатора процессов гидродесульфуризации нефлей и производства ксиленовых кислот и их солей. В 1957 г. появились звукозаписывающие ленты, магнитная часть которых состоит из сверхтонких частиц металлического кобальта.

На основе кобальтовых жаропрочных сталей и сплавов созданы взлетно-посадочные площадки на кораблях военно-морского флота.

Большое значение для дальнейшего развития областей потребления кобальта и известных его соединений является доказанная их неканцерогенность [5].

Большие изменения начала 1990-х годов в вопросах разоружения основных государств позволяют предположить возможность значительных изменений структуры кобальтовой продукции в сторону удовлетворения потребностей гражданских отраслей производства, а также некоторого сокращения общей потребности в кобальте.

ГЛАВА 2

Кобальт в месторождениях

Среднее содержание элементов в земной коре по А.Е. Ферсману [9], %, составляет:

Mn ...	0,10	Ni ...	0,01
Fe ...	4,20	Cu ...	0,01
Co ...	0,002	Zn ...	0,02

В процессе первичной концентрации элементов в космических твердых телах образовались три типа метеоритного вещества, минеральный состав которых слагается в основном из трех фаз: металлической, сульфидной и силикатной.

Средний состав метеоритов, по В.Гольдшмидту [9], следующий (%):

металлических — Fe 90,78; Ni 8,59; Co 0,63 (отношение Ni:Co = 13,6:1);

сульфидных (троилитовых) — Fe 61,1; S 34,3; Ni 2,88; Cr 0,120; Mn 0,046; Co 0,208; P 0,305 (отношение Ni:Co = 13,85:1);

силикатных (каменных) — O₂ 43,12; Fe 13,23; Cr 21,61; Mn 16,62; Ni 0,39; Co 0,02 (отношение Ni:Co = 19,5:1).

С учетом количественного соотношения метеоритное вещество разных типов в среднем содержит 1,57 % никеля и 0,12 % кобальта (соотношение 13,08:1).

Метеоритное вещество (в том числе космическая пыль) явилось исходным материалом при образовании Земли и других планет и до настоящего времени продолжает оставаться одним из сырьевых источников образования кобальтсодержащих месторождений Мирового океана.

2.1. КОБАЛЬТСОДЕРЖАЩИЕ РУДЫ И МИНЕРАЛЫ. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Общей единицей, характеризующей распространенность элементов в земной коре — слое земной поверхности толщиной 10 миль (16 км), является кларк, выражющий содержание в коре элементов в процентах по массе.

К середине XX в. неудобство применения кларка в первоначальном его виде стало очевидным, в связи с чем стали определять кларки элементов в различных типах горных пород. При этом условно предложено считать земную кору состоящей по массе из двух частей кислых и одной части основных пород. По мере проведения геологоразведочных работ по всему земному шару, в том числе в Мировом океане, значения кларков элементов все более дифференцируются и уточняются по абсолютным значениям. Так, Кларк и Вашингтон в 1924 г. получили для кобальта значение $1 \cdot 10^{-2}$, Ферсман в 1939 г. — $2 \cdot 10^{-3}$, Беус в 1975 г. — $2,7 \cdot 10^{-3}$, для никеля и меди в тех же крайних пределах кларки составили соответственно от 0,018 и 0,01 до $4,9 \cdot 10^{-3}$ и $3,7 \cdot 10^{-3}$ [9].

Для прогнозирования применения тех или иных способов переработки полезных ископаемых и уточнения поведения отдельных элементов Периодической системы в ходе технологических процессов желательно использование металлургами результатов многочисленных работ в области геохимии.

Основные сведения о кларках кобальта и ближайших к нему элементов Периодической системы в историческом плане позволяют проследить тенденцию к некоторому уменьшению разности кларков кобальта и никеля и снижению абсолютного значения кларка первого. Эта тенденция стала особенно прогрессировать с началом интенсивных разведок минеральных богатств дна Мирового океана — со второй половины настоящего столетия [10]. Детализация кларков по главным типам горных пород приведена в табл. 2.1 [9]. Очевидно, что процессы плавки руд и концентратов могут рассматриваться как технологические разновидности магматических процессов. Из таблицы, в частности, видно, что потери кобальта, никеля и меди должны быть наименьшими в "кислых" шлаках, что больше всего кобальта содержится в глинистых глубоководных осадках, тогда как наземные осадочные породы весьма бедны им.

2.1. Распространенность элементов (%), близких к кобальту, в горных породах

Эле- мент	Извещенные породы				Осадочные породы				Глубоководные осадки	
	Ультраос- новные	Базальто- вые	Гранитоиды		Сиениты	Глины	Песчаники	Карбо- натные	Известко- вые	Глинистые
			богатые Ca	бедные Ca						
Cr	$1,6 \cdot 10^{-1}$	$1,7 \cdot 10^{-2}$	$2,2 \cdot 10^{-3}$	$4,1 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$9 \cdot 10^{-3}$	$3,5 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$9 \cdot 10^{-3}$
Mn	$1,62 \cdot 10^{-1}$	$1,5 \cdot 10^{-1}$	$5,4 \cdot 10^{-2}$	$3,9 \cdot 10^{-2}$	$8,5 \cdot 10^{-2}$	$8,5 \cdot 10^{-2}$	$n \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-1}$	$1 \cdot 10^{-1}$	$6,7 \cdot 10^{-1}$
Fe	9,43	8,65	2,96	1,42	3,67	4,72	$9,8 \cdot 10^{-1}$	$3,8 \cdot 10^{-1}$	$9 \cdot 10^{-1}$	6,5
Co	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$4,8 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-4}$	$1,10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1,9 \cdot 10^{-3}$	$3,5 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$7 \cdot 10^{-4}$	$7,4 \cdot 10^{-2}$
Ni	$2 \cdot 10^{-1}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$4,5 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$6,8 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$2,25 \cdot 10^{-2}$
Cu	$1 \cdot 10^{-3}$	$8,7 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$4,5 \cdot 10^{-3}$	$n \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-2}$

На магматическом этапе формирования земной коры кобальт концентрируется вместе с никелем в генетической связи с ультраосновными и основными магмами. На постмагматическом этапе кобальт парагенетически связан с умеренно кислыми гранитоидами, из очагов которых он выносится гидротермальными растворами совместно с Fe^{2+} и Ni^{2+} в виде сульфидных, галоидных и мышьяковистых комплексных соединений. Важную роль в некоторых случаях играют медь (медно-никелевые сульфидные месторождения России, Канады, Южной Африки, Австралии, медно-кобальтовые сульфиды "Медного пояса" Африки) и мышьяк. Из известных в настоящее время около 90 кобальтсодержащих минералов более 25 содержит мышьяк. Важнейшие кобальтсодержащие минералы [11, 12]:

линненит	Co_3S_4
кобальтпентландит	Co_9S_8
каттиерит	CoS_2
зигенит	$(\text{Co}, \text{Ni})_3\text{S}_4$
кобальтипирит	$(\text{Fe}, \text{Co})\text{S}_2$
карролит	CuCo_2S_4
борнхардит	CoSe_4
трогталит	CoSe_2
саффлорит	CoAs_2
кобальтин	CoAsS
глаукуодот	$(\text{Co}, \text{Fe})\text{AsS}$
эритрин	$\text{Co}_3[\text{AsO}_4]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
форбезит	$(\text{Ni}, \text{Co})\text{HAsO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
сферокобальтит	CoCO_3
кобальтсмитсонит	$(\text{Zn}, \text{Mg}, \text{Co})\text{CO}_3$
биберит	$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
кобальтципперит	$\text{Co}_2(\text{UO}_2)_6(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{10} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$
стеннерит	HCoO_2
скуттерудит	CoAs_{3-x}
смальтий	CoAs_{3-2}

асболан (асболан-вад, кобальт-никельман; ошибочно показаны валентности кобальта и никеля)



Природные ресурсы кобальта можно разделить на две основные группы: невозобновляемые наземные и возобновляемые железомарганцевые образования на дне Мирового океана. Последние представляют собой грандиозное по своим масштабам явление природы. Термин "конкреция" происходит от английского "concrete" — срастание, твердая сросшаяся масса. Суммарные запасы ценных металлов в конкрециях и корках на дне океанов оцениваются многими милли-

ардами тонн. Ежегодный прирост запасов кобальта в них многократно превышает современный уровень добычи его из наземных месторождений. Конкреции и корки на дне океанов — это, вероятно, главный сырьевой источник кобальта и ряда других металлов в недалеком будущем. Они интенсивно разведываются и всесторонне изучаются. Создаются технические средства добычи. Выполнены многочисленные технологические разработки, преимущественно лабораторного уровня, некоторые вышли на полупромышленный уровень. Но промышленных предприятий пока еще не существует, хотя для них и составлены обнадеживающие экономические прогнозы.

Ультраосновные изверженные и основные метаморфические породы вынесли в поверхностные слои земной коры ряд сульфидных и арсенидных интрузий, богатых железом, никелем, медью и кобальтом. Собственно ультраосновные породы (магнезиальные силикаты) лишь в некоторых случаях относительно обогащены кобальтом и никелем, еще более обогащены ими породы, образовавшиеся в результате разложения этих пород — так называемые никеленосные коры выветривания, получившие значительное распространение в зонах тропического пояса.

В целом кобальтсодержащие руды могут быть разделены на следующие типы: медно-никелевые сульфидные; медно-кобальтовые; арсенидные и сульфоарсенидные; окисленные никелевые, технологически подразделяющиеся на железистые (лимонитовые, латеритовые) и магнезиально-силикатные.

Геологический фонд СССР (затем России), несмотря на глубокие технологические различия методов переработки, обычно относит все окисленные никелевые руды (ОНР) — крупнейший по запасам кобальта тип руд — к группе силикатных.

По данным для большей части месторождений можно заключить, что в железистых ОНР массовое отношение Ni:Co находится в пределах (8–20):1; в среднем около 10:1, в магнезиально-силикатных (50–70):1.

Исходя из данных Горного Бюро США [13, 14] запасы кобальта на Кубе, Индонезии, Филиппинах и Новой Кaledонии соотносятся как 2,00:1,36:1,08:1,00. Эти сведения позволили дополнить общую картину запасов кобальта в зарубежных странах, внеся в нее ориентировочные запасы по Кубе порядка 1,4 млн.т.

Содержание кобальта в рудах "Медного пояса", расположенного на территории Замбии и Заира, около 0,15–0,30 % — это наиболее богатые им крупные наземные месторождения, характеризующиеся почти полным отсутствием никеля, соотношение в них Cu:Co около 10–20:1 [15].

Коренным технологическим отличием сульфидных руд от ОНР является, как правило, способность к механическому обогащению.

2.2. Запасы, млн.т, цветных металлов и марганца

Металл	Конкреции и корки		Наземные месторождения по капиталистическим и развивающимся странам
	Общее количество	Пригодные к эксплуатации при современном уровне техники и экономики	
Никель	130–220	25–40	45,7
Медь	105–190	20–30	477
Кобальт	65–80	3–5	7,3
Марганец	2000–5000	500–800	600–1800

Потенциальные запасы цветных металлов VIII группы Периодической системы, меди и марганца в наземных месторождениях и океанических осадках показаны в табл. 2.2 [13, 14]. По данным экспертов ЮНЕСКО, запасы конкреций составляют триллион тонн, в т.ч. ресурсная база пригодных для первоочередной добычи и переработки около 175 млрд. т [14]. Опираясь на эти данные, перспективные запасы кобальта во всех океанических осадках могут быть оценены (при среднем содержании 0,1 %) более чем в 175 млн.т.

Исходя из представления о попутной с никелем добыче значительной доли кобальта, приведем прогнозную оценку Ж.Шаде [16] о вероятном развитии производства никеля из главных типов его минеральных ресурсов до 2020 г. (рис. 2.1).

Вряд ли в настоящее время целесообразно обсуждать реальные сроки начала промышленной добычи и рост масштаба переработки конкреций. Несомненно одно — промышленная добыча неизбежна где-то в начале XXI века; автор штриховой линией и вопросительным знаком показал границы масштаба их добычи (см. рис. 2.1).

Добыча конкреций и корок будет расти, когда абсолютные масштабы переработки сульфидов будут уменьшаться.

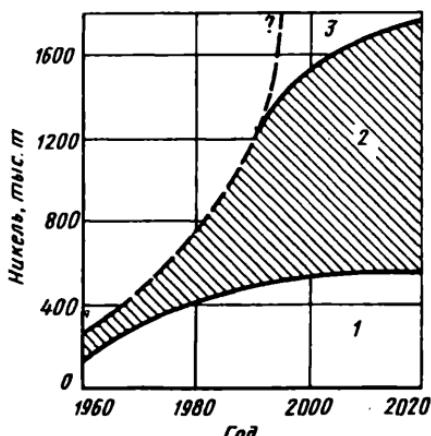


Рис. 2.1. Диаграмма прогноза производства никеля из природных ресурсов различных типов:

1 — сульфиды; 2 — латериты; 3 — океанические корки и конкреции

2.2. КОБАЛЬТ В МЕСТОРОЖДЕНИЯХ МИРОВОГО ОКЕАНА

Железомарганцевые конкреции, поверхностные донные корки, а также подстилающие их отложения встречаются во всех океанах и в ряде морей и озер*. На основная их масса сосредоточена в Тихом океане. Для характеристики распространения этих образований предложено выделять районы, поля, пояса и мегапояса, а также площадную плотность (процент площади дна, занятого конкрециями) и массовую плотность (масса конкреций и корок на единицу площади, кг/м²).

Распространение конкреций со средним содержанием кобальта от 0,18 до 2 % в Мировом океане на 1982 г. показано на рис. 2.2. [7]. Границы полей и отнесение их к государствам-владельцам до настоящего времени не утверждены международным сообществом и Организацией Объединенных Наций.

Помимо конкреций и рудных корок, лежащих на дне океанов и морей слоем в среднем 2–3 см, с помощью звуковой локации обнаружены месторождения полиметаллических сульфидов меди, свинца, цинка, серебра [14]. Толщина отложений достигает десятков метров,

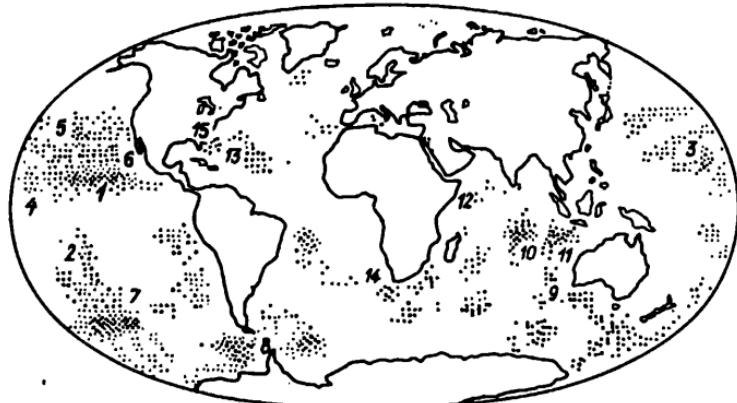


Рис. 2.2. Схема распространения железомарганцевых конкреций в Мировом океане. Поля конкреций по Андрееву и др.:

1 — Кларион-Клиппертон; 2 — Южно-Тихоокеанское; 3 — Уэйк-Неккер; 4 — Центрально-Тихоокеанское; 5 — Гавайское; 6 — Калифорнийское; 7 — Менарда; 8 — пролив Дрейка — море Скоша; 9 — Диамантине; 10 — Центрально-Индийское; 11 — Западно-Австралийское; 12 — Сомалийское; 13 — Северо-Американское — Гвианское; 14 — Капское — Агульяс; 15 — плато Блейк

* Основой материал раздела составлен по данным Г.Н. Батурина [17].

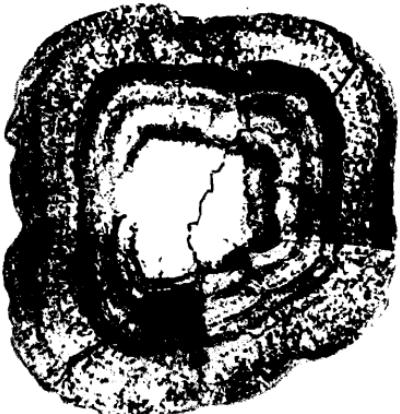
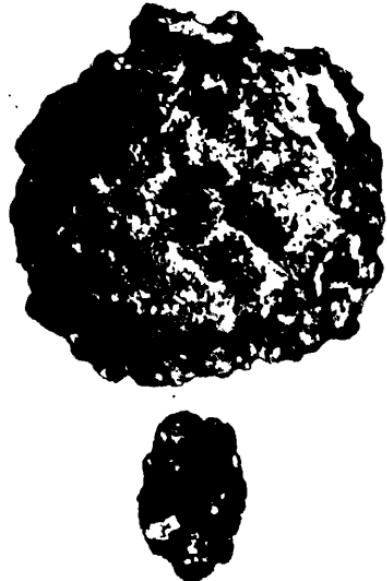


Рис. 2.3. Морфологические типы железомарганцевых конкреций из Тихого океана

Рис. 2.4. Конкремции с концентрически-сложной текстурой оболочки и обломками более древних конкреций в ядрах

площади весьма велики и слабоизучены; залегают они на глубинах 2,5–3,0 тыс.м. Их образование связывают с вулканической деятельностью в местах разломов земной коры. Однако содержание кобальта в этих образованиях очень мало.

Железомарганцевые конкреции и корки образуются постоянно и в настоящее время. Источниками их образования признаны: речной сток, атмосфера, космос, вулканы и гидротермы, подземный сток с континентов [17].

Железомарганцевые образования разнообразны по внешним формам. Это полужидкие рудные илы Красного моря, рыхлые или уплотненные металлоносные осадки Восточно-Тихоокеанского поднятия, разнообразные микроскопические и ультрамикроскопические стяжения и пленки в составе различных гранулометрических фракций осадков, рудные корки и пленки на поверхности консолидированных пород и, наконец, собственно железомарганцевые конкреции.

Обычная глубина наибольшего развития конкреций составляет 2–6 км. Концентрация конкреций, например, в Тихом океане составляет около 1,5 кг на 1 м² дна, размер конкреций 2–5 мм [18].

Морфологические типы железомарганцевых конкреций показаны на рис. 2.3 и 2.4 [17].

Общей характеристикой строения конкреций является наличие чрезвычайно тонких, диаметром порядка 100 мкм, пор, занимающих обычно 32—40 %, иногда до 60 % объема, вследствие чего истинная поверхность конкреций составляет около $200 \text{ м}^2/\text{г}$. Это объясняет их сильную адсорбционную способность и большую физическую влажность, составляющую около 30—40 % по массе, тогда как содержание кристаллизационной влаги сравнительно невелико — 10—15 %.

Эти особенности структуры конкреций создают невысокую их объемную плотность, обычно от 1,39 до 1,75 г/см³, вследствие чего в процессе образования они всплывают на поверхность более плотных глинистых отложений дна океана и накапливаются там. Донная плотность конкреций варьируется в широких пределах (в зависимости от рельефа дна) от 0,4 до 100 кг/м². Максимальные скопления находятся в ложбинах между холмами и в привершинных участках холмов. Обычно увеличение массовой плотности конкреций вызывает уменьшение содержания в них марганца и цветных металлов.

Геохимические тенденции изменения содержания кобальта и никеля в донных корках аналогичны изменениям в конкрециях и представлены на рис. 2.5 [19]. Наиболее богатые этими металлами образования наблюдаются на глубинах 1—2 км.

Конкреции образуются из солей (растворенные формы) и гидрозакисей (коллоидные взвеси) марганца и других элементов, попадаю-

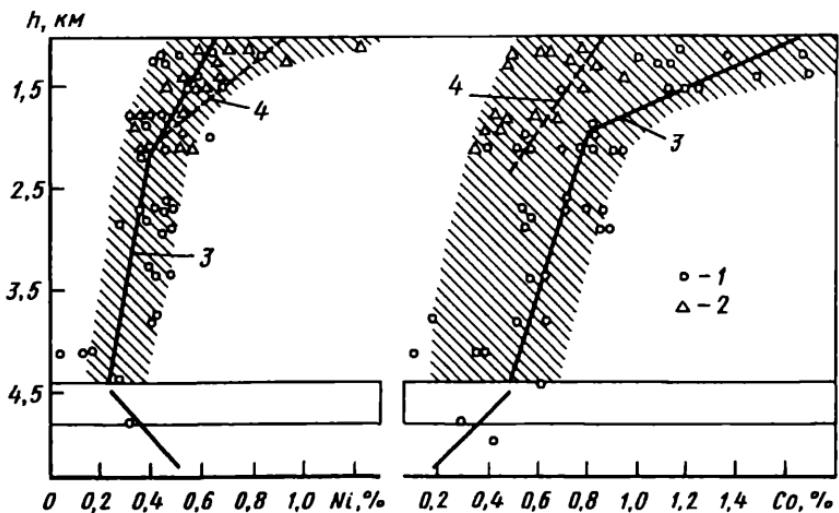


Рис. 2.5. Геохимические тенденции изменения содержания Со и Ni в корках по глубине h залегания в Тихом океане, район Гавайских островов:
 1 — содержание в молодых корках; 2 — содержание в древних корках; 3 — тенденции изменения содержаний в молодых корках; 4 — тенденции изменений в древних корках

ших в океаны и моря различными путями, отмеченными выше. Низкое содержание марганца в морской воде свидетельствует о том, что он не задерживается в водной толще, а сравнительно быстро осаждается на дно.

Все природные воды находятся в активном взаимодействии с атмосферой, вследствие чего поверхностные слои насыщаются кислородом, который из-за сложной циркуляции вод проникает достаточно глубоко. Предполагается, что между растворенными солями марганца — $Mn(HCO_3)_2$, $MnSO_4$, $MnCl_2$ — и растворенным кислородом протекают многочисленные реакции, приводящие в итоге к образованию высокодисперсного, адсорбционно активного диоксида MnO_2 , произведение активностей которого оценивается значением 10^{-56} .

Связь составов оксидов, образующихся в различных условиях среды, с редокс-потенциалом φ (мВ) (или P_{O_2}) и pH, для совмещенной системы Mn—Fe— H_2O рассчитана Гаррелсом и Крайстом [20].

Из расчета следует, что в глубинах морей и океанов, где парциальная упругость растворенного кислорода низка, железо может окисляться до магнетита, а марганец — до MnO . Но достаточно небольшого повышения концентрации кислорода, чтобы процессы окисления завершились образованием высших оксидов. В морской воде для этого требуется pH 6,5–8, что и отвечает условиям, имеющим место в большинстве океанов на глубинах до 5–6 км. Лишь в относительно небольших участках близ дна Мирового океана pH понижается до 5,6 (впадины Красного моря, где образуются рудные осадки; районы подводной вулканической деятельности).

При обсуждении проблемы осаждения марганца из морской воды высказано предположение о существовании по крайней мере двух главных механизмов: физико-химического и биохимического.

Из того факта, что марганец в океане находится в виде отрицательно заряженных комплексов MnO_2 , следует возможность коагулирования и соосаждения его в результате взаимодействия с положительно заряженными коллоидальными частицами гидроксидов железа ($3+$). Это явление объясняет механизм образования основы железомарганцевых конкреций. Средний размер их первичных частиц около 1,2 мкм, средняя вертикальная скорость осаждения 40 м/год и среднее время нахождения в водах океана от 200 до 400 лет. Формирование конкреций размером с горошину диаметром 2–6 мм продолжается 2–5 млн. лет. Далее происходит стяжение таких горошин в более или менее крупные агрегаты размером до 20–80 мм в диаметре.

Биохимический механизм образования конкреций и корэк связан с тем, что, хотя марганец и не относится к числу главных биогенных элементов, он выполняет ряд важных биогенных функций, в связи

с чем биогенный фактор играет значительную роль в миграции этого элемента в океане. Весь тонкий материал, поступающий в океан с материков и значительная часть гидротермального материала многократно проходит через биогенный фильтр до того, как поступит на дно. Формы марганца в воде и во взвеси связаны с наличием растворенного органического вещества и деятельностью морских бактерий.

Последние, в частности, являются окислителями марганца (2+) там, где растворенный кислород практически отсутствует. В конкрециях обнаружены значительные количества бактерий-аэробов. Отсюда ясна невозможность чисто физико-химического подхода к объяснению механизма образования конкреций и корок.

Конкреции по содержанию кобальта делятся на четыре геохимических типа:

- 1) богатые с содержанием 0,5–2,0 % Со и более (в среднем 1,08 %);
- 2) бедные, содержащие около 0,3 % Со, при суммарной концентрации $(\text{Ni} + \text{Cu}) < 1\%$;
- 3) бедные, но содержащие $\sum (\text{Ni} + \text{Cu})$ до 2,5 %;
- 4) бедные, содержащие $\leq 0,2\%$ Со при $\sum (\text{Ni} + \text{Cu}) \geq 2,5\%$.

Длительное пребывание конкреций и корок на дне обуславливает постепенное развитие процессов кристаллизации неорганического материала и образования ряда минералов. Приблизительный состав минералов марганцевых конкреций, по данным Барнса [17]:

тодорокит	$(\text{Ca}, \text{Na}, \text{K})(\text{Mg}, \text{Mn}^{2+})\text{Mn}_5\text{O}_{12} \cdot n\text{H}_2\text{O}$
бузерит	Na, Mn — оксигидрат
бернессит	$(\text{Na}, \text{Ca}, \text{K})(\text{Mg}, \text{Mn})\text{Mn}_6\text{O}_{14} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
вернадит (δ - MnO_2)	$\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} \cdot m(\text{R}_2\text{O}, \text{RO}, \text{R}_2\text{O}_3)$, где R — Na, Ca, Co, Fe, Mn
пиролюзит,	MnO_2
рамсделит	
непутит (γ - MnO_2)	$(\text{Mn}^{2+}, \text{Mn}^{3+}, \text{Mn}^{4+}) \cdot (\text{O}, \text{OH})_2$
псиломелан	$(\text{Ba}, \text{K}, \text{Mn}^{2+}, \text{Co})_2 \cdot \text{Mn}_5\text{O}_{10} \cdot x\text{H}_2\text{O}$
халькофанит	$\text{Zn}_2\text{Mn}_6\text{O}_{14} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
рансьерит	$(\text{Ca}, \text{Mn})\text{Mn}_4\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Как видим, кобальт является спутником псиломелана и вернадита. Однако прямые доказательства отсутствия его в некоторых других минералах конкреций и корок, в которых он должен находиться в степени окисления Со(3+), отсутствуют.

Тодорокиты содержат мало железа, в отличие от вернадита, последний богаче кобальтом. Первые содержат значительные количества никеля и меди, которыми бедны вернадиты [17].

Расчет диаграмм ϕ — pH систем Co—CO₂—H₂O и Ni—CO₂—H₂O для стандартных условий выполнен Энтони [20]. Совмещением этих диаграмм с соответствующими диаграммами для марганца и железа установлено, что в условиях, когда марганец окисляется до Mn³⁺ и Mn⁴⁺, кобальт и никель могут окисляться до Co³⁺ и Ni⁴⁺.

Минералы железа в конкрециях изучены недостаточно. Можно считать установленными следующие формы его гидроксидов: лепидокрокит (γ -FeOOH), модификации β -FeOOH, α -FeOOH (гетит). Новые исследования выявили в конкрециях из некоторых районов Мирового океана наличие ряда сульфидов железа: пирита, пирротина, троилита, а также сульфидов ряда цветных металлов: ковеллина, халькопирита, виоларита (Ni₂FeS₄). По некоторым наблюдениям, сульфиды находятся в форме микровключений в тодороките. Из редких минералов никеля в конкрециях обнаружены тэнит (NiFe), бунзенит (NiO), никелин (NiAs). Прямые указания на минеральные формы кобальта в конкрециях в литературе отсутствуют.

Эти исследования послужили основанием для многочисленных попыток применения различных методов обогащения, в том числе флотационного, для извлечения тяжелых цветных металлов из конкреций и корок. Попытки эти лишь в отдельных случаях дали удовлетворительные результаты (см. гл. 3). Это связано с тем, что основные формы цветных металлов в большинстве конкреций — легкорастворимые оксидные и гидрооксидные (α), в меньшей мере сорбированные (γ) гидрооксидами и оксидами марганца и железа.

Распределение этих форм в различных частях Мирового океана не одинаково (табл. 2.3).

Эти формы определяют поведение каждого из металлов в различных гидрометаллургических процессах. Что же касается основных металлов, формирующих конкреции, то марганец в преобладающем

2.3. Распределение (%) основных форм цветных металлов в различных частях Мирового океана

Металл	Форма	Океан		
		Тихий	Индийский	Атлантический
Никель	γ	0,5—0,8	< 0,5—5	1—18
	α	92—97	88—100	52—98
Кобальт	γ	0,08—0,12	0,5—1	1
	α	81,2—92,5	88—100	81—100
Медь	γ	2,0—2,2	1—12	1—19
	α	59,3—87,5	72—99	39—82
Цинк	γ	3,3—3,5	2—26	—
	α	34,7—83,8	75—96	32—94

количество находится в оксидных и гидроксидных формах повсюду (74–100 %), а содержание железа варьируется в этих формах от 5 до 85 %.

Включения нерудных минералов в конкрециях разнообразны по размерам, форме и составу. В них найдены кварц, полевой шпат, слюда, оливин, пироксен, апатит, кальцит, барит и др.

Конкреции и корки распространены также почти во всех морях, в том числе омывающих территорию бывшего Советского Союза. Отличие их от океанических состоит в том, что приблизительно при одинаковом содержании железа и марганца они значительно беднее (на один-два порядка) цветными металлами.

Остановимся на некоторых деталях распределения цветных металлов, особенно кобальта, в океанических конкрециях и корках. Наиболее характерной особенностью этого элемента является локализация его максимального содержания ($> 0,5\%$) в конкрециях и рудных корках подводных гор. Поля повышенного содержания кобальта в конкрециях (0,25–0,5 %) локализованы в северной и южной частях Тихого океана и субширотной северной приэкваториальной зоне. В Индийском океане состав конкреций столь же разнообразен: максимальное содержание кобальта (0,443 %) и свинца (0,166 %) отмечено в рудных образованиях подводных гор.

В Атлантическом океане повышенное содержание кобальта (0,41–0,68 %) установлено в конкрециях и рудных корках ряда подводных гор и возвышенностей Китового хребта, Северо-Восточной Атлантики, центральной части Срединно-Атлантического хребта, в ряде мест плато Блейк и конкрециях из котловины Зеленого мыса.

Участки с повышенной концентрацией кобальта обнаружены также в Южном океане, омывающем Антарктиду. Исследования в Северном Ледовитом океане не проводились.

Средние составы по Ковену океанических конкреций приведены в табл. 2.4 [17].

2.4. Среднее содержание (%) главных рудных металлов в океанических конкрециях

Элемент	Океан				
	в целом	Тихий	Индийский	Атлантический	Южный
Mn	16,02	19,78	15,10	15,78	14,69
Fe	15,55	11,96	14,74	20,78	15,78
Ni	0,480	0,634	0,484	0,328	0,450
Cu	0,259	0,392	0,294	0,116	0,210
Co	0,284	0,335	0,230	0,318	0,240
Zn	0,078	0,068	0,069	0,084	0,060
Pb	0,0900	0,0846	0,093	0,127	—

Соотношения содержания основных металлов и кобальта в оксанических отложениях резко отличаются от таковых в наземных месторождениях; весьма низко соотношение $(\text{Ni} + \text{Cu}) : \text{Co} \approx 3:1$, но зато необычно высоко $(\text{Zn} + \text{Pb}) : \text{Co} \approx 0,5...1$. Отметим далее, что если в наземных месторождениях соотношения $\text{Mn} : \text{Co}$ обычно низкие (исключение составляют лимонитовые разности латеритов, где $\text{Mn} : \text{Co}$ ниже 10:1), то в океанических оно весьма велико (20...60:1).

Химический состав иных, помимо кобальта и никеля, компонентов океанических отложений также закономерно варьируется по глубинам. Кроме того, в ряде районов Мирового океана рудные корки оказались богаче цветными металлами, по сравнению с расположенным на них конкрециями. Например, рудные корки с подводных гор центральной части Тихого океана, расположенных на глубинах 1100—1900 м, содержат кобальта от 1,18 до 0,90 %, никеля от 0,50 до 0,42 %, а меди всего от 0,06 до 0,03 % [17].

Обогащенные кобальтом корки в массе располагаются на меньших глубинах, нежели конкреции, что упрощает технологию добычи и переработки и снижает стоимость добычи, стимулирует более детальное и всестороннее исследование корок Тихого океана.

Так, в районах подводных гор к юго-западу от Гавайских островов (глубины 1,0—2,5 км) разведаны значительные участки на площади 40 000 км², содержащие 30—40 кг корок на 1 м², полиметаллическая минерализация которых показала размер запасов около 9 млн.т. Эти данные получены в проекте "Мидпак" (1981 г.) Германского Федерального министерства исследований и технологий (ФРГ), по которому ведутся интенсивные технологические исследования [19]. Толщина корок колеблется от 1 до 12 см, для подсчета принята толщина от 2 до 5 см, в среднем 3,0 см.

Формирование корок предположительно началось 100—106 млн. лет назад. Нижние (древние) слои корок насыщены апатитовой породой до 12—30 % P_2O_5 , молодые слои имеют возраст, определяемый средней скоростью роста 1 мм за миллион лет. Кобальтом более богаты молодые корки. Это связано с возможностью поступления в это время в воды океана материала из мощных тектонических разломов и сдвижения дна океана, имеющего здесь среднюю скорость 9—10 см в год, происходившие в течение последних 70—80 млн. лет [19]. Продуктом этих сдвигов явилось, в частности, образование Гавайских и других близлежащих островов и общее поднятие дна океана.

Элементный состав добывших здесь проб корок варьируется довольно широко: содержание марганца от 15 до 30 %, железа от 7 до 21 %. Если по содержанию железа эти корки являются характерными для океанических месторождений других районов, то содержание

марганца значительно выше, а отношение Mn:Fe колеблется от 1,0 до 3,4 увеличиваясь с уменьшением глубин.

Обогащение кобальтом молодых корок примерно до 2 % имеет место на глубинах менее 1,5 км, где содержание никеля составляет от 0,7 до 0,8 %, а меди всего 0,05 %. Отношение содержаний Mn:Fe здесь от 2,0 до 3,4. Неожиданностью явилось обнаружение в этих корках высокого содержания платины: в молодых — от 0,2 до 1,2 г/т (среднее 0,5 г/т), в древних — в среднем 0,6 г/т. Наиболее высоким является содержание платины — от 0,8 до 1,2 г/т в корках на глубинах 1,1—1,3 км.

Богатые кобальтом корки имеют гидрогенетическое происхождение: все металлы и их соединения осаждены из морской воды. Подчеркивается высокая роль отрицательно заряженных оксидов $\delta = \text{MnO}_2$, сорбирующих положительно заряженные ионы тяжелых цветных металлов (Ni^{2+} , Co^{2+}) и золи оксида железа. По предположению Хальбаха (1986), процесс обогащения океанических железомарганцевых материалов платиной может объясняться окислительно-восстановительной реакцией



платина Pt^0 осаждается очень легко. В то же время гексахлорокомплекс платины $[\text{Pt}^{4+}\text{Cl}_6]^{2-}$ в морской воде более устойчив и не может взаимодействовать по аналогичной реакции. Поэтому глубоководные конкреции центральной части Тихого океана менее обогащены платиной.

В заключение отметим, что в масштабе Мирового океана конкреции все же несколько богаче подстилающих корок, коэффициенты обогащения таковы: марганца и никеля 60—80, кобальта 41, меди 19, цинка 9, железа 3,3 при среднем отношении Mn:Fe $\approx 2,26$.

В силу природы своего образования, в океанических отложениях концентрируются многочисленные рассеянные и редкие элементы, и отложения бесспорно должны рассматриваться как уникальное по своей комплексности сырье. Извлечение "младших" компонентов в будущем должно привлечь внимание, в связи с чем здесь следует подчеркнуть необычайно высокую многокомпонентность океанических осадков, для переработки которых потребуется создание достаточно разветвленных технологических схем.

Конкреции и корки образуются в условиях окислительной среды, и их можно рассматривать как своеобразные окисленные руды — содержание серы в общей их массе колеблется в пределах 0,19—1,34 %, фосфора — 0,2—0,9 %. Лишь в незначительных участках океана содержание серы и фосфора в конкрециях и корках резко

возрастает. Эти участки, как например, изученные в проекте "Мидпак", локализуются преимущественно в глубинных районах разломов земной коры, из которых выделяются гидротермальные воды, характеризующиеся весьма высокими температурами (300 — 400 °C) и насыщенностью многими солями, содержащими обширную гамму цветных и редких металлов, а также сульфидную серу и фосфаты. При выходе в холодные придонные слои отложений растворимость солей резко падает, что ведет к образованию в донных отложениях сульфидов, апатита и других минералов. Конкремции и корки обогащены редкими и рассеянными элементами — следствие адсорбционной их способности [17], в среднем в Мировом океане они содержат (г/т): галлия 10, таллия 160, скандия 50, иттрия 50 (от 10 до 2700), молибдена 380 (от 20 до 2200), вольфрама 100, селена 52; на отдельных участках встречаются рений, кадмий, ртуть и др. [21].

Проблема комплексной переработки этих богатств достаточно сложна и не исчерпывается задачей извлечения узкого круга тяжелых цветных металлов и марганца.

К началу 1980-х годов были созданы специальные суда — обогатительные фабрики с гидравлической (насосной и эрлифтной) и канатно-ковшовой системами подъема конкреций с глубины до 5 км и производительностью более 1 тыс.т в сутки. Позднее, когда были более полно разведаны и изучены корки и обнаружено особо высокое содержание кобальта в них и конкрециях на сравнительно меньших глубинах, были разработаны конструкции дистанционно управляемых самоходных скреперов, рудный материал из которых далее поднимается на суда с указанными выше системами.

По предварительным оценкам фирм ФРГ и США, а также СЭВа [10], выполненным до 80-х годов, предприятия первого поколения могут быть рентабельны при производительности 3 млн.т сухих конкреций в год; выпуск металлов в этом случае, в зависимости от качества конкреций, составит (тыс. т/год) 30—40 никеля, 25—50 меди, 4—7 кобальта и 550—700 марганца.

По новым разработкам (проект "Мидпак" (ФРГ) [19, 22]), основывающимся на добыче кобальт-платиносодержащих корок в центральной части Тихого океана в районе Гавайских островов на небольших глубинах (1,0—2,2 км), содержание кобальта составляет 2 %, платины от 6 до 26 г/т (среднее 15 г/т), что существенно меняет эффективность добычи, тем более что концентрация корок+конкремций составляет здесь 30—40 кг/м².

Соотношение указанных металлов в конкрециях значительно отличается от соотношения в их потреблении, что ограничивает общие масштабы добычи [23].

2.3. КОБАЛЬТ В НАЗЕМНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЯХ

2.3.1. Кобальт в окисленных никелевых рудах

Основные запасы кобальта в наземных месторождениях (70—80 %) приурочены к так называемой коре выветривания — латеритам. Свое название этот тип руды получил за характерный оранжево-желтый, до красноватого, цвет гидрооксидов железа (по-латыни "латера" означает кирпич).

В.И. Вернадский определил кору выветривания как особую термодинамическую оболочку, характеризующуюся низкими температурой и давлением. Нижнюю границу ее образует "кислородная поверхность", т.е. поверхность, до которой проникает кислород; эта поверхность близка к уровню грунтовых вод, а по трещинам и во время засух кислород проникает и значительно глубже. Агентами выветривания являются: кислород воздуха, вода и растворенные в ней кислород, углекислота, кислоты неорганического и органического происхождения и микроорганизмы — растения и бактерии; температура в коре выветривания колеблется в сравнительно узких пределах — от +20 до —20 °С (по И.Страхову).

Условия образования и химико-минералогический состав окисленных никель-кобальтовых руд как одного из важнейших объектов прямой металлургической (преимущественно гидрометаллургической и комбинированной) технологии рассмотрим по данным В.И. Смирнова, Н.П. Семененко, Н.Н. Шишкина и др. [24—27].

При разложении коренных ультраосновных пород в коре выветривания большое значение имеют процессы окисления, гидратации, гидролиза, отчасти диализа. Химические элементы обладают различной подвижностью при выщелачивании их из коры выветривания.

Ряды миграции элементов при выветривании характеризуются данными по Полынову и Перельману (табл. 2.5).

Формирование месторождений выветривания обусловлено перегруппировкой минеральной массы глубинных горных ультраосновных пород, поднятых на поверхность Земли тектоническими процессами

2.5. Характеристика рядов миграции

Ряд	Степень подвижности	Элемент
1	Энергично выносимые	Cl, S
2	Легко выносимые	Ca, Na, Mg, K, F
3	Подвижные	SiO ₂ , P, Mn, Co, Ni, Cu
4	Инертные	Fe, Al, Ti

и химически неустойчивых в термодинамических условиях. Необходимо иметь в виду, что в ультраосновных породах вокруг железа и магния образуется обширная парагенетическая ассоциация изоморфных элементов, из которых важнейшими, помимо указанных выше, являются хром, титан, ванадий, серебро, металлы группы платины и некоторые другие [28, 29].

Подробности образования новых минералов в никеленосных корах выветривания приведены в работах И.В. Витовской и Ю.О. Бугельского [30].

Главными минералами, слагающими ультраосновные и основные породы, являются оливины и пироксены в различных сочетаниях. Оливины — изоморфный ряд ортосиликатов $(Fe, Mg)_2SiO_4$, конечными представителями которого являются форстерит (Mg_2SiO_4) и фаялит (Fe_2SiO_4). Пироксениты — силикаты цепочечной структуры на основе $(Si_2O_6)^{4-}$, в которых катионами являются Ca, Mg, Fe, Mn, иногда Al и щелочные металлы; для них также характерны широкие ряды изоморфных замещений, в том числе присутствие в обеих группах никеля и кобальта.

Изменение химического состава отдельных составляющих ультраосновных и основных пород приводит одновременно и к образованию новых минералов.

Характерные минералы коры выветривания основных изверженных пород и продукты их изменения приведены в табл. 2.6 [31, 32]. Как видим, при разложении магнезиальных силикатов сохраняются на месте в основном элементы четвертого ряда, в меньшей мере тяжелые цветные металлы, марганец и хром.

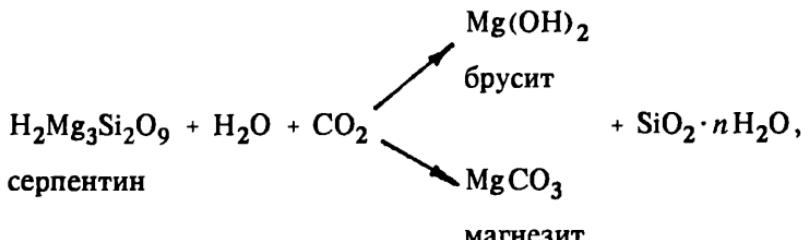
Преобразования вещества ультрабазитов и серпентинитов в процессе выветривания, особенно значительные по массе выносы магния и кремнезема, приводят к усадке горной массы, поскольку содержание железа от 12–15 % в первичной породе возрастает в железистых лимонитах до 30–50 %.

Одновременно протекают процессы окисления ряда элементов, особенно железа и марганца, в корне преобразующие состав, химико-технологические свойства веществ и их внешний вид, отдельные элементы значительно перемещаются в пространстве отложений относительно друг друга.

Для образования кобальтсодержащих минералов в коре выветривания, в основном в слое оксидов и гидрооксидов железа, решающую роль играют процессы разложения магнезиальных силикатов, схематически представляемые как

2.6. Изменение минералогического состава основных пород в процессе выветривания

Главные ультраосновные минеральные ассоциации	Минералы выветривания по зонам		
	полуразложенных коренных пород	незавершенного выветривания	остаточных продуктов выветривания
Дунит: оливин (100–85 %); пироксен (0–15 %); магнетит, хромит (1–3 %)	Серпентин $Mg_6/Si_4O_{10}/(OH)_8$; тальк $Mg_3/Si_4O_{10}/(OH)_2$; хлориты $(Mg, Al, Fe)_6/(Si, Al)_4O_{10}/(OH)_8$; главные изоморфные замещения: $Mg^{2+} - Fe^{2+} - Mn^{2+} - Ni^{2+}$, $Al^{3+} - Fe^{3+} - Cr^{3+}$; нонtronит $(Fe, Al)_2/(Si, Al)_4O_{10}/(OH)_2 \cdot 4H_2O$; обычно содержит ионы Na^+ , Ca^{2+} и Ni^{2+}	Гидроокислы железа; гидроокислы марганца; асбальян; нонtronит; магнетит $FeFe_2O_4$	Лимонит – смесь различных гидроксидов железа; гетит $HFeO_2$; гидрогетит $HFeO_2 \cdot aq$; лимонит $HFeO_2 \cdot aq$; лепидокрокит $FeOOH$; пиролюзит MnO_2 ; псиломелан (вад) $MnO \cdot MnO_2 \cdot nH_2O$; халцедон; опал; магнетит $\gamma-Fe_2O_3$; магнетит $FeFe_2O_3$
Перидотит: оливин (70–30 %); пироксен (30–70 %); магнетит, хромит (1–3 %)	Халцедон (SiO_2); опал ($SiO_2 \cdot nH_2O$); кальцит $CaCO_3$; магнезит $MgCO_3$; доломит ($Ca, Mg)CO_3$	Магнетит	Гиббсит
Пироксенит: оливин (< 10 %); пироксен (100–90 %); магнетит, хромит (0–3 %)	Ревдинскит и гарниерит (минералы на основе серпентина содержат до 11 % NiO); вермикулит и другие слюды; магнетит	Гиббсит $Al(OH)_3$	—



и окисление в этой зоне гидротакси марганца до MnO_2 .

Брусит и магнезит, особенно первый, обладают высокой растворимостью в воде ($P_p = 10^{-11,15}$ при 25°C) и создают щелочную среду с pH около $10,5-11,0$. Поэтому освобождающиеся из силикатов изоморфно связанные Fe^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} тут же гидролизуют, и соответствующие гидроксиды закисей под действием кислорода воздуха и углекислоты частично подвергаются окислению до более высоких степеней валентности, что легко проследить по соответствующим диаграммам Пурбэ. Они частично образуют и более легко растворимые метастабильные бикарбонаты $\text{Me}^{2+}(\text{HCO}_3)_2$, в форме которых они и вымываются подземными водами за пределы мест образования.

В этих условиях создаются возможности вторичного (сорбционного) захвата ионов никеля и других тяжелых цветных металлов гидроксидами железа ($3+$), подробно изученного И.И. Гинзбургом с сотрудниками [33]. В известной мере этот процесс сходен с явлениями, рассмотренными при обсуждении механизма образования конкреций и корок в океане.

Существенное различие, однако, заключается в том, что при выветривании ультраосновных пород окислительные условия сильнее, чем в океане, и марганцевые минералы оказываются многократно более обогащенными цветными металлами (табл. 2.7).

В результате рассмотренных процессов, на месте выходов ультраосновных пород, преимущественно в тропической зоне Земли, образовались более или менее мощные коры выветривания мощностью обычно от 3 до 30 м, а в отдельных местах до 50–60 м.

Различают два типа кор — непереотложенные и переотложенные. Последние образовались при смыте продуктов выщелачивания в долины, где нормальное чередование слоев нарушалось.

В зависимости от доступности тех или иных участков воздействию факторов выветривания, в объеме непереотложенных кор выветривания в отдельных местах остаются более или менее значительные реликты материнской породы или их неполностью разложенные ос-

2.7. Состав (%) штуфных образцов марганцовистых минералов из железистой лимонитовой толщи руды Моя

№ об-разца	Цвет измельченной пробы	Ni	Co	Mn	Fe	Cr	Al	SiO ₂	Na	K	Ca	Mg	Va
1	Черный	5,20	1,25	26,2	11,9	0,30	7,2	1,15	—	—	—	—	—
2	—“—	4,40	1,25	24,4	13,7	0,20	7,7	0,85	—	—	—	—	—
3	—“—	6,50	4,70	28,3	4,95	—	9,8	0,45	—	—	—	—	—
4	Черно-бурый	3,00	2,26	—	27,8	1,79	—	1,79	—	—	—	—	—
5	—“—	1,42	0,38	8,75	42,5	1,46	—	2,04	—	—	—	—	—
6	—“—	1,93	0,25	10,0	42,8	1,90	—	1,69	—	—	—	—	—
7	—“—	4,57	1,20	20,4	14,0	—	3,3	2,70	0,22	0,10	0,11	0,73	0,36
8	Буро-коричневый	2,00	0,60	13,6	27,6	—	2,7	1,60	0,15	0,18	0,09	0,52	0,30

При меч ани е. Образцы 4—6 анализировались лабораторией завода Моя, остальные — химико-аналитической лабораторией Гинцветмета.

татки. В упрощенном виде разрез коры выветривания показан на схеме, предложенной В.И. Смирновым (рис. 2.6) [24].

Реальные структуры кор выветривания разнообразны, чем определяются не только горно-геологические условия разработки отдельных месторождений и их частей, но и возможности применения тех или иных способов добычи и переработки руд, в том числе решение технологических и экономических проблем извлечения кобальта.

В табл. 2.8 [30] приведен состав по-метровых проб одной из разведочных буровых скважин крупного месторождения железистых латеритов месторождения Моя (о. Куба), рудной базы автоклавного никель-кобальтового завода (см. том 2). В данном районе месторождения первые два метра — руда вскрыши, далее, до уровня около 12 м, — товарная руда, ниже — остаточная (нетехнологическая) руда.

Особый интерес представляет форма локализации в толще гидроксидов железа оксидов марганца, содержащих высшие оксиды кобальта и никеля, и распределение кобальта в слое непреотложенных железистых латеритов. Выпадающие осадки постепенно промывают толщу кор выветривания, при этом pH среды в ней меняется в широких пределах: наивысший в контакте с серпентинитами (9—10), он быстро падает в зоне железистых латеритов и становится наименьшим (4—6) в поверхностной зоне.

Изменение pH в корах изменяет и редокс-потенциал марганцевых минералов, ведущий к частичному их разрушению, выражющемуся в значительной потере кобальта и никеля (см. табл. 2.8).

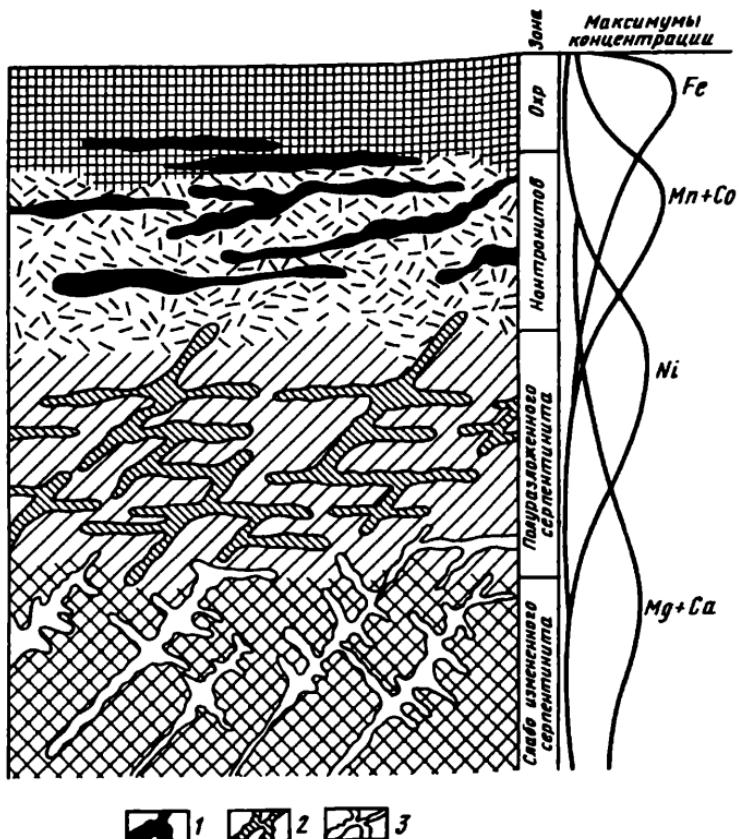


Рис. 2.6. Схема зонального строения остаточного месторождения силикатных никелевых руд в коре выветривания серпентинитов площадного типа:
1 — гидрооксиды марганца, содержащие кобальт; 2 — гидросиликаты никеля; 3 — карбонаты магния и кальция

Детальное обследование срезов железистых латеритов Моа, выполненное С.И. Соболем [34], показало, что марганцевые минералы образуют в них относительно правильную сетку, горизонтальные части которой расположены на расстоянии 5–50 см друг от друга и имеют толщину от долей миллиметра до 2–3 см и, реже, более; наклонные составляющие сетки, как правило, значительно тоньше. Путем тщательного отделения марганцевых прожилок от лимонита показано, что последний практически не содержит кобальта (менее 0,02 %) и в выветренной части месторождения кобальт сосредоточен в основном в марганцевых минералах — никель-кобальтмелинах (табл. 2.9) [34].

**2.8. Химический состав по-метровых проб руд одной из разведочных скважин на месторождении Моя (Куба)
и выщелоченных раствором $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{SO}_4$ соединений**

Глубина от поверхности, м	Химический состав сухой руды, %						Содержание Ме от общего содержания, приходящегося на Mn-минералы, %			Состав Mn-минералов, % на 100 ед.			Соотношение компонентов в Mn-минералях, %		
	Ni	Co	Fe	Mn	Al	Cr	Ni	Co	Mn	Ni	Co	Mn	Co:Mn	Ni:Mn	Co:Ni
1–2	1,04	0,035	48,6	0,22	4,00	1,46	1,23	5,9	53	9,7	1,6	88,7	1,80	10,94	16,49
2–3	1,48	0,040	49,3	0,23	2,80	1,84	2,43	30,0	95	12,9	4,3	82,8	5,19	15,58	33,33
3–4	1,62	0,260	49,3	0,33	2,80	1,88	6,5	8,9	94	24,0	5,3	70,7	7,50	33,95	22,08
4–5	1,54	0,100	50,7	0,41	2,64	1,58	6,4	27,0	96	19,0	5,2	78,8	6,60	24,11	27,37
5–6	1,62	0,14	50,3	0,41	2,86	1,64	8,3	17,4	97	24,2	4,3	71,5	6,01	33,85	17,77
6–7	1,54	0,12	49,8	0,40	2,86	1,50	8,0	72,3	93	21,2	14,9	63,9	23,32	33,18	70,28
7–8	1,66	0,20	48,9	0,82	2,90	2,03	9,6	70,4	95	14,8	13,0	62,2	20,90	23,79	87,84
8–9	1,82	0,21	46,8	0,82	2,49	1,93	12,2	71,0	96	19,2	12,9	68,9	18,72	27,87	67,19
9–10	2,00	0,12	36,3	0,55	1,70	1,85	20,4	35,5	91	42,9	4,5	52,6	8,55	81,56	10,49
10–11	1,74	0,12	33,5	0,54	1,81	1,69	20,4	21,0	95	39,7	2,8	57,5	4,87	69,04	7,05
11–12	1,58	0,09	32,9	0,44	2,38	1,42	24,5	42	89	47,4	4,6	48,0	9,58	98,75	9,07
12–13	1,35	0,08	32,9	0,46	2,10	1,35	18,0	24,0	79	38,8	3,1	58,1	5,34	66,78	7,99
13–14	1,18	0,07	22,9	0,40	1,81	1,00	18,3	50,5	70	40,7	6,6	52,7	12,52	77,23	16,22
14–15	0,67	0,02	8,6	0,16	0,53	0,69	16,0	22,4	63	50,4	2,1	47,5	4,42	106,10	4,17

2.9. Распределение кобальта и никеля по минеральным группам железистых латеритов месторождения Моя (Куба)

Элемент	Асболан-вады (никель-кобальт-меланы)	Магнетит и магнетит, %	Гематит и гидрогематит (по разности), %
Никель	12–17, в степенях окисления 3+ и 4+	15–25, в форме Ni^{2+}	58–73, в форме Ni^{2+}
Кобальт	80–90, в степени окисления 3+	10–20, в форме Co^{2+}	Единицы, в форме Co^{2+}

В менее жарком климате, например на Среднем Урале, близ г. Екатеринбурга, расположено небольшое, сильно выветренное лимонитовое Елизаветинское месторождение, в котором также около 90 % Co и до 15–20 % Ni содержится большей частью в форме минералов елизаветита и литиофорита — разновидностей кобальт-никельмелана, основные составляющие которых приведены в табл. 2.10 [27].

2.10. Основные составляющие (%) елизаветита и литиофорита

Компонент	Елизаветит	Литиофорит	Компонент	Елизаветит	Литиофорит
MnO_2	33,5–39,0	51,0	Fe_2O_3	1,5–3,4	0,3–1,0
MnO	40,6	3,9–8,2	Li_2O	0,20	1,5–3,3
NiO	1,3–3,1	-1,4	SiO_2	2,3–12,6	0,3–1,0
CoO	6,5–10,0	2,1–2,8	Связанная H_2O	18,5–22,0	13–15
Al_2O_3	20	23			

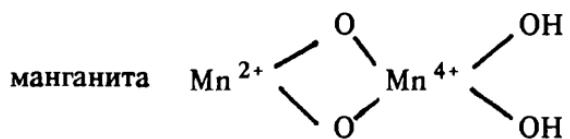
На Южном Урале, восточнее г. Орска, расположено Буруктальское месторождение ОНР, в котором процесс выноса кремния и магния из лимонитов не завершен, слой магнезиальных силикатов также разложен не полностью. Химический состав этих рудных разновидностей поэтому значительно отличается от железистых и магнезиальных руд Кубы и других сильно выветренных месторождений. Буруктальские железистые латериты характеризуются высоким (почти 1:1) соотношением содержаний железа к SiO_2 (содержание железа в них 30–35 %) и 10:1 никеля к кобальту (в сумме около 1 %). Вследствие неполноты разложения магнезиально-силикатная разновидность имеет повышенное для этого типа руд соотношение $Co:Ni$.

По условиям образования и составу Н.Н. Шишкун разделяет их на асболан-вады и кобальтсодержащий псиломелан [27]. На основании оптических, термических и рентгенофазовых исследований асболанов Урала И.И. Гинзбург и И.А. Рукавишникова [33] выделя-

ют две разновидности минералов: марганцево-кобальтовый (кобальтмелан) и марганцево-никелевый (никельмелан) — и считают, что никель-кобальтовые асболаны должны состоять из смеси этих двух минералов; среди минералов этих групп выделяется разновидность, обогащенная глиноземом — алюмокобальтмелан. Предлагается и иная детализация рассматриваемой группы гидроксидов, однако отсутствие надежных методов фазового анализа, в первую очередь определения валентности Mn, Co, Ni, делает предложенное деление на группы малообоснованным. М.Флейшер и Г.Фонст [33] предложили из асболанов выделить группу, обогащенную литием (0,51—3,3 % Li₂O), назвав ее литиофоритом. Асболанам этого месторождения присвоено название елизаветит.

О сложности химического состава асболанов, в частности елизаветита, дают представление приведенные выше данные.

По мнению И.И. Гинзбурга, асболаны могут иметь две структуры:



и шпинели R²⁺O[R³⁺, Mn]₂O₃,

где R²⁺ — двухзарядные ионы Fe, Mn, Zn, Co, Ni, Cu, Cd; R³⁺ — трехзарядные ионы Cr, Al, Co, Ni (?).

Гинзбург сомневался в присутствии никеля в этих соединениях в трехзарядном состоянии, но считал, что кобальт входит в них в форме Co³⁺, в связи с чем шпинельная структура, во всяком случае для кобальтмеланов, предпочтительна.

В исследованиях С.И. Соболя [34] образцы штуфных образцов из Moa (см. табл. 2.7) выщелачивали раствором FeSO₄ + H₂SO₄ (23,7 г/л Fe, 14 г/л H₂SO₄) в течение 4 ч при температуре 90 °C. Извлечение в раствор составило (%): кобальта 93,7, никеля 88,6 и марганца 97,5. Исследовано далее стадиальное извлечение в раствор трех основных компонентов из этих образцов при постепенном добавлении в водную суспензию подкисленного раствора FeSO₄: марганец, кобальт и никель растворяются прямо пропорционально количеству добавленного восстановителя, что указывает на отсутствие в образце какой-либо обособленной части, способной восстанавливаться предпочтительно перед другой.

Как оксиды высших степеней окисления, марганцевые минералы легко разлагаются и их компоненты извлекаются в раствор различ-

ными реагентами — растворами восстановителей Fe^{2+} , SO_3^{2-} и др.; очевидно, среда в этом случае должна быть кислой. Это свойство марганцевых минералов впервые было использовано в промышленности Герреншмидтом для селективного извлечения кобальта и части никеля из железистых латеритов Новой Кaledонии [1, 35].

Силикатные ОНР (в большинстве случаев это разрушенные серпентиниты) содержат лишь сотые доли процента кобальта при содержании никеля от 0,6 до 2—3 %, железа 5—16 %, оксидов кремния 45—50 %, магния 4—10 %, кальция 1—2 % и кристаллизационной воды 15—22 %. Только на заводах Урала из них извлекают некоторое количество кобальта (см. гл. 6).

Связь кобальта с минералами железистой части латеритов исследована С.И. Соболем с сотрудниками [32, 34, 36]. Известно, что по физическим свойствам эти минералы делятся на немагнитные, или весьма слабомагнитные, и на ферромагнитные. К первой группе относятся гетит, гематит, лепидокропит, гидрогематит, ко второй — магнетит Fe_3O_4 и продукт его окисления маггемит ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Первые, как отмечено, содержат очень мало кобальта.

В отличие от первой группы железистых минералов, содержащих основную массу сорбированного никеля, магнетит и маггемит содержат не только заметные количества никеля, но и кобальта также в форме изоморфной составляющей, что ранее не было известно [37]. Маггемит и реликтовый магнетит обнаружены практически во всех исследованных железистых латеритах месторождений Кубы и России (табл. 2.11) [32, 36, 38].

2.11. Химический состав маггемитных фракций, выделенных из окисленных никелевых руд

Месторождения и тип руды	Содержание компонентов, %								
	SiO_2	$\text{Fe}_{\text{общ}}$	Mg	Ni	Co	Al	Cr	Fe^{2+}	Mn
Буруктальское, железистая	1,0	64,8	0,55	0,33	0,13	0,43	1,5	6,72	—
Буруктальское, магнезиальная	—	68,04	—	—	—	—	7,06	6,16	0,47
Кимперсайское, магнезиальная	—	69,7	—	0,36	0,09	—	—	9,52	—
Елизаветинская, смешанная	0,8	64,8	0,60	0,30	0,11	0,37	1,7	8,40	—
Шалапское, же- лезистая	—	70,28	—	0,56	—	—	0,38	1,4	0,27
Моя, латеритовая	—	68,4	—	1,3	0,2	—	0,4	3,08	0,7
То же	—	55,5	—	1,5	0,33	1,4	—	—	—
"	—	54,5	—	1,04	0,07	4,30	2,35	—	0,29

Согласно Шредеру и Бюттнеру [39], кристаллическая решетка магнетита стабилизируется присутствием молекул воды (в пределах до 0,5 %) и некоторых катионов: Mg^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} , а также одновалентных K^+ , Na^+ . Позднее [32] было показано, что важным членом этой группы является Co^{2+} , которым более богаты магнетиты Кубы. На основании этих уточнений было показано, например, что на месторождении Моа распределение кобальта и никеля по группам минералов железистых латеритов (см. табл. 2.9) значительно отличается от ранних представлений. Это позволило уточнить поведение кобальта при выщелачивании в различных режимах (см. том 2).

Значительное место в изучении окисленных никелевых руд (как части магнезиально-силикатных пород) должны занять поиски в них металлов платиновой группы (МПГ), обнаруженных в последнее время и в железомарганцевых конкрециях и корках. В конце XVIII — начале XIX вв. небольшие количества платины добывали из этих пород на Урале. Подробные исследования проблемы выполнены в наше время [28, 29]. Вопросы попутного с никелем и кобальтом извлечения МПГ при переработке различных типов ОНР рассмотрены С.И. Соболем [10], И.Н. Крупенко и В.Ф. Астафьевым [40].

Рудные тела на месторождениях всех типов выветривания не имеют четких геологических границ, последние определяются химическими анализами по-метровых проб разведочных буровых скважин. По этим сведениям и по принятым границам промышленных содержаний никеля и железа (бортовые содержания), определяемых технологией переработки руды и экономикой, определяют и размеры слоев вскрыши, и количество промышленной руды. Кобальт, поскольку его обычно считают попутным элементом, не определяет границы товарной руды. Подчеркнем, что в некоторых случаях это приводит к значительным потерям кобальта в отвалах и в недобытой руде.

2.3.2. Кобальт в магматических сульфидных медно-никелевых месторождениях

Общая характеристика месторождений*

Магматические сульфидные медно-никелевые месторождения, где в мире добывается около 65 % никеля, а в России попутно также и значительная доля кобальта, генетически связаны с интрузивами основных и ультраосновных пород. Они формируются и размещаются

* Рассмотрена по данным А.А. Глазковского, Г.И. Горбунова и Ф.А. Сысоева [37].

главным образом в пределах самих интрузивов и в примыкающих породах со стороны лежачего бока последних.

Рудообразование — первоначальное накопление и обосабление сульфидов — происходило при процессах внедрения, дифференциации и ликвации первоначально однородного никеленосного расплава на две жидкости: силикатную и сульфидную. Отделившийся сульфидный расплав благодаря большему удельному весу мог опускаться и концентрироваться в придонных частях магматических интрузивов. Кристаллизация сульфидной жидкости, однако, происходила уже после того, как материнские породы полностью закристаллизовались. В последующие — постмагматический и метаморфический — этапы происходило частичное переотложение и перераспределение рудного вещества в пределах ранее сформировавшихся месторождений. Формирование последних обусловлено тектонико-магматическими процессами в период завершения складчасти, вызвавшими образование многочисленных разломов и трещин. Подъем никеленосной магмы совершился по глубинным разломам, далеко проникавшим в мантию, которые в конечном итоге и определили геологическую позицию рудных районов и полей сульфидных медно-никелевых месторождений. Для них характерны большей частью пласто-, плито- и линзообразованные формы рудных тел, в равной мере вытянутые по простиранию и падению.

На магматическом этапе кобальт концентрируется вместе с никелем в генетической связи с ультраосновными и основными магмами. На постмагматическом этапе кобальт парагенетически связан с умеренноокислыми гранитоидами, из очагов которых он выносится гидротермальными растворами совместно с Fe^{2+} и Ni^{2+} в виде сульфидных, галоидных и мышьяковых комплексных соединений.

По диаграмме условно тройной системы Fe—Co—Ni (по Г.Крутову) [24], приведенной на рис. 2.7, схематически показаны основные типы парагенетических галогенных кобальтовых и кобальтсодержащих минералов, встречающихся в ряде типов руд.

В России медно-никелевые месторождения размещаются в четырех основных рудных провинциях (с запада на восток):

- 1) Кольский полуостров — месторождения Печенгского, Аллареченского, Мончегорского и Ловозерского районов;
- 2) Воронежский кристаллический массив — Нижне-Мамонское и Подколодновское месторождения;
- 3) Норильский район — месторождения Норильск-1, Норильск-2, Талнахское, Октябрьское и др.;
- 4) Северное Прибайкалье — Йона-Довыренское и Чайское месторождения.

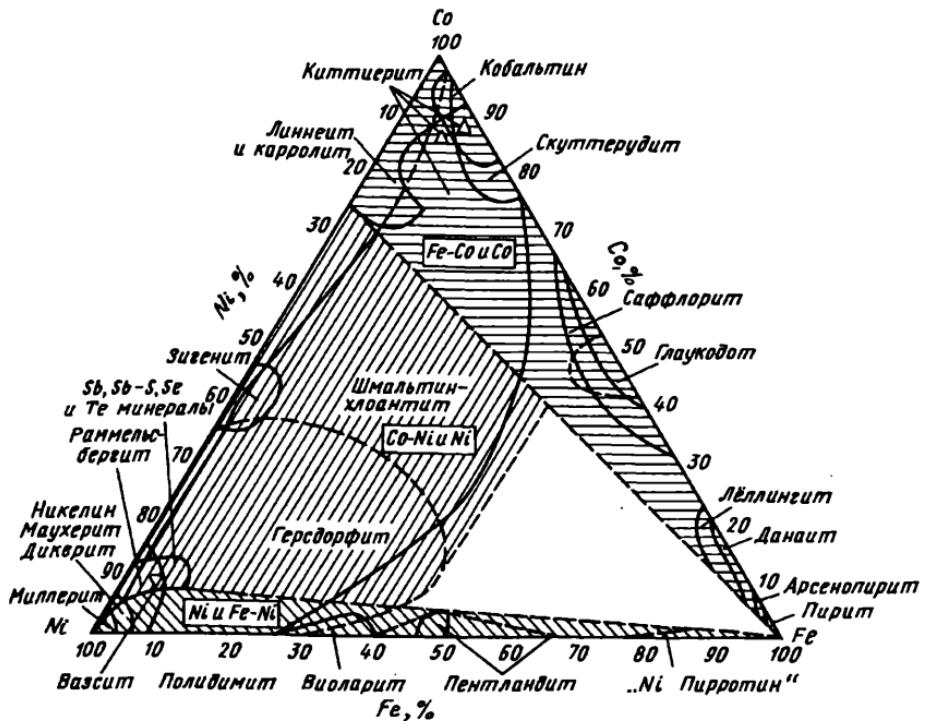


Рис. 2.7. Основные типы парагенетических гипогенных кобальтовых и кобальтсодержащих минералов

Бедные медно-никелевые месторождения известны в Карелии, республике Беларусь и на Урале.

В 1980-х годах геологоразведочные работы за рубежом по наземным месторождениям медно-никелевых руд, содержащих кобальт, не характеризовались большой активностью [41]. В ряде стран были проведены работы по изучению комплексности руд и уточнялось распределение кобальта в рудах и минералах ранее известных и вновь открытых месторождений.

За рубежом наиболее значительные месторождения руд рассматриваемой группы находятся в Канаде, Африке и Австралии.

В Канаде известно около сорока месторождений, сосредоточенных в двух основных провинциях: 1) районе Садбери (провинция Онтарио), с весьма крупными запасами меди, никеля, кобальта и драгоценных металлов; 2) пояссе Томпсон (провинция Сев. Манитоба). В США в последние годы обнаружены месторождения в шт. Невада и на Северо-Востоке страны (штат Мэн) [42], и в штате Монтана [43];

в Аргентине — в районе г. Сан-Луиш [44], в Африке в республике Бурунди разведку ведут на месторождении Бухинда, разведаны и частично эксплуатируются месторождения в двух районах: Бушвельде и в провинции Кафру. Новые важные открытия делают перспективным экваториальный пояс Африки — это месторождение в Танзании, к западу от озера Виктория (район Кагера) [45].

В Австралии сплошные и вкрапленные руды находятся в районе Камбалды и др. Многочисленные небольшие месторождения известны в Финляндии, Швеции и Норвегии, территориально примыкающие к районам аналогичных руд Кольского полуострова и Карелии, а также на Аляске и в Японии.

Характерной особенностью медно-никелевых месторождений всего мира является выдержаный минеральный состав руд. Главные рудообразующие минералы — пирротин, пентландит, халькопирит, магнетит. Кроме них в рудах часто встречаются пирит, кубанит, полидимит, никелин, миллерит, виоларит, минералы группы платины, изредка присутствуют хромит, арсениды никеля и кобальта, галенит, сфалерит, борнит, макинавит, графит, самородное золото.

Рассмотрим общие характеристики типов руд крупнейшего по запасам *Норильского района*. Руды норильских месторождений по В.Кравцову (рис. 2.8) характеризуются уникально разнообразной минерологией, отражающей многокомпонентный состав исходного рудного вещества и большие вариации геологических и физико-химических условий рудоотложения [24].

Минералогический состав норильских руд имеет сходство с рудами других медно-никелевых месторождений мира, но значительно отличается от них необычайно большим числом слагающих руды минеральных видов и широкими вариациями их химического состава [46]. В норильских рудах обнаружено свыше ста гипогенных минералов, из которых 26 являются новыми минеральными видами и разновидностями, а 15 впервые установлены в пределах России.

Вариации составов выражаются в весьма часто проявляющейся нестехиометрии минералов и сравнительно широких пределах атомных соотношений металлов и серы в них (табл. 2.12) [46]. Обращает внимание присутствие кобальта в большом числе сульфидных минералов и практически полное отсутствие собственных сульфидов этого металла. Помимо указанных в таблице, в Норильских рудах встречаются в весьма малых количествах также арсениды, сульфоарсениды и антимониды кобальта, никеля и железа (никелин, маухерит, герсдофит, брейгауптит).

Медные минералы и пирротины, как правило, не содержат кобальт, но вследствие тесного срастания с кобальтсодержащими железоникелевыми минералами при обогащении всех типов руд Нориль-

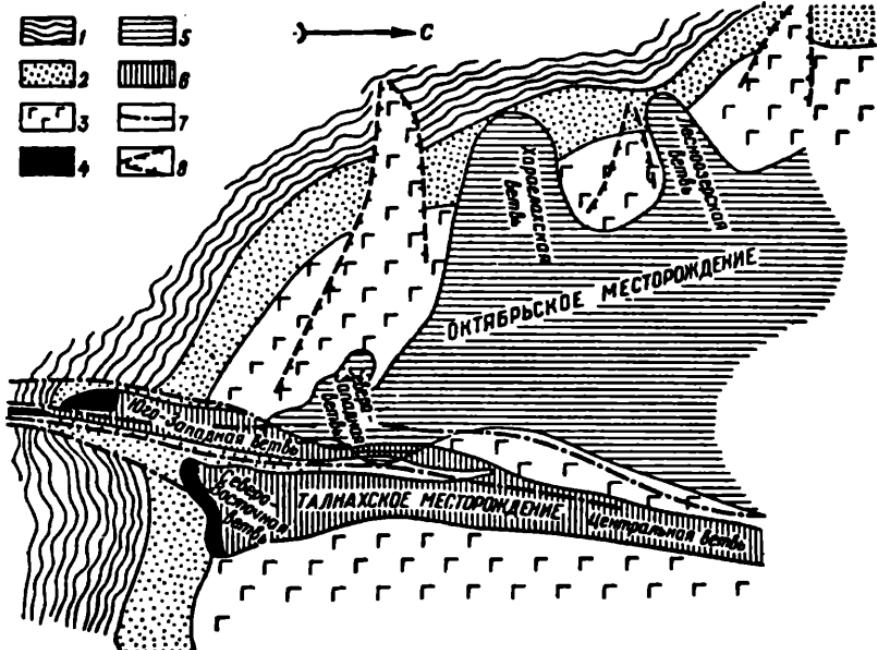


Рис. 2.8. Схема строения Талнахского рудного поля (Норильск):

1 — средне-нижнепалеозойские карбонатно-мергелистые отложения; 2 — терригенные осадки тунгусской серии ($C_3 - P$); 3 — вулканогенная толща нижнего триаса; 4 — выходы рудоносной интрузии под четвертичные отложения; 5 — площадь распространения ветвей "верхнего" рудного этажа; 6 — то же "нижнего" рудного этажа; 7 — тектонический шов Центрального грабена; 8 — трещинно-блоковые просадочные структуры

ска медные и пирротиновые концентраты содержат переменные количества кобальта и никеля.

Рассмотрим общие характеристики типов руд крупнейшего по запасам Норильского района. Отношения Ni:Cu:Co в рудах района: а) в сплошных интрузивах (30...20):(30...120):1; б) во вкрапленниках и интрузивах (27...15):(21...51):1; в) во вкрапленных и прожилково-вкрапленных в породах экзоконтакта (40...25):(40...500):1.

Общая геологическая структура района месторождений Талнахского и Октябрьского показана на рис. 2.8. О развитии рудных тел по вертикали говорит ведение горных работ на некоторых шахтах по глубине уже более 1500 м.

Отличительные характеристики типов руд следующие.

2.12. Кобальтсодержащие минералы норильских руд

Минерал	Формальная стехиометри- ческая формула	Химический состав, %					Атомарное соотношение $\sum Me:S_x$
		Ni	Co	Fe	Cu	S	
Пентландит	$NiFeS_2$	33,0	—	31,3	—	35,7	MeS_1
	фактически	28,5—46,6	0,4—2,1	20,5—38,1	0—0,5	31,5—33,8	$MeS_{0,854—0,898}$
Полидимит	$(Ni,Co)S$	41,0—53,9	15,3—9,9	0,9—3,0	0—0,01	40,6—42,8	$MeS_{1,024—1,266}$
Макинавит	$(Fe,Ni)S$	4,84—6,6	0,11—0,36	55,7—59,5	0,39—0,96	33,26—37,32	$MeS_{0,894—1,005}$
Миллерит	NiS	61,9—64,6	0,1—0,4	0,4—1,2	0,07—0,09	34,8—35,6	$MeS_{0,982—1}$
Виоларит	$(Fe,Ni...)_3S_4$	35,4—37,6	0,57—3,0	18,4—18,6	0,08—0,35	42,1—42,2	$MeS_{1,336—1,329}$
Годлевскит	$(Ni,Fe)_{1,14}S$	62,75—64,26	0,07—1,69	2,71—3,94	0,07—0,13	32,24—33,15	$MeS_{0,875}$
Пирит	FeS_2	0,08—10,8	0,09—9,1	36,5—46,5	0,08—0,43	52,2—53,6	$MeS_{1,894—2,023}$
Марказит	FeS_2	1,0	0,1	45,0	—	53,5	MeS_2

Вкрапленные руды — в основном в оливинах; более 70 % общих запасов руд Норильского района представлено этим типом. Основные минералы: пирротин, халькопирит, пентландит; второстепенные — троилит, кубанит, талнахит, пирит, магнетит. В направлении сверху вниз возрастает содержание цветных и платиновых металлов. С глубиной растет концентрация рудных минералов и, наконец, вкрапленные руды сменяются сплошными. Во вкрапленных рудах среднее соотношение цветных металлов $\text{Ni}:\text{Cu}:\text{Co} = 45:25:1$.

Сплошные сульфидные руды составляют более 18 % запасов. Основные минералы: пирротины, халькопирит, кубанит, талнахит, моихукит связаны между собой постепенными переходами, которые вообще характерны и для других руд района.

На Талнахском месторождении сплошные руды имеют форму полос и неправильных линз, на Октябрьском — преимущественно неправильную и овальную, осложненную наличием безрудных участков внутри рудных тел. Мощность рудных тел обычно колеблется в пределах 2–10 м, в раздувах достигает 40 и более метров.

В сплошных рудах Талнахского месторождения соотношение $\text{Ni}:\text{Cu}:\text{Co}$ составляет около 49:33:1, а Октябрьского — 46:24:1.

Месторождения Северного Прибайкалья. Никеленосные базит-гипербазитовые интрузивы располагаются в виде пояса в пределах Бодайбинского прогиба и представлены двумя типами оруденения: вкрапленниками и жильными рудами.

Минеральный состав их обычный — пирротин, пентландит, халькопирит, магнетит. Встречаются в качестве второстепенных пирит, ильменит, титаномагнетит, хромит, валлерийит, сфалерит.

В рудах обоих типов отмечено повышенное содержание кобальта, необычное для сульфидных руд: соотношение $\text{Ni}:\text{Co} \approx (11\dots18):1$, $\text{Ni}:\text{Cu} \approx (1,5\dots3):1$.

Месторождения Кольского полуострова. Печенгский район — в среднем соотношение $\text{Ni}:\text{Cu}:\text{Co}$ составляет 40:25:1, но заметно варьируется по типам руд: сплошные сульфиды (50…55):(20…23):1; брекчииевидные — 56:22:1; вкрапленные в серпентинитах (35…25):(17…14):1; прожилково-вкрапленные в сланцах 47:48:1. Аллареченский район — в основном вкрапленники в перidotитах (около 80 % запасов); отношения $\text{Ni}:\text{Co} \approx (50…80):1$, $\text{Ni}:\text{Cu}$ от 2,3:1 до 3,3:1, вкрапленность тонкая — от 0,01 до 1–3 мм.

Мончегорский район — сплошные руды в основном выработаны, они содержали никеля 1,5–6,5 %, меди 0,5–22,0 %, кобальта 0,2–0,35 %. Имеются значительные запасы бедных вкрапленных руд.

Присутствие сульфидных никелевых руд в центральной части Средне-Русской равнины известно давно [37], но, по предварительным данным, эти бедные вкрапленники промышленного интереса не

представляли. Новые открытия в этом районе привели к оконтуриванию Еланьского месторождения (1977 г.) густовкрапленных руд, объединенных в зону мощностью до 300 м, протяженностью 1 км, прослеженную по падению на глубину 1,2 км.

Как и в норильских рудах, здесь отмечается большое разнообразие минеральных форм сульфидов никеля, присутствие большого числа металлов-спутников [47].

Основной отличительной чертой еланьских руд по сравнению с рудами рассмотренных выше месторождений является высокое отношение никеля к меди (~10:1); содержание кобальта в рудах тесно коррелирует с содержанием никеля Ni:Co \approx (30..40):1. Около 90 % кобальта содержится в рудных минералах, 10 % — в силикатах. Основным концентрироватом кобальта является пентландит — 65–75 % всей массы кобальта, 12–17 % кобальта находится в форме сульфоарсенидов, 3–4 % в виоларите и 1–2 % в пирите и марказите.

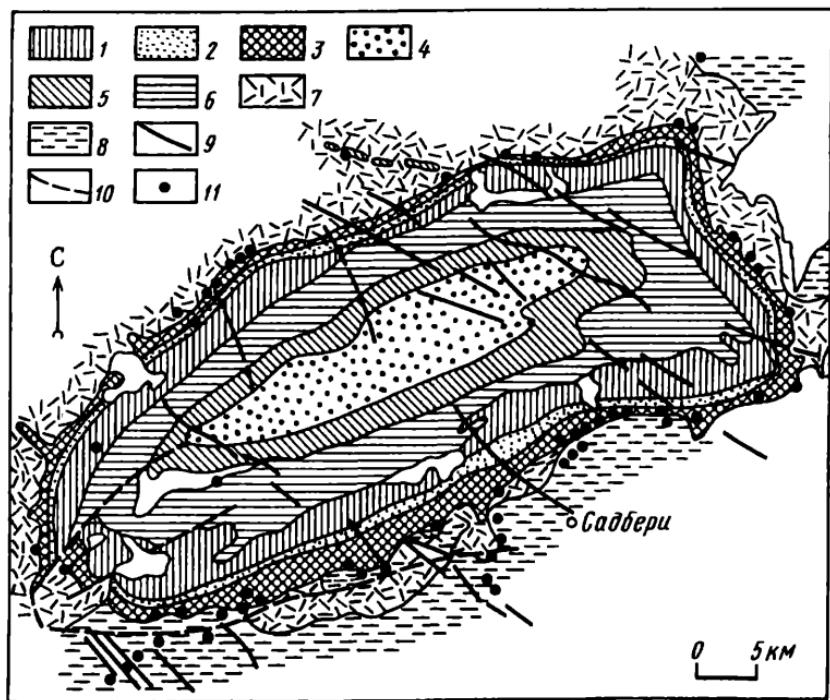


Рис. 2.9. Схематическая геологическая карта Садбери, Канада:

1 — микропегматиты; 2 — кварцевые габбро; 3 — нориты кварцевые диориты; 4 — чилисфордские песчаники; 5 — породы формации Онватин; 6 — породы формации Онапинг; 7 — граниты и архейские гнейсы; 8 — породы гуронской серии; 9 — дайки оливиновых диабазов; 10 — разломы; 11 — сульфидные медно-никелевые месторождения

Другой особенностью еланьских руд является повышенное содержание мышьяка — в среднем 0,035 % по массе. Это на два порядка выше, чем в рудах Северного пояса России; мышьяк связан в основном с никелем в форме Ni_3As_2 , а также с сульфоарсенидами и другими минералами. Присутствие такого количества мышьяка исключает возможность совместной с северными рудами переработки еланьских руд и концентратов на действующих предприятиях России.

В эксплуатирующихся медно-никелевых месторождениях Канады соотношения $\text{Co:Ni} \approx 1:(30\dots 40)$. Структура крупнейшего канадского медно-никелевого месторождения Садбери, по Ф.Гранту и др. показана на рис. 2.9 [24].

Месторождение в штате Мэн (США), запасы которого оценены в 4 млн.т, содержит (при бортовом содержании никеля 0,8 %) 1,40 % Ni, 0,64 % Cu и 0,12 % Co (отношение $\text{Ni:Cu:Co} = 11,7:5,3:1$). Предполагается уже в 1995—96 гг. добывать из него 350 т металлического кобальта [42].

Во вновь разведываемом месторождении в Танзании в Кагера запасы руды оценены в 40,5 млн.т с содержанием 1,05 % Ni, 0,29 % Cu и 0,2 % Co, соотношение 5,3:1,45:1 необычно высокое в пользу кобальта [45].

2.3.3. Кобальт в стратиморфных медных месторождениях [48, 49]

Уникальные по строению и запасам кобальта месторождения в песчаниках и сланцах находятся в Африке в пределах Бушвельдского магматического комплекса, обычно называемого "Медным поясом", длиной около 500 км, расположенного на территории Замбии, Заира и Уганды, являющихся главными поставщиками кобальта и крупными поставщиками меди на мировой рынок. По В.И. Смирнову, месторождение образовалось в результате внедрения магмы в толщу кварцитов и эфузивов. Внедрение происходило в момент максимального накопления осадков на указанной территории и прогибания обширной платформы в результате тектонической деятельности. На рис. 2.10 и 2.11 показаны схематические геологические разрезы "Медного пояса" и "Большого каньона" реки Кафуз, дающие представление о масштабе и размере нарушений отложений осадочных пород на глубину более 1800 м [45]. Эта река образовала каньон через весь "Медный пояс", чем сильно облегчила процессы физического выветривания сульфидных руд, но и вызвала потери больших количеств кобальта и меди. Рудные тела пластового типа залегают в виде складок с падением в ряде случаев на большую глубину. Мощность пластов — от 3 до 20 м, обычно 8—12 м. Встречаются

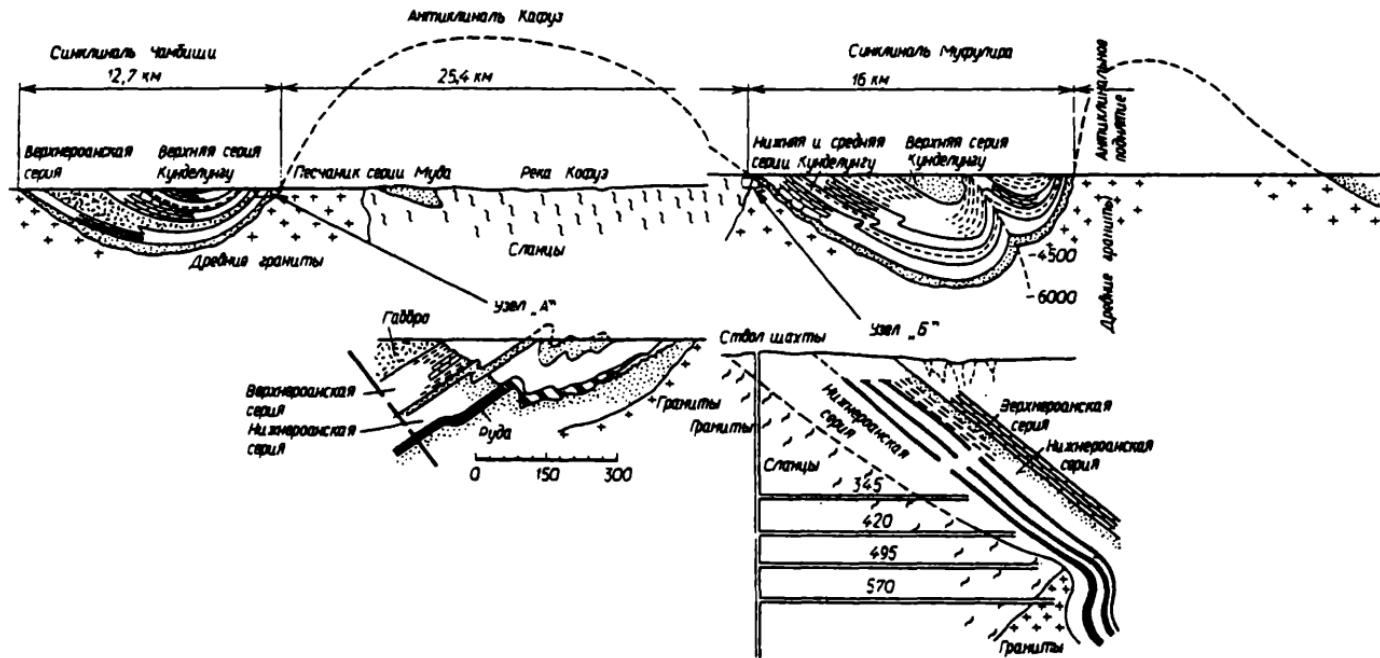


Рис. 2.10. Геологический разрез "Медного пояса" Африки

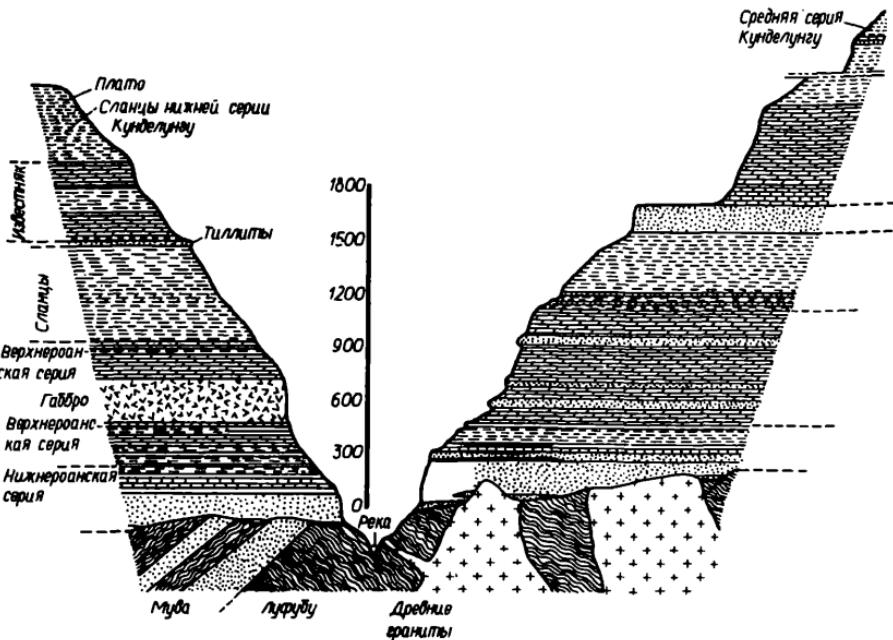


Рис. 2.11. Геологический разрез "Большого каньона" реки Кафуз, республика Замбия

одиночные пласти, но чаще они залегают совместно пачками, чередуясь с пустыми породами.

Рудные минералы — борнит, халькопирит, халкозин и др. В верхних зонах много окисленных форм — малахит, халькозин, хризоколла, куприт и др.

Дальнейшие перспективы прироста запасов руды в "Медном пояс" в основном возможны при условии проведения разведки на глубину и снижения кондиций на бортовое содержание. Об их возможностях говорят геолого-разведочные работы, выполненные в ряде мест уже на глубину более 3100 м.

Проблемы добычи с этих глубин пока не обсуждаются, поскольку геотермальный коэффициент в районе "Медного пояса" высок — в среднем равен 55 м на 1 °C. В настоящее время горные работы ведутся на некоторых рудниках на глубине около 1,5 км, что требует специальных дорогостоящих мероприятий по организации притока свежего воздуха в выработки.

Не все рудные зоны "Медного пояса" содержат промышленные запасы кобальта, многие эксплуатируются только для добычи меди. Если среднее содержание кобальта в медных рудах около 0,10—

0,18 %, то на территории Замбии оно в отдельных рудных телах достигает 0,21 %, а в Заире до 0,35 % и выше.

Вследствие переотложения кобальта и меди в процессах выветривания некоторые окисленные медно-кобальтовые руды, например, в Колвези (Заир) весьма богаты. Так, рядовая медная руда содержит 5–6 % Cu и 0,2–0,3 % Co, а окисленная руда не более 3,5 % Cu и не менее 1,6 % Co, а в сумме обычно 4–4,5 %. Сульфидно-окисленные руды содержат 4–6 % Cu и 0,2–0,3 % Co.

Основным кобальтсодержащим минералом в первичных рудах этих месторождений, эксплуатируемых в Замбии и отчасти в Уганде, является пирит и в небольшом количестве линнеит (Co_3S_4) и карроллит (Co_2CuS_4). Среднее содержание кобальта в рудах Замбии от 0,14 до 0,17 %, при содержании меди 2,4–5,1 %. Для месторождений Заира (провинция Шаба) вместе с кобальтсодержащими пиритами обнаружены кобальтовые и никелевые сульфиды серий каттиерит $[(\text{Co},\text{Ni})\text{S}_2]$ — вазэйт (NiS_2) и линнеит (Co_3S_4) — карроллит (Co_2CuS_4) — зигенит $[(\text{Co},\text{Ni})_3\text{S}_4]$. Заирские руды богаче кобальтом.

В зонах выветривания и накопления кобальта образовались сложные гидроксиды кобальта, иногда с примесью меди переменного состава, названия некоторых из них связаны с местами находок. Такими являются гетерогенит (CoOOH) — гидроксид кобальта, трансваалит, стеннерит, любумбашит, содержащий до 60 % Co; медьсодержащая разновидность гетерогенита состава $[(\text{Co},\text{Cu})(\text{O},\text{OH})\text{OH}]$, содержащая до 55 % Co.

Исключительно благоприятные условия длительного континентального выветривания сульфидных медно-кобальтовых руд провинции Шаба привели к образованию мощной зоны окисления, разработка которой с 1926 г. дает главную часть мирового производства кобальта.

2.3.4. Гидротермальные месторождения кобальта (по Г.А. Крутову [37])

Обшим для гидротермальных месторождений является тесная связь кобальта с мышьяком, а также никелем и железом (см. рис. 2.7). В зависимости от условий минералообразования количественные соотношения Co:Ni в отдельных месторождениях сильно меняются; существенно меняются при этом и сопровождающие элементы.

По составу выделяют следующие группы месторождений: 1) более простые мышьяково-кобальтовые с преобладанием кобальта над никелем, порядка (50...10):1; 2) сложные арсенидные никель-кобальтовые с одновременным присутствием серебра, висмута и урана;

иногда в этой группе имеет место повышенное содержание серебра и висмута, иногда меди; отношения Co:Ni в этой группе сильно колеблются — от 10:1 до 1:10 и далее до 1:50, но чаще приближаются к 1:1.

По геологической обстановке в ряде случаев отчетливо наблюдается приуроченность месторождений обеих групп к глубинным разломам и сопряженным с ними нарушениями, связанным с появлением основных и ультраосновных интрузий; часть месторождений образует особую группу, располагаясь непосредственно среди ультраосновных пород.

Мышьяково-cobальтовая группа. Месторождения этой группы встречаются редко, и только некоторые из них обладают существенными запасами металла — не разрабатываемые в настоящее время Северный кобальтовый рудник Дашкесанского месторождения в Республике Азербайджан и месторождения Сеймчанского района Магаданской области.

В первом содержание кобальта меняется от минимального близ поверхности до более значительного на глубине (в 4–5 раз). Соотношение в них Co:Ni около 50:1, кобальт представлен в основном минералами кобальтин CoAsS (29–34 % Co), глаукодот $(\text{Co}_{0.7-0.9}\text{Fe}_{0.3-0.1})\text{AsS}$ (15–20 % Co), кобальтсодержащий арсенопирит $(\text{Fe}, \text{Co})\text{AsS}_2$. Кобальт во второй группе месторождений представлен теми же минералами, но в ней имеется также ряд минералов висмута (сульфиды, селениды, теллуриды).

Значительные по запасам кобальта месторождения этой группы: район Блекбирд в штате Айдахо (США), Маунткобальт в провинции Квинсленд (Зап. Австралия), некоторые район Трансваала (ЮАР) и Чили.

Мышьяково-никель-кобальтовые месторождения (по Шишкину [27]). Это наиболее распространенная, по сравнению с предыдущей, группа месторождений и более разнообразная по минералогическому и химическому составу.

В России наиболее крупным представителем ее было почти выработанное Ховуаксинское месторождение в Туве, руды которого помимо никеля содержали медь; примерное соотношение в рудах Co:Ni:Cu равно 1:1:0,5. Гидротермальный источник расположен на глубине около 3 км от современной поверхности; гидротермы поднимались по трещинам к поверхности и при температурах 200–400 °C происходило заполнение их с образованием жильных никель-кобальтово-арсенидных месторождений. Отношение содержания мышьяка в рудообразующем растворе к элементам триады (Fe—Co—Ni) обусловило образование моно-, ди- и триарсенидов. В Ховуаксинском месторождении последовательность кристаллизации арсенидов из рудных

растворов поэтому такова, что вначале образовались богатый никелем и бедный мышьяком моноарсенид никеля (никелин NiAs), затем более богатые кобальтом и мышьяком диарсенид кобальта и железа [саффлорит $(Co,Fe)As$] и, наконец, триарсенид кобальта [кобальтовый скуттерудит $(Co,Fe)As_{3-x}$]. Минералы последней группы ранних генераций обогащены никелем и кобальтом более поздних генераций, даже до богатого кобальтового скуттерудита. Минералы структуры скуттерудита, содержащего переменные количества никеля, железа и кобальта, известны под названием шмальтин-хлоантиты; они содержат 7–24 % Co. В арсенидах рассматриваемых групп часть мышьяка замещается серой, так что в большинстве случаев в природе встречаются сульфоарсениды кобальта и никеля. Такими минералами являются, например, никелистый кобальтин $(Co,Ni)AsS$, глаукодот $(Co_{0,3\dots 0,7}Fe_{0,7\dots 0,3})AsS$ и др.

Минералы группы скуттерудита, т.е. более богатые мышьяком, значительно легче подвержены окислению, чем кобальтин, никелин, саффлорит. Вопросы окисления мышьяковистых минералов в месторождениях рассмотрены Н.Шишкиным [27].

Из зарубежных месторождений отметим Буй Аззер в Марокко [4, 50] и Кобальт в Канаде [4]. Первое расположено в Южной части гор Атласа на контакте серпентинит-диоритов, пустая порода в основном карбонаты. Основными кобальтовыми минералами являются смальтиит $(CoAs_2)$, скуттерудит и саффлорит, никелевыми — никелин (NiAs), кобальтин и др.

Состав богатых руд (%): 12,8 Co; 4,0 Ni; 5,5 Fe; 73,0 As; 1,9 S; рядовые руды в 3–4 раза беднее цветными металлами; они содержат от 5 до 20 г/т золота, менее 50 г/т серебра и 2 г/т платины, связанных преимущественно с минералами группы смальтиит-скуттерудита.

Канадские арсенидные и сульфоарсенидные кобальтсодержащие месторождения сгруппированы в районе Большого Медвежьего озера. Крупнейшее из них Кобальт (провинция Онтарио, к северу от г. Торонто). Характерной особенностью его руды является высокое содержание самородных серебра и висмута, а также оксидов урана и аргентита (Ag_2S); кобальт и никель представлены обширной группой арсенидов этих металлов. Состав богатой руды, явившейся в свое время стимулом к ее переработке (см. гл. 1) (%): 7,0 Ag; 7,9 Co; 4,3 Ni; 5,0 Fe; 0,1 Cu; 30,2 As; 1,79 S; пустая порода состоит из 4,2 SiO₂; 15,0 CaO и 2,7 MgO.

В Европе известны небольшие запасы руды рассматриваемого типа в Швейцарии, Германии (Саксония, Рудные горы) и в Чехии; отдельные рудники действуют до настоящего времени, поставляя сырье заводу в г. Ауэ (ФРГ).

К классу гидротермальных относятся многие цинковые и цинково-свинцовые месторождения. Они, как правило, содержат незначительные изоморфные примеси кобальта в сфалерите (ZnS), который попутно извлекался при очистке растворов сульфата цинка перед электролизом. Промышленного значения, как кобальтовые, эти месторождения не имеют.

2.3.5. Скарновые сульфидно-магнетитовые и колчеданные кобальтсодержащие руды

Месторождения первой группы широко распространены в России и Казахстане. В настоящее время они являются главным сырьевым источником черной металлургии, а в перспективе также и важным сырьевым источником для получения кобальта. Наиболее крупными месторождениями этого типа являются Соколовско-Сарбайское в северо-западном Казахстане [51], Высокогорское на Среднем Урале, Магнитогорское и Теченское на Ю.Урале, а также обширные Южно-Якутские месторождения, ограниченные с юга Байкало-Амурской железнодорожной магистралью.

Глубина формирования кобальтсодержащих магнетитовых руд от 1 до 4 км. Температура сульфидного оруднения, завершающего рудные процессы магнетитовой стадии, составляет примерно 250–500 °С. В процессе взаимодействия магнетита и сульфидов, а основную массу последних составляет пирит, происходило перераспределение между ними кобальта и некоторых других сопутствующих элементов, среди которых цинк, медь, кадмий, никель, титан, ванадий, свинец.

Значительная часть кобальта высвобождалась при перекристаллизации магнетита. Поэтому как в массивных, так и во вкрашенных магнетитовых рудах содержание кобальта в пирите увеличивается в направлении от тонкозернистых к крупнозернистым, т.е. более перекристаллизованным рудам; этот процесс более заметен в пирите из массивных руд, чем из вкрашенных. Содержание кобальта и никеля в пиритах закономерно убывает в направлении от области выхода гидротермальных растворов к периферии.

Поэтому содержание кобальта в магнетитах зависит не только от наложения сульфидной минерализации на магнетитовое оруднение, но и от пространственного фактора.

В магнетите содержание кобальта обычно не превышает нескольких тысячных долей процента, хотя в отдельных случаях, например в месторождении Корнуэлл в штате Пенсильвания (США), достигает 0,04–0,06 %; пириты из этого месторождения содержат около 1,4 % кобальта, но во многих случаях пириты магнетитовых месторождений

бывают на порядок беднее (Соколовско-Сарбайское в Казахстане и др.), хотя в месторождениях Среднего Урала (Пышма) содержание кобальта более высокое, в среднем 0,5–0,7 %, а в пиритах Южно-Якутского месторождения местами встречаются зоны с 1–2 %, иногда 3 % Со. При формировании богатых кобальтом пиритов часть кобальта выделяется в самостоятельные минералы, обычно в форме сульфоарсенида или арсенида кобальта. Около одной пятой балансовых запасов кобальта в России сосредоточено в месторождениях рассматриваемого типа.

Содержание серы в сульфидно-магнетитовых рудах колеблется в широких пределах — от долей процента до десяти. Сера вредна в сырье черной металлургии, в связи с чем руды с повышенной сернистостью подвергаются тонкому измельчению и магнитной сепарации. Хвосты последней содержат основную массу пирита и других сульфидов и являются, собственно, исходным материалом для дальнейшего концентрирования кобальта путем флотации.

Интересно отметить, что присутствующие в пиритных концентратах из магнетитовых месторождений, наряду с кобальтом, никель, цинк, свинец, кадмий, медь в основной массе не входят в пирит в форме изоморфных примесей, а образуют самостоятельные сульфидные минералы [52]. Содержание никеля в пиритных материалах (концентраты) обычно ниже, чем кобальта, а других тяжелых цветных металлов может быть значительно больше.

Колчеданные месторождения обычно содержат значительное количество меди и разрабатываются в основном ради ее извлечения. Отходами обогащения являются пириты, содержащие кобальт от тысячных долей процента до 2,5–3 %, в промышленных рудах 0,3–1 %. Месторождения привязаны к метаморфизованным основным и ультраосновным породам. Месторождениями второго типа являются Пышминско-Ключевское на Среднем Урале и в районе Оутокумпу в Финляндии. В составе руд этих месторождений, помимо кобальтсодержащего пирита, находящегося в ассоциации с пирротином, присутствуют халькопирит, кубанит, магнетит, в небольших количествах встречаются также линнеит, миллерит и пентландит. Фирма "Оутокумпу" обогащает медные руды из рудников Керетта, содержащих 0,23 % Со, 2,7 % Cu и 0,8 % Zn, и Виону, содержащих их соответственно 0,12; 1,9 и 1,1 % [53].

Богатые кобальтом пиритные полиметаллические месторождения встречаются редко. В качестве примера можно указать на месторождение Боудвин-Майн в Бирме, пириты которого содержат в среднем 0,07–0,15 % Со и 0,20–0,30 % Ni, причем содержание обоих компонентов значительно растет с глубиной, достигая 1 % Со и 2 % Ni. Перераспределение кобальта из магнетита в пирит считается дока-

занным, однако часть кобальта, по-видимому, привносилась дополнительно гидротермальными растворами из глубин и после образования магнетита, что явилось причиной образования особо богатых кобальтом руд.

2.3.6. Статистика запасов кобальта в рудах наземных месторождений

В табл. 2.13 приведены данные по зарубежным странам [21]. Общие запасы кобальта на Кубе ориентировочно определены нами, исходя из сравнительных оценок Горного Бюро США, приведенных в гл. 2.1.

2.13. Запасы кобальта в наземных месторождениях зарубежных стран на начало 1987 г.

Часть света и страна	Общие запасы		В т.ч. подтвержденные	
	тыс.т	среднее содержание, %	тыс.т	среднее содержание, %
Европа:	110	—	96	—
Греция	90	0,04	80	0,04
Финляндия	20	0,02—0,20	15	0,05
Азия:	1366	—	886	—
Индия	10	0,01	3	0,01
Индонезия	850	0,08—0,16	530	0,11
Филиппины	500	0,03—0,12	350	0,11
Япония	6	Сведений нет	3	Сведений нет
Африка:	2779	—	2376	—
Ботсвана	54	0,01—0,13	44	0,06
Заир	1960	0,25—2	1890	0,31
Замбия	455	0,08—0,59	320	0,16
Зимбабве	23	До 0,2	13	Сведений нет
Мадагаскар	150	0,15—0,28	30	0,2
Марокко	15	1,2	4	1,2
Танзания	40	0,07—0,15	15	0,1
Уганда	12	0,18	10	0,18
ЮАР	70	0,01—0,05	50	0,02
Америка:	1884	—	338	—
Куба	1400	—	Сведений нет	0,04
Бразилия	2	0,04	2	0,04
Гватемала	45	0,13	30	0,13

Часть света и страна	Общие запасы		В т.ч. подтвержденные	
	тыс.т	среднее содержание, %	тыс.т	среднее содержание, %
Доминиканская республика	60	Сведений нет	40	Сведений нет
Канада	255	0,03—0,11	200	0,07
Колумбия	35	0,05	20	0,05
США	87	0,01—0,76	46	0,05
Австралия и Океания:	1216	—	1032	—
Австралия	165	0,05—0,12	40	0,07
Новая Кaledония	900	0,05—0,1	850	0,07
Папуа-Новая Гвинея	151	0,06—0,16	142	0,11
Всего	7345	—	4727	

* С нашей корректировкой.

Выявленные ресурсы кобальта в развитых капиталистических и развивающихся странах, по данным института ВНИИзарубежгеологии [41], на начало 1987 г. оценивались приблизительно в 16 млн.т, в том числе общие запасы более 5,9 млн.т (не учтена Куба), условно рентабельные ресурсы около 10 млн.т. В оценку выявленных ресурсов не включены ресурсы кобальта в хвостах обогащения медных руд Заира и Уганды (100 млн.т с содержанием в них более 1 млн.т кобальта), а также ресурсы конкреций — 25—40 млн.т. Со и корок — более 40 млн.т Со.

В выявленных ресурсах, по расчетам [41], количество кобальта в латеритовых месторождениях достигает 48 %, стратиформных медно-кобальтовых 29 %, сульфидных медно-никелевых 12 %, кобальтмышьяковых и полиметаллических 6 %, железорудных 5 %.

Перспективы расширения выявленных наземных ресурсов кобальта связаны по этим данным с изучением распределения кобальта в месторождениях железных (сульфидно-магнетитовых) руд, медистых песчаников, колчеданных, колчеданно-полиметаллических и золоторудных, где он присутствует в небольших количествах и может извлекаться только как попутный компонент.

Конкремции и корки рассматриваются США как важный источник стратегических ресурсов ряда полезных ископаемых, а не только кобальта. Для одиннадцати территорий, входящих в юрисдикцию

США, общей площадью 466 тыс.км² оценены прогнозные ресурсы (млн.т): 39 кобальта; 19,9 никеля; 1062,9 марганца; 2300 т платины [54, 55].

2.3.7. Выводы

1. Изучение природного кобальтсодержащего сырья выявляет его разнообразие по химико-минералогическим формам нахождения в нем кобальта — это оксиды и гидроксиды различных степеней окисления кобальта и сопутствующих элементов, сульфиды, арсениды, сульфоарсениды, в которых кобальт чаще всего присутствует в небольших долях от других цветных металлов, железа, марганца; этим ведущим элементам сопутствуют многие редкие и рассеянные элементы, а также золото, серебро и металлы группы платины.

2. Взаимосвязь кобальта в рудах с сопутствующими элементами, особенно с никелем, обычно не дает возможности селективного выделения кобальтсодержащих минералов с целью начального концентрирования кобальта.

3. Основные запасы кобальта сосредоточены в месторождениях Мирового океана (конкремциях, корках), важной особенностью которых является возобновляемость, в отличие от наземных месторождений.

4. Большое число ценных сопутствующих компонентов и разнообразие их физико-химических свойств делают необходимыми использование разнообразной современной техники и технологии для достижения высоких показателей извлечения кобальта и спутников в экономически целесообразных в конкретных историко-географических и экологически приемлемых условиях.

ГЛАВА 3

Поведение кобальта при обогащении руд и промпродуктов металлургического производства

В этой главе приведены краткие сведения об извлечении кобальта при механическом обогащении различного сырья по данным практики обогатительных фабрик и результатам исследовательских работ без рассмотрения деталей технологий обогащения.

3.1. ОБОГАЩЕНИЕ БОГАТЫХ КОБАЛЬТОМ КОНКРЕЦИЙ И КОРОК МИРОВОГО ОКЕАНА

Две причины лежат в основе применения методов механического обогащения сырья из Мирового океана: 1) все созданные до настоящего времени механизмы для добычи конкреций и корок, лежащих на дне слоем всего в несколько сантиметров, захватывали вместе с ними подслой — пустую породу, в несколько раз превышающую по массе рудную часть; 2) длительный период формирования конкреций и корок, исчисляемый многими миллионами лет, обусловил протекание в большей или меньшей степени процессов кристаллизации первичных материалов с образованием минералов, часть из которых содержала кобальта и других цветных и платиновых металлов заметно больше среднего по добываемой массе.

Первая причина, независимо от второй, обусловила необходимость оборудования судов—добытчиков конкреций и корок промывающими устройствами, отделяющими руду от пустой породы в момент поступления поднятой из глубины океана массы на борт судна и промывки руды морской водой с удалением пустой породы за борт.

Выбор методов механического обогащения к собственно рудной части материалов определяется, в общем, обычными для этого технологическими и экономическими предпосылками.

Изучаются следующие методы: гравитационное разделение, магнитная сепарация высущенного и измельченного материала и флотационное обогащение.

Первый метод является неперспективным.

Магнитная сепарация в полях высокой интенсивности в отдельных случаях оказалась эффективной, так как позволяет отделить основную массу марганца и цветных металлов от фосфатов.

Так, по данным Горного Бюро США [22], сухая, измельченная до -150 мкм марганцевая корка, содержащая (%): $6,6$ Mn; $0,237$ Co; $0,126$ Ni; $0,028$ Cu и $4,07$ P_2O_5 , — после пяти циклов сепарации с перечистками дала концентрат с показателями извлечения, приведенными в табл. 3.1.

Из соотношений суммы цветных металлов к марганцу в руде $5,9\%$ и в концентрате $5,8\%$ видна невозможность разделения этих компонентов, все они отделяются лишь от пустой породы.

Флотационное обогащение той же пробы после соответствующего подбора реагентов дало более высокие показатели разделения. Лучшими реагентами оказались дизельное топливо, олеиновая кислота и ряд реагентов, зашифрованных фабричными марками (табл. 3.2).

**3.1. Показатели извлечения концентратов
после пяти циклов сепарации с перечистками**

Компонент	Содержание компонента, β , %	Извлечение ϵ , %
Марганец	15,6	82,8
Кобальт	0,6	88,3
Никель	0,26	72,1
Медь	0,05	62,5
P_2O_5	1,57	13,5

3.2. Показатели извлечения после флотационного обогащения

Компонент	β , %	ϵ , %
Марганец	15,0	92,4
Кобальт	0,58	93,4
Никель	0,32	89,0

Большинство исследований по технологии переработки конкреций и корок выполнены на материалах, полученных после отделения основной массы пустой породы придонного слоя. Как показало применение методов предварительного механического обогащения собственно конкреций и корок, они позволяют в значительной мере освободить извлекаемые компоненты от основной массы фосфора, кремния и др., отделение которых в ходе дальнейшей переработки концентратов, помимо других причин, ведет к более или менее значительным потерям кобальта.

3.2. ОБОГАЩЕНИЕ ОКИСЛЕННЫХ НИКЕЛЕВЫХ РУД

Химико-минералогический состав окисленных никелевых руд (ОНР) не позволяет сколько-нибудь эффективно применять методы механического обогащения для концентрирования кобальта, хотя попыток в этом направлении было немало [35, 56]. Поэтому отделение руды от пустой породы, как видно из п. 2.3.1, осуществляется на стадиях детальной геологической разведки, когда по данным химических анализов по-метровых буровых проб определяются границы заданного бортового содержания никеля, отмечаемые последующим заполнением разведочных буровых скважин известью до определенного уровня. Эта граница хорошо видна при проведении вскрышных работ с помощью экскаваторов и бульдозеров. Граница экономически выгодной породы вскрыши (см. табл. 2.8), определенной по содержанию никеля, часто не совпадает с уровнем вертикального распределения

ния кобальта в рудной толще, отчего (на примере месторождения Моя, Куба) значительные количества кобальта теряются в отвалах. Добыываемые на этом месторождении железистые латериты имеют среднее отношение $\text{Co:Ni} \approx 1:10$. Для отделения от включений невыщелоченных и механически захваченных при добыче магнезиальных силикатов руду промывают в логушерах и многократно промывают на виброгрохотах; тонкий материал ($-0,5$ мм) направляется в густители, крупный — на временное складирование. Сгущенная железистая руда направляется на сернокислотное выщелачивание в автоклавах.

Магнезиально-силикатные ОНР содержат мало кобальта, и границы добычи также определяются только содержанием никеля. Смешанные железосиликатные руды перерабатывают по комбинированным (метод Карона) или пиromеталлургическим схемам.

3.3. ИЗВЛЕЧЕНИЕ КОБАЛЬТА ПРИ ОБОГАЩЕНИИ МАГМАТИЧЕСКИХ СУЛЬФИДНЫХ МЕДНО-НИКЕЛЕВЫХ РУД

Типы руд данной группы, условия их формирования и весьма тонкое взаимное прорастание образующихся минералов, рассмотренные в п. 2.3.2 — это массивные сплошные сульфиды и вкрапленные руды. Поскольку доля кобальта относительно никеля и железа в этих рудах невелика и кобальт собственных минералов, как правило, не образует, он распределяется между главными, по массе, минералами; в рудах Норильска, например, это распределение примерно таково: около 90 % кобальта изоморфно замещает никель и железо в пентландите, до 10 % входит в кристаллическую решетку пирротинов и около 1 % в халькопирите, в последнем он также изоморфно замещает железо.

По полной схеме обогащение сплошных сульфидных руд Норильска начинают с разделения в тяжелых суспензиях для отделения магнезиальных силикатов. Тяжелую фракцию флотируют по прямой селективной схеме с получением медного, богатого и бедного никелевых, пирротинового концентратов и хвостов; частично богатую руду направляют в плавку без обогащения. Усредненное содержание и извлечение металлов по продуктам флотации руд этой группы приведено в табл. 3.3 [57, 58].

Легкую фракцию, как и вкрапленные руды, подвергают коллективно-селективной флотации.

Во вкрапленных рудах доля пентландита составляет 13—14 %, пирротина 20—25 %. При этом переход кобальта в сульфидную часть руды и концентрат не превышает 50 %, остальной кобальт присут-

3.3. Состав продуктов флотации медно-никелевой богатой руды и распределение металлов, %

Продукт	Никель		Медь		Кобальт		Железо	
	β	ϵ	β	ϵ	β	ϵ	β	ϵ
Медный концентрат	1,6	6,2	23,2	71,8	0,08	7,4	38,0	10,9
Никелевый концентрат	7,3	63,6	3,4	23,0	0,27	58,0	43,0	28,9
Пирротиновый концентрат	2,2	27,6	0,42	4,4	0,10	30,2	49,0	45,9
Хвосты	0,42	2,6	0,16	0,8	0,03	4,4	30,0	14,3

ствует в силикатной форме, изоморфно замещая железо в оливинах, и теряется с хвостами.

Переход к разработке новых участков рудных тел внесет заметные изменения в распределение ценных компонентов по продуктам обогащения. Так, по данным (1989—90 гг.) института "Механобр" (Санкт-Петербург), вероятные показатели в одном из вариантов оценочных перспективных расчетов приведены в табл. 3.4.

3.4. Результаты лабораторных исследований технологии получения богатого никелевого и бедного пирротинового концентрата из халькопирит-кубанитовых руд на промышленных пульпах

Продукт	Выход, %	β , %			ϵ , %		
		Ni	Cu	S	Ni	Cu	S
Руда	100	2,72	8,14	26,5	100	100	100
Медный концентрат	29,81	1,6	22,6	33,6	17,53	82,76	37,8
Никелевый концентрат	14,42	10,6	5,22	34,5	53,0	9,25	18,77
Пирротиновый концентрат	33,87	2,11	1,51	30,11	26,29	6,31	38,49
Общие потери	21,9	0,395	0,625	5,98	3,18	1,68	4,94

Обращают внимание следующие тенденции: увеличивается общее содержание железа и серы, снижается доля кобальта относительно железа и никеля, значительно (до 15—20 %) увеличивается переход кобальта и никеля в медный концентрат. Эти тенденции усложняют организацию металлургических переделов, чтобы поддержать достаточно высокое извлечение кобальта в целом.

При переработке вкрапленной руды Кольского полуострова отка-зались от селективной флотации в пользу получения коллективного

3.5. Состав продуктов коллективной флотации вкрапленной руды и распределение металлов, %

Продукт	Никель		Медь		Кобальт		Железо	
	β	e	β	e	β	e	β	e
Медно-никелевый концентрат	5,6	71,4	2,6	76,6	0,201	64,9	29,0	14,5
Хвосты	0,17	28,6	0,06	23,4	0,008	35,1	13,0	85,5

концентрата (табл. 3.5), выход которого составляет около 7 %. Содержание компонентов пустой породы в концентрате (%): 20 SiO₂; 29 Fe; 0,5 CaO; 15 MgO; содержание серы 15 %. Концентрат направляют на электроплавку.

В последние годы появились сведения о возможности значительно улучшения показателей селекции при флотации медно-никелевых руд путем использования во флотомашинах азота вместо воздуха [59].

Из сопоставления составов концентратов Норильска и Кольского полуострова видно, что metallurgическую переработку последних целесообразно ориентировать на плавку в голове технологической схемы как наиболее целесообразный путь отделения большого количества магнезиальных силикатов без существенных потерь цветных металлов. В переработке кобальтсодержащих норильских медно-никелевых концентратов все более ориентируются на гидрометаллургические методы, исключающие выброс серы в атмосферу и снижающие потери кобальта.

На большинстве зарубежных предприятий медно-никелевые сульфидные концентраты подвергают плавке на файнштейн с сохранением в нем основной массы кобальта.

3.4. ПОВЕДЕНИЕ КОБАЛЬТА ПРИ ОБОГАЩЕНИИ РУД СТРАТИМОРФНЫХ МЕДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Наиболее крупными производителями кобальта в мире являются предприятия "Медного пояса" Африки, расположенные в Заире, Замбии и Уганде,рабатывающие медно-кобальтовые сульфидные и окисленные руды.

Часто приводятся противоречивые характеристики работы многочисленных обогатительных фабрик этого региона. Это следствие отчасти того, что сведения относятся к различным периодам функционирования отдельных фабрик, разной степени отработки аппаратурно-технологических схем и добычи руд из разных участков рудных тел. Учитывая особо крупные масштабы добычи кобальта в этом

регионе, приведем ряд данных, характеризующих работу обогатительных предприятий.

Так, в Рокана, компания "Гекамин" в Замбии, действуют две обогатительные фабрики, условно называемые "сульфидная" и "окисленная" [60]. На "сульфидной" перерабатывают 4,5 млн.т сухой руды в год и производят два концентраты: около 220 тыс.т медного с 28—30 % Cu и 43 тыс.т кобальтового, содержащего 3,5—4 % Co и 5—7 % Cu. Извлечения на этой фабрике составляют 88—90 % меди в медный и 34—38 % кобальта в кобальтовый концентрат.

На "окисленной" фабрике перерабатывают 720 тыс.т руды в год и производят сульфидный и окисленный концентраты из смешанной руды, добываемой открытым способом; оба концентраты смешивают в общий продукт с 22—25 % меди и 1,0—1,3 % кобальта.

Из этого примера, подкрепляемого сводкой в табл. 3.6 по ряду обогатительных фабрик региона [62, 63], видно, что кобальт в больших количествах попадает в медные концентраты, а кобальтовые сильно загрязнены медью. Этим определяется и своеобразие металлургических схем заводов, перерабатывающих эти концентраты; конъюнктурные факторы оказывают сильнейшее влияние на перераспределение концентратов по перерабатывающим предприятиям; на всех стадиях добычи и переработки руд имеются большие резервы мощностей.

3.6. Содержание металлов (%) в материалах на обогатительных фабриках "Медного пояса" (конец 1980-х гг.)

Страна	Фабрика	Руды		Медные концентраты		Кобальтовые концентраты	
		Cu	Co	Cu	Co	Cu	Co
Заир	"Гекаминес"	2,94	0,33	63,7	2,5	38,2	5,3
Замбия	"Галума"	1,85	0,15	32,5	0,25	13,4	2,25
"	"Чибулума"	2,41	0,17	29,4	0,25	7,0	1,82
"	"Рокана"	1,47	0,10	28,5	0,55	6,4	3,19
Уганда	"Кимимбе"	1,90	0,17	28,4	0,19	0,4	1,36

Необходимо вместе с тем подчеркнуть, что разнообразие минералогических характеристик руд, перерабатывающихся на обогатительных фабриках региона, обусловливает резкие различия показателей извлечения кобальта в одноименный концентрат. Это видно на примере фабрики "Чибулума" (табл. 3.7) [61], перерабатывающей около 700 тыс.т руды в год из подземных рудников; основные минералы: халькопирит, линненит, кобальтсодержащий пирит, борнит, халькозин. Фабрика работает по схеме селективной флотации. Медный концентрат флотируют при высоком pH (от 9 до 11); после подкисления пульпы серной кислотой до pH < 9 флотируют кобальтовый концентрат.

**3.7. Состав продуктов флотации медно-cobальтовой руды
и распределение металлов на фабрике "Чибулума" (1967–68 гг.)**

Продукт	Выход, %	Медь, %		Кобальт, %	
		β	ϵ	β	ϵ
Руда	100	4,12	—	0,15	—
Медный концентрат	12,6	30,9	94,07	0,23	—
Кобальтовый концентрат	4,3	1,8	1,94	2,41	69,03
Хвосты	—	0,20	—	0,023	—

Медные концентраты поступают на плавку на штейн, кобальтовые — на сульфатизирующий обжиг и выщелачивание.

3.5. ПОВЕДЕНИЕ КОБАЛЬТА ПРИ ОБОГАЩЕНИИ РУД ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ И СКАРНОВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

В эту сырьевую группу входят кобальтсодержащие пириты, арсенопириты и другие арсениды.

По масштабам рудопроявлений в этой группе наиболее значительное место занимают широко распространенные в России, Казахстане, и других регионах сульфидно-магнетитовые руды — основная сырьевая база черной металлургии Урало-Казахстанского региона и Сибири. Природа связи кобальта с пиритами в них рассмотрена в гл. 2.

При мокрой магнитной сепарации руд указанного типа пириты переходят в хвосты, из которых могут быть извлечены флотацией после доизмельчения.

На Соколовско-Сарбайском горно-обогатительном комбинате (ССГОК) хвосты содержат в среднем (%): 16 Fe; 8 S; 0,02 Co; 0,1 Ni; 0,1 Cu; 0,1 Zn. При флотации по режиму, разработанному институтом "Уралмеханобр", получается пиритно-кобальтовый концентрат, содержащий (%): 46 Fe; 50 S; 0,14 Co; 0,07 Ni; 0,1 Cu; 0,12 Zn. Извлечение кобальта — 76 %, серы — 83 %.

В процессе геологической разведки южной части руд Якутского железорудного бассейна при флотации из керновых проб были получены пиритные концентраты, содержащие 1–2 % кобальта.

Концентраты из хвостов магнитного обогащения этих руд являются поэтому потенциальным сырьем для извлечения кобальта.

Менее значительными по масштабам, но важными в настоящее время являются месторождения, в которых кобальт представлен в основном в форме арсенопирита, кобальтиита и др. Отметим здесь обогатительные фабрики двух географически различных регионов. Это два предприятия финской фирмы "Оутокумпу" [63]. Одно

перерабатывает медные руды из Керетте, содержащие (%): 2,7 Cu; 0,6 Zn и 0,23 Co; разветвленная схема флотации позволяет получать медный, цинковый и кобальтовый концентраты; последний содержит 0,7 % Co. Фабрика в Виону перерабатывает более бедную руду, содержащую (%): 1,9 Cu; 1,1 Zn и 0,12 Co, однако кобальтовый концентрат получается несколько богаче — 0,9 % Co.

Фирма "Норанда Майнинг" приобрела месторождение Блэкбрид в штате Индиана (США), ранее (1953—59 гг.) эксплуатировавшееся компанией "Калера майнинг" с переработкой кобальтового концентрата в Гарфилде гидрометаллургическим методом [64]. Руда содержит 0,7 % Co и 1,5 % Cu.

Процесс обогащения состоит в прямой селективной флотации с получением медного и кобальто-пиритного концентратов; последний далее подвергают разделению на кобальтовый концентрат, содержащий 10—14 % Co. Однако невысокое извлечение кобальта, по-видимому, делает более целесообразным получение коллективного концентрата примерного состава (%): 5—7 Co; 8—13 As; 30—35 Fe; 0,1—0,4 Ni; 0,3—0,7 Cu и 30—40 S. Минерalogический состав богатого и коллективного концентратов практически одинаков. Они состоят из переменных количеств пирита и кобальтита, арсенопирита, кварца и силикатной пустой породы; в малых количествах содержатся марказит, магнетит, самородные висмут и медь, пирротин, сфалерит. Кобальтит и арсенопирит, содержащие от 0,3 до 8 % Co, являются главными кобальтсодержащими минералами.

Технология обогащения отработана на полупромышленной установке, показатели извлечения не сообщаются.

Концентрат в экспериментальном порядке перерабатывали по некоторым гидрометаллургическим схемам с получением высококачественного металла и высоким извлечением. В США этот источник кобальта считается внутренним стратегическим резервом.

Переработка богатых мышьяком арсенидных руд методами флотационного обогащения признана нецелесообразной: легкая окисляемость минералов переводит в водную среду значительное количество мышьяка, что создает большие экологические трудности. Как правило, эти руды непосредственно направляют в металлургическую переработку.

3.6. ПОВЕДЕНИЕ КОБАЛЬТА ПРИ ФЛОТАЦИОННОМ РАЗДЕЛЕНИИ МЕДНО-НИКЕЛЕВОГО ФАЙНШТЕЙНА

Файнштейн с соотношением Cu:Ni = 1:1 имеет примерно следующий состав: 36 % Ni; 36 % Cu; 1,2 % Co; 3 % Fe; 23 % S. В зависимости от состава руды соотношение может колебаться в больших

3.8. Распределение металлов при флотации файнштейна на комбинате "Североникель" (усредненные данные)

Продукт	Выход, %	Никель, %		Медь, %		Кобальт, %	
		β	ϵ	β	ϵ	β	ϵ
Никелевый концентрат	53,7	67,4	94,2	4,3	7,3	1,61	88,8
Медный концентрат	44,7	4,9	5,4	68,2	92,0	0,21	9,2
Потери	—	—	0,4	—	0,7	—	2,0
Исходный файнштейн	100,0	35,8	100,0	38,8	100,0	1,12	100,0

пределах, при этом чем больше меди в файнштейне, тем ниже содержание серы.

Возможность разделения продуктов кристаллизации медно-никелевого файнштейна после охлаждения расплава флотацией впервые была установлена И.Н. Масленицким в 1942 г. [А.с. № 113715 (СССР)]. Этот способ явился альтернативным повсеместно применявшейся разделительной плавке (орфорд-процесс). Такой же способ был запатентован фирмой ИНКО в Канаде и США в 1944 г. и применен в промышленном масштабе в Канаде впервые на заводе "Коппер-Клифф" в 1948 г. На Норильском ГМК процесс флотации файнштейна был освоен в 1951 г., на "Североникеле" — в 1956 г. [65].

В табл. 3.8 приведены показатели флотации файнштейна на комбинате "Североникель", по данным [66], скорректированным по показателям за последние годы.

Кобальт, перешедший в никелевый концентрат, вместе с никелем переводится в никелевые аноды и выделяется при электролизе никеля.

В медный концентрат перешло 9,2 % кобальта и 4,9 % никеля (см. табл. 3.8). На последней стадии варки меди никель, кобальт и железо образуют твердый пористый никелистый шлак, пропитанный металлической медью. Шлак удаляют из медного конвертера и загружают в никелевый конвертер, что приводит к повышению содержания меди в файнштейне, большой циркуляции меди и кобальта и дополнительным потерям кобальта.

Полноту селективности флотации обычно оценивают по сумме примесей — содержанию меди в никелевом концентрате и содержанию никеля в медном концентрате. Согласно табл. 3.8 сумма примесей равна $4,3 + 4,9 = 9,2 \%$.

Высокая селективность флотации достигается соблюдением оптимальных условий и режимов на трех стадиях технологического процесса:

при конвертировании штейна, определяющем соотношение меди к никелю в файнштейне, — содержанием в нем железа и серы;

при охлаждении расплава файнштейна — скоростью;

при измельчении и флотации — эффективностью обогащения.

Минералогические исследования показали присутствие в твердом файнштейне кристаллов сульфида меди — халькозина (Cu_2S), сульфида никеля — хизлевудита (Ni_3S_2), металлической фазы — сплава, содержащего примерно 80 % никеля и 20 % меди, а также эвтектических сростков сульфидов с металлами [67, 68].

В металлической фазе, которую технологии называют по методу выделения при обогащении тяжелой или магнитной фракцией, концентрируется до 50 % кобальта и почти 100 % платины и платиноидов. Остальной кобальт переходит в никелевый сульфид, в котором растворяется свыше 3,5 % Co, тогда как в сульфиде меди содержится всего 0,04–0,06 % Co.

Образование металлического сплава связано с недостатком серы в файнштейне. Установлено, что с повышением температуры варки файнштейна содержание серы снижается и растет выход металлической фазы. Во избежание этого рекомендуется на последней стадии конвертирования при варке файнштейна снижать температуру расплава в конвертере до 1220–1250 °C. Ограничение температуры способствует также уменьшению перехода кобальта в конвертерный шлак.

По мере увеличения соотношения меди к никелю в файнштейне при охлаждении расплава размер кристаллов меди увеличивается, зерен сульфидов никеля — уменьшается, растет выход металлической фазы и сростков. Так, при увеличении соотношения Cu:Ni с 1:1 до 1,5:1 выход сростков возрастает с 15 до 25 %. В результате структура высокомедистых файнштейнов становится менее благоприятной для флотационного разделения [69]. Отсюда, в частности, следует, что уменьшение возврата меди в виде медистых оборотных продуктов в никелевое производство способствует улучшению селективности флотации.

Присутствие железа усложняет структуру файнштейна: в нем появляются дополнительные составляющие типа борнита (Cu_2FeS_4), пентландита $[(Ni,Fe)_8S_7]$, пирротина. Это сближает их флотационные свойства и ухудшает селекцию. Кобальт в форме изоморфной примеси замещает в этих минералах железо и поэтому присутствует в обоих основных продуктах флотации.

Присутствие железа оказывает большое влияние на характер кристаллизации. Повышение содержание железа сверх 3 % хотя и способствует удержанию кобальта в файнштейне при конвертировании и уменьшению металлизации, но приводит к повышению температуры плавления расплава и при охлаждении образуются более мелкие кристаллы, что ухудшает селективность флотации [68, 70]. Учитывая сложность выделения железа в последующих переделах, было признано нежелательным превышать содержание железа в файнштейне сверх 3 %.

Снижение содержания железа до 1 % и менее приводит к снижению содержания серы до 17–19 % и соответствующему росту металлизации файнштейна; большая часть кобальта при этом переходит в конвертерный шлак.

Второй фактор, влияющий на селективность флотации, — характер кристаллизации, связанный со скоростью охлаждения файнштейна [66, 68, 69].

Файнштейн с содержанием 50 % Ni и 30 % Cu начинает кристаллизоваться при 820 °C, при соотношении Cu:Ni = 1:1 — при 930 °C. Кристаллизация заканчивается при 720 °C — температуре затвердевания тройной эвтектики, состоящей из сульфидов никеля и меди и металлического сплава.

Порядок кристаллизации файнштейна с малой степенью металлизации при соотношении Cu:Ni = (0,8...1,2):1 и 2–4 % Fe следующий: при температуре 950–750 °C кристаллизуется сульфид меди; первичные зерна сульфида меди при охлаждении со скоростью 30–40 °C/ч образуют хорошо ограниченные кристаллы и вскрытие их при измельчении не представляет трудности.

При эвтектической температуре 720 °C растворимость сульфида меди в Ni_3S_2 около 6 %, никеля в Cu_2S не превышает 0,5 %. При охлаждении до эвтектоидной температуры 535 °C растворимость сульфида меди снижается до 2,5 % а при 370 °C выделяется металлическая медь. Таким образом, эвтектоидный распад сульфида никеля в интервале 500–520 °C дает основную доочистку никеля от меди.

Опытным путем установлено, что в интервале 750–720 °C для выделения двойных и тройных эвтектик скорость охлаждения должна быть замедлена до 10–20 °C/ч. Для завершения эвтектоидного распада с выделением свободных кристаллов сульфида никеля при 540–480 °C скорость охлаждения должна быть снижена до 5 °C/ч. Чем более металлизирован файнштейн, тем медленнее следует охлаждать его в интервале 700–540 °C.

Теоретически резкое увеличение скорости охлаждения в узком интервале 490–450 °C, когда разделение кристаллов сульфидов меди

и никеля уже произошло, позволит удержать кобальт в сульфиде никеля и воспрепятствует выделению кобальтового пентландита.

Поскольку при кристаллизации сульфида меди жидкость обогащается сульфидом никеля и выталкивается к центру слитка, последний при охлаждении в изложнице неоднороден. Так, по наблюдениям А.С. Анджапаридзе, файнштейн, содержащий 30,4 % Ni, 49,3 % Cu, при охлаждении в трапецидальной изложнице расслаивался следующим образом: верх, наиболее быстро охлаждавшийся, содержал, 25,4 % Ni, 52,0 % Cu, 20,8 % S; центр — 58,7 % Ni, 19,1 % Cu, 21,3 % S; низ — 30,3 % Ni, 47,5 % Cu, 21,6 % S. Менее медистый файнштейн с 39,9 % Ni, 36,7 % Cu давал более однородный слиток: верх — 34,4 % Ni, 42,5 % Cu, 19,7 % S; центр — 42,8 % Ni, 34,0 % Cu, 20,9 % S; низ — 41,6 % Ni, 35,7 % Cu, 21,0 % S.

Таким образом, для лучшей раскристаллизованности сульфидов меди и никеля, пониженного образования металлического сплава и сростков сульфидов важно обеспечить медленное охлаждение расплава при температурах ниже 750 °C и равномерность охлаждения слитков со всех сторон изложницы. Для замедления охлаждения изложницы теплоизолируют, заглубляют в песок и сверху накрывают колпаком или засыпают песком, обеспечивая длительность охлаждения не менее 48 ч.

Третьим фактором, влияющим на селективность флотации файнштейна, является технология обогащения: степень измельчения, применение различных флотореагентов и режимов флотации.

Одним из важнейших факторов, влияющих на эффективность флотации, является необходимая тонина помола, обеспечивающая полное раскрытие зерен сульфидов меди, никеля и металлического сплава. В связи с тонким взаимным прорастанием сульфидов измельчение ведется до 93 % класса —53 мкм и не менее 85 % класса —44 мкм. Переизмельчение приводит к загрязнению медного концентрата шламовыми частицами сульфида никеля.

Исходный файнштейн может содержать до 15 % металлического сплава, содержащего 65 % Ni, 20 % Cu, 1,5 % Co, 10 % Fe, 2 % S, драгоценные металлы — часть сплава представлена пластинами крупнее 44 мкм.

Никелевый концентрат содержит частично чистый металлический сплав, частично сростки сульфидов со сплавом. Этот продукт может быть выделен с песками контрольной классификации второй стадии измельчения с последующей магнитной сепарацией и носит название тяжелой или магнитной фракции.

Приводим фазовый состав измельченного файнштейна комбината "Североникель", по данным Н.П. Акимовой (табл. 3.9).

3.9. Фазовый состав файнштейна

Продукт	Содержание фазы, %	
	класс + 44 мкм	класс -44 мкм
Сульфиды меди и железа	30—35	51—60
Сульфиды никеля	10—15	45—50
Никелевые сплавы	50—55	Единичные
Медь металлическая	5	Единичные

При флотации файнштейна получают медный концентрат в результате основной флотации и трех перечисток; никелевый концентрат является камерным продуктом. Депрессия никелевых минералов производится едким натром, для флотации медных минералов применяют бутиловый ксантогенат и этилцеллозальв с аэрофлотом.

По разработкам Гинцветмета [71—73], частичная замена ксантогената тионокарбаматом (реагентом ИТК) снижает расход ксантогената и уменьшает "сумму примесей". Применение новых флотореагентов является еще одним резервом повышения селективности флотации и повышения извлечения никеля до 97 %.

При освоении процесса флотации тяжелую или магнитную фракцию выделяли, что улучшало качество медного и никелевого концентратов. Тяжелую фракцию переплавляли с серой, получая файнштейн. Другим способом переработки тяжелой фракции может быть автоклавное выщелачивание, что позволяет несколько повысить извлечение платиноидов. Однако по мере освоения процесса подготовки файнштейна к флотации выход тяжелой фракции снижался и было решено не выделять ее или присоединять к никелевому концентрату или огарку никелевого концентрата, что существенно упрощало технологическую схему.

Таким образом, максимальный перевод кобальта в никелевый концентрат от флотации файнштейна обеспечивается созданием условий высокой селективности флотации:

при конвертировании — уменьшением оборотной нагрузки медьсодержащих материалов, доведением процесса до содержания 3 % Fe в файнштейне, варкой файнштейна при температуре ниже 1250 °C, препятствующей металлизации файнштейна;

при разливке файнштейна — созданием условий замедленного охлаждения, в особенности и интервале от 700 до 480 °C, и уменьшения ликвации;

при измельчении файнштейна — достаточной тониной помола без переизмельчения и контролем за образованием тяжелой фракции;

при флотации — применением современных флотореагентов.

Высокое извлечение кобальта в описанной технологии разделения файнштейна определяется, таким образом, исключением образования металлической фазы и ведением процесса на два концентраты — медный и никелевый — с высоким показателем селективности. Никелевый концентрат поступает на обжиг, плавку на никелевые аноды, при растворении которых кобальт переходит в никелевый анолит, из которого извлекается в процессе очистки.

Медный концентрат плавят на черновую медь, никель и кобальт отшлаковываются, шлак возвращают в конвертеры для производства файнштейна.

Как показал мировой опыт, коренным решением проблемы разделения меди, никеля и кобальта при переработке файнштейна явился отказ от флотационного метода и замена его автоклавным селективным разделением, осуществленным уже на нескольких крупных предприятиях ("Порт Никель" в США, "Харьвалта" в Финляндии, "Рустембург" в ЮАР), а также методом хлоридного выщелачивания (завод "Кристиансан" в Норвегии).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Маянц А.Д. Кобальт. М.: Металлургиздат, 1934. 126 с.
2. Перельман Ф.М., Зворыкин А.Я., Гудима Н.В. Кобальт. М.—Л.: Изд-во АН СССР, 1949. 176 с.
3. Резник И.Д., Гудима Н.В. Кобальт // Основы металлургии. М.: Металлургия, 1967. Т.4. С. 169—283.
4. Young R.S. Cobalt. Reynold Publ. Corp., USA. 1948. 182 р.
5. Clark Br. Cobalt facts. Publ. by the Cobalt Development Institute, Wickford, England, 1992, 118 р.
6. Cobalt News. 1992, № 4, р. 6—8. Publ. by the Cobalt Development Institute, Wickford, United Kingdom.
7. Cobalt Monograph. Centre de Information du Cobalt, Brussels, 1960. 30 р.
8. Donaldson Y.D., Clark S.Y., Grimes S.M. Cobalt in medicine, agriculture and environment. 1986. 155 р. Publ. by the Cobalt Development Institute, Wickford, UK.
9. Войткевич Г.В., Мирошников А.Е., Поваренных А.С., Прохоров В.Г. Краткий справочник по геохимии. М.: Недра, 1977. 1984 с.
10. Соболь С.И. Металлы группы платины в магнезиально-силикатных рудах и проблемы извлечения их на заводе Moa. // Доклад на "Internacional seminar on lateritic ore acidleaching technology", 1991, 10—17 nov. Moa, Cuba.
11. Бетехтин А.Г. Курс минералогии. М.: Госгеолтехиздат, 1961. 540 с.
12. Флейшер М. Словарь минеральных видов. М.: Мир, 1990. 206 с.
13. Mining Congress Journ. 1982. V. 68. № 11. P. 19—24.
14. БИКИ, 1982, 27 мая, № 62, с. 7.
15. Гаврусович Б.А. Основы общей геохимии. М.: Недра, 1968. 328 с.
16. Schade Y.P. Nickel Topics. 1980. V. 33. № 1. P. 3—5.
17. Батурина Г.Н. Геохимия железомарганцевых конкреций океана. М.: Наука, 1986. 328 с.

18. Mero Y.L. Economic Geol. 1962. V. 57. № 5. P. 747—767.
19. Halbach P.E., Settler C.-D., Teichmann F. Marine mining. 1989. V. 8. № 1. P. 23—39.
20. Гаррелс Р.М., Крайст Ч.Л. Растворы, минералы, равновесия. М.: Мир, 1968. 368 с.
21. Геология и минеральные ресурсы Мирового океана // Intermorgeo. Варшава: 1991. 756 с. (на русск. яз.).
22. Hirt W.C., Foot D.G., Shirts M.B. // Marine Mining. 1988. V. 7. № 3. P. 165—180.
23. La Que F.L. // Marin Technological Soc Journ. 1980. V. 14. № 1. P. 16—18.
24. Смирнов В.И. Геология полезных ископаемых. М.: Недра, 1969. 686 с.
25. Семененко Н.П. Континентальная кора. Киев: Наукова Думка, 1975. 198 с.
26. Смирнов В.И., Гинзбург А.И., Григорьев В.М., Яковлев Г.Ф. Курс рудных месторождений. М.: Недра, 1981. 348 с.
27. Шишкин Н.Н. Кобальт в рудах месторождений СССР. М.: Недра, 1973. 320 с.
28. Фоминых В.Г., Хвостова В.П. // ДАН СССР, Т. 191. № 2. С. 443—445.
29. Юшко-Захарова О.Е. Платиноносность рудных месторождений. М.: Недра, 1975. 248 с.
30. Витовская И.В., Бугельский Ю.Ю. Никеленосные коры выветривания. М.: Наука, 1982. 190 с.
31. Миловский А.В., Кононов О.В. Минералогия. МГУ, 1982. 308 с.
32. Касьянов О.М., Рудниченко В.Е., Соболь С.И. и др. // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1970. № 11. С. 95—104.
33. Гинзбург И.И., Рукавишникова И.А. Минералы Древней коры выветривания Урала. М.: Изд-во АН СССР, 1951. 718 с.
34. Соболь С.И. Исследование и усовершенствование автоклавного сернокислотного способа переработки окисленных никелевых руд: Диссертация докт. техн. наук. М., 1976.
35. Гарнак А.С. Гидрометаллургия никелевых руд // ОНТИ. Свердловск—Москва, 1935. 112 с.
36. Sobol S.J. Revista tecnologica. La Habana, Cuba, 1968. V. VI. № 5—6. P. 3—24.
37. Рудные месторождения СССР. Т.2. / Под ред. В.И. Смирнова. 2-е изд. М.: Недра, 1978. С. 5—76.
38. Соболь С.И. // Цветная металлургия. 1971. № 4. С. 23—28.
39. Schreder R., Büttner G. Z. anorg. allgem. Chem. 1963. B. 320. Н. 5—6. С. 205—212.
40. Крупенко И.Н., Астафьев В.Ф. // Цветные металлы. 1993. № 7. С. 21—23.
41. Козлова В.В. Минеральные ресурсы капиталистических и развивающихся стран на начало 1987 г. // М. Зарубежгегология и ВНИИЗарубежгегология. М.: 1989. С. 278—289.
42. Cobalt news. № 3. 1992. P. 9—11.
43. Mining Journal. 1987. V. 309. № 7936.
44. Mining Journal. 1987. V. 308. № 7903.
45. Cobalt news. № 4. 1992. Cobalt Abstracts.
46. Генкин А.Д., Дицлер В.В., Гладышев Г.Д. и др. Сульфидные медно-никелевые руды Норильских месторождений. М.: Наука, 1981. 234 с.
47. Спиридонов Г.В., Кравцова О.А., Хашковская Т.Н. // Сб. науч. тр. ин-та "Гипроникель" "Совершенствование технологии, аппаратуры и методов исследования в производстве тяжелых цветных металлов". Санкт-Петербург, 1992. С. 119—128.
48. Костин В.Н., Бабич Ю.Д., Давыдов Л.К. и др. Предприятия медного пояса Замбии. М.: ЦНИИЭИЦМ, 1971. 392 с.
49. Engng. and Mining J. 1980, V. 181. Dec. P. 62—68.
50. Leblanc M., Fischer W. // Mineral and Petrol. 1990. V. 42. № 1—4. P. 197—209.

51. Соколовское магнетитовое месторождение / Под ред. В.И. Тернового. Л.: Изд-во Ленинградского ун-та, 1979. 248 с.
52. Соболь С.И., Кукоев В.А., Рязанова Т.А. // Цветные металлы. 1982. № 10. С. 31–32.
53. Международная конференция по кобальту. Брюссель. Ноябрь, 1981. // Metall. 1982. В. 36. № 1. S. 74–79.
54. Материалы конференции по ресурсам океана и окружающей среды // Сан-Диего, США, 12–14 ноября 1985 г., т.1.
55. Брантова Т.М., Васильев Г.П., Дубровин В.В. // Разведка и охрана недр. 1988. № 2. С. 13–16.
56. Карлсон Е.Т., Сименс С.С., Металлургия меди, никеля и кобальта. М.: Металлургия, 1965. С. 292–323.
57. Борбат В.Ф., Волков В.И. Практика извлечения кобальта при переработке сульфидных медно-никелевых руд // Бр. ЦНИИЭИЦМ. М., 1983. 40 с.
58. Базоев Х.А., Ванеев И.И., Костицын В.Н., Перепечин В.И. // Цветные металлы. 1979. № 7. С. 95–97.
59. Рыбас В.В., Манцевич М.И. // Цветные металлы. 1989. № 2. С. 112–114.
60. White L. // Engng, and Mining J., 1979. Novemb. P. 160–161.
61. Костин В.Н., Бабич Ю.Д., Давыдов Л.К., Головачев Н.К. Предприятия медного пояса Замбии. М.: ЦНИИЭИЦМ, 1971. 392 с.
62. Зырянов А.Г., Ключарев А.П., Липова И.М., Рубцова Т.М., Сандлер Е.М. Цветная металлургия Заира М.: ЦНИИЭИЦМ, 1982. С. 50.
63. Metall. 1982. В. 36. № 1. S. 74–79.
64. Harris Y.B., Monette S., Stanley R.W. Hydrometallurgy: Research, Development and Plant Practice. Ed. K. Osseo-Asare, Y.D. Miller. Publ. The Metallurgical Soc. of AJME. 1982. P. 139–150.
65. Позняков В.Я. Интенсификация процессов и усовершенствование технологии производства никеля и кобальта на комбинате "Североникель". М.: ЦНИИЭИЦМ, 1968. 104 с.
66. Ремень Т.Ф., Рябко А.Г., Костицын В.Н., Иванова А.Ф. Способы переработки медно-никелевых файнштейнов. Бр. ЦНИИЭИЦМ, М., 1982. 36 с.
67. Масленицкий И.Н., Кричевский Л.А. Записки ЛГИ. Т. XVIII. 1953. С. 197–256.
68. Масленицкий И.Н., Кричевский Л.А. // Цветные металлы. 1955. № 3. С. 6–10.
69. Травничек М.Н., Масленицкий И.Н. // Цветные металлы. 1969. № 9. С. 47–50.
70. Салтыков А.М., Серебряков В.Ф., Рябко А.Г. // Изв. вузов. Цветная металлургия. 1982. № 6. С. 31–35.
71. Акимова Н.П., Базанова Н.М., Лившиц А.К. // Бюл. "Обогащение руд". 1976. № 2. С. 12–16.
72. Акимова Н.П., Базанова Н.М., Огородникова Т.Т., Клюева Н.Д. Разработка и использование новых флотореагентов. М.: ЦНИИЭИЦМ. 1982. С. 21–30.
73. Акимова Н.П. Исследования и совершенствование реагентного режима селективной флотации медно-никелевого файнштейна. Автореф. дис. канд. техн. наук М.: Гинцветмет, 1983. 21 с.

Часть II

ТЕОРИЯ И ПРАКТИКА ПИРОМЕТАЛЛУРГИИ КОБАЛЬТА

ГЛАВА 4

Общие вопросы пирометаллургии кобальта

Применение процессов, протекающих в расплавах, предусматривает полное расплавление и гомогенность каждой жидкой фазы. При этом следует учитывать возможность образования гетерогенных расплавов и выпадения твердых фаз при снижении температуры. Поэтому изучению закономерностей взаимодействия в расплавах должно предшествовать знакомство с диаграммами плавкости продуктов плавки.

Во многих видах сырья кобальт является спутником никеля, свойства их близки между собой и описание поведения этих металлов ведется параллельно.

Содержание железа в кобальтовом сырье во много раз превышает содержание кобальта и никеля, и технология извлечения этих металлов направлена на отделение их от железа, которое переходит в шлак и отправляется в отвал. Поскольку шлак является основным источником потерь никеля и в особенности кобальта, металлургии уделяют особое внимание железистым шлакам. Сведения о строении шлаковых расплавов и их свойствах являются теоретической базой для выбора состава шлаков, обеспечивающих высокое извлечение кобальта и никеля.

Извлечение кобальта и никеля из сырья пирометаллургическими методами основывается на двух физико-химических закономерностях.

Первая закономерность характеризует глубину протекания обменной реакции между оксидами металлов и сульфидно-металлическим сплавом и соответственно степень перехода кобальта и никеля из оксидной формы в сульфидно-металлическую при достижении равновесия. Это же относится к взаимодействию оксидов с арсенидными, фосфидными и другими сплавами.

Вторая закономерность связана со взаимной растворимостью расплавов; она определяет возможность расслаивания и отделения сульфидно-металлического сплава от шлака или от других жидких слоев.

В главе, посвященной изложению основ пирометаллургии кобальта, последовательно рассмотрены условия образования гомогенных расплавов, выбор шлаков оптимального состава, термодинамика протекания обменных реакций и закономерности разделения жидких фаз.

В главах, посвященных технологиям, рассмотрено поведение кобальта и никеля при плавке различных видов сырья, при конвертировании сплавов и штейнов, обеднении шлаков; даны рекомендации по улучшению показателей.

К пирометаллургии кобальта относятся также различного рода обжиги, протекающие без расплавления кобальтсодержащего сырья. Их можно разделить на два типа.

Наиболее распространены восстановительный, сульфатизирующий и сульфатно-хлорирующий обжиги, которые сами по себе не приводят к разделению фаз и являются подготовительными операциями для последующего выщелачивания и селективного извлечения металлов. К другому типу можно отнести хлоридовозгонку и сегрегационный обжиг, при которых непосредственно происходит выделение продукта, обогащенного кобальтом и никелем или медью.

Закономерности поведения кобальта и железа при обжигах коренным образом отличаются от поведения этих металлов в расплавах. Теория и практика обжиговых процессов выделены в отдельную главу.

4.1. ДИАГРАММЫ ПЛАВКОСТИ БЕСКИСЛОРОДНЫХ СПЛАВОВ, СОДЕРЖАЩИХ КОБАЛЬТ И НИКЕЛЬ

4.1.1. Диаграммы плавкости металлических сплавов

Диаграммы плавкости двойных систем Co—Fe, Co—Ni, Fe—Ni показывают, что эти металлы образуют непрерывные ряды твердых растворов, соответственно и тройная система Co—Ni—Fe обладает полной взаимной растворимостью. При всех соотношениях эти три металла образуют сплавы с температурой плавления выше 1400 °C (рис. 4.1) [1, 2].

Ранее полагали, что вследствие незначительного различия атомных радиусов растворы этих металлов близки к идеальным, активность совпадает с концентрацией, энергия взаимообмена близка к нулю [3]. Исследования более точными методами показали неравнозначность связей Ni—Ni, Fe—Fe, с одной стороны, и Ni—Fe, с другой стороны. Коэффициент активности никеля в сплавах системы Ni—Fe

Рис. 4.1. Диаграмма плавкости системы Co—Ni—Fe

при 1600°C и атомной доле $\text{Ni} = 0,1\ldots 0,4$ составляет $\gamma_{\text{Ni}} = 0,71$, а железа $\gamma_{\text{Fe}} = 1$ [4].

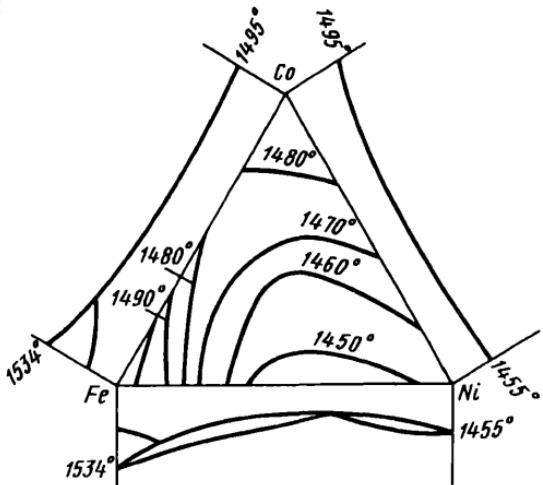
Присутствие углерода существенно снижает температуру плавления сплавов. Эвтектика железа с углеродом содержит 4,35 % С, Co—С — 2,71 % С, Ni—С — 2,00 % С. Эвтектическая температура равна соответственно 1130 , 1309 и 1325°C (рис. 4.2).

В тройной системе Ni—Fe—С эвтектическая температура возрастает с повышением содержания никеля, растворимость углерода в эвтектической точке уменьшается (рис. 4.3).

Двойная система Cu—Ni образует непрерывный ряд твердых растворов. Сплав Cu—Co не имеет разрыва растворимости в жидким состоянии, но при охлаждении выделяется раствор кобальта с максимальным содержанием 12,8 % Cu; максимальная растворимость кобальта в меди равна 5,1 %. Двойная система Cu—Fe расслаивается при охлаждении аналогично предыдущей с образованием твердых растворов меди с 3,2 % Fe и железа с содержанием до 7,5 % Cu (рис. 4.4) [1, 5].

В расплаве Cu—Fe активности железа и меди имеют значительные положительные отклонения от идеального закона [6]. Повышенная активность может быть объяснена тем, что прочность связи между одноименными частицами металлов сильнее прочности связи между разноименными частицами железа и меди, при этом образуются микрогруппировки одноименных частиц, отличающихся по составу от остального расплава. Понижение прочности связи микрогруппировок с расплавом способствует повышению активности компонентов и объясняет причины склонности таких расплавов к расслаиванию [7].

В тройной системе Cu—Fe—Ni (рис. 4.5) расплав представляет однородную жидкость, но при охлаждении происходит расслаивание. По мере повышения содержания никеля область расслаивания уменьшается: быстро охлажденный при 1220°C расплав не расслаивается, если содержание никеля превышает 26 %; быстро охлажден-



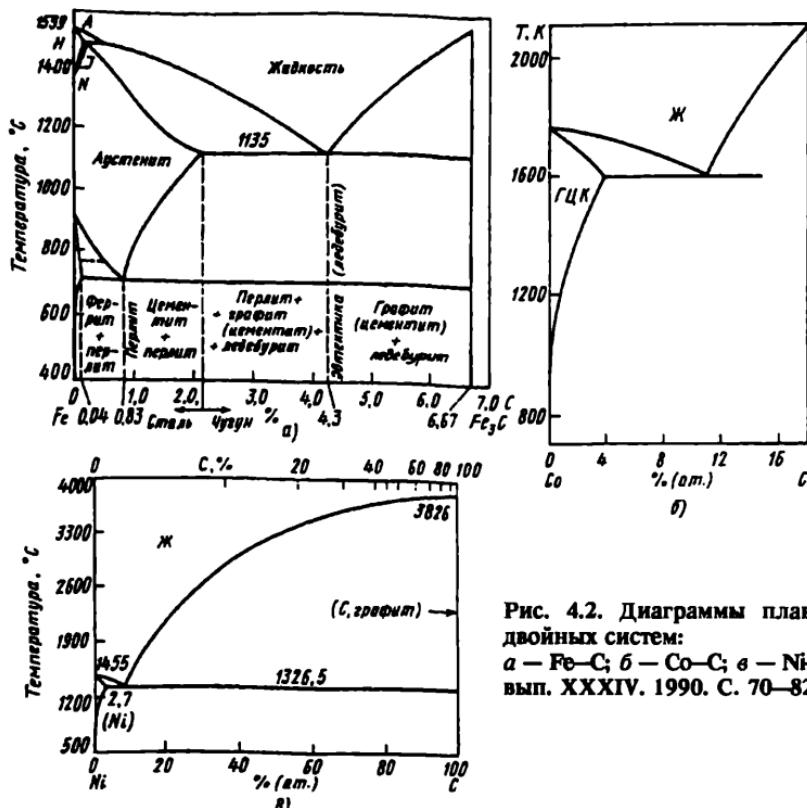
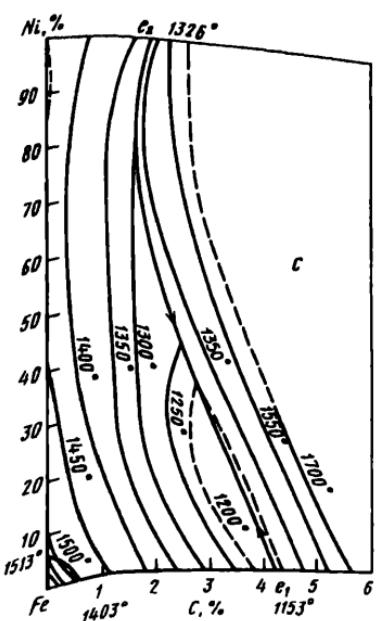


Рис. 4.2. Диаграммы плавкости двойных систем:
а — Fe—C; б — Co—C; в — Ni—C [5, вып. XXXIV. 1990. С. 70—82]



ный при 800 °С расплав не расслаивается при 46 % Ni, а при 20 °С воспрепятствовать расслаиванию может только присутствие более 82 % Ni.

Сплавы, застывающие в однородный твердый раствор, при отжиге распадаются. Так при длительной выдержке при 500 °С происходит почти полное разделение сплавов, причем образуются твердый раствор железа и никеля, содержащий 4—6 % Cu, и твердый раствор меди с никелем, содержащий до 3 % Fe.

Рис. 4.3. Растворимость углерода в системе Ni—Fe—C [5, вып. XXX, ч. 2. 1986. С. 394]

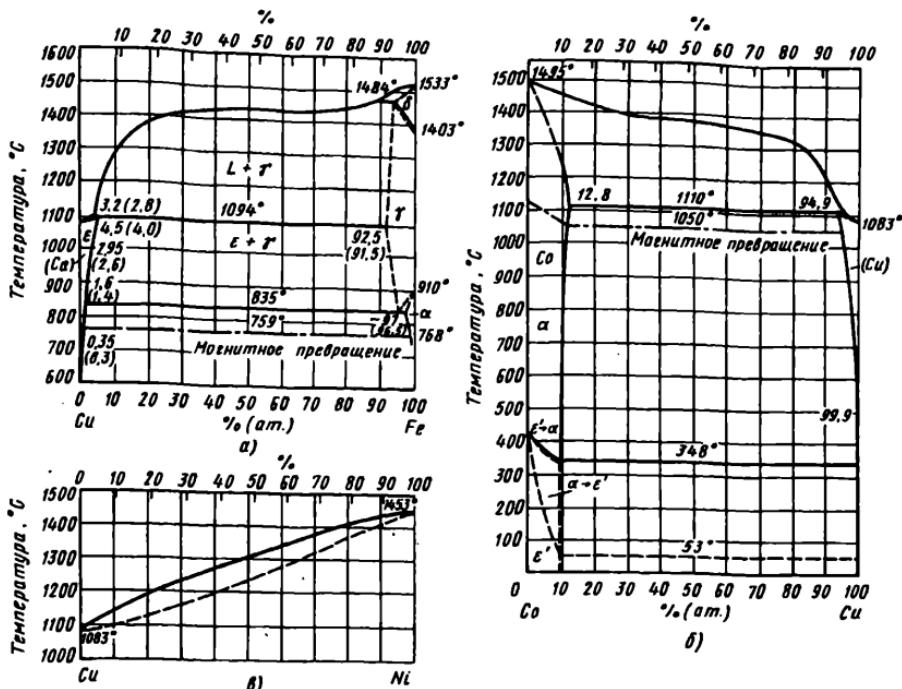


Рис. 4.4. Диаграммы плавкости двойных систем:
а — Cu—Fe; б — Co—Cu; в — Cu—Ni

Сплавы Cu—Co с 20 % Ni представляют однородную жидкость, но при температурах ниже затвердевания распадаются на два твердых раствора [8].

В тройной системе Cu—Fe—Co также происходит расслаивание. Гипотетическая диаграмма плавкости приведена на рис. 4.6 [9]. На диаграмму нанесены составы продуктов расслаивания при плавке медно-кобальтовой окисленной руды с соотношением Cu:Co = 10:8 на заводе "Панда" (Заир). Нижний слой, "красный сплав", содержал 90–93 % Cu, 3–5 % Fe; верхний слой, "белый сплав", содержал 40–50 % Co, 15–25 % Cu, 30–35 % Fe, 1,6–2,0 % Si [9].

Из приведенных данных видно, что металлические сплавы, состоящие из никеля, кобальта и железа, однородны и тугоплавки, а науглероживание существенно снижает температуру их плавления.

Науглероживание металлического расплава применяют при восстановительной электроплавке, что снижает расход электроэнергии и облегчает ведение процесса.

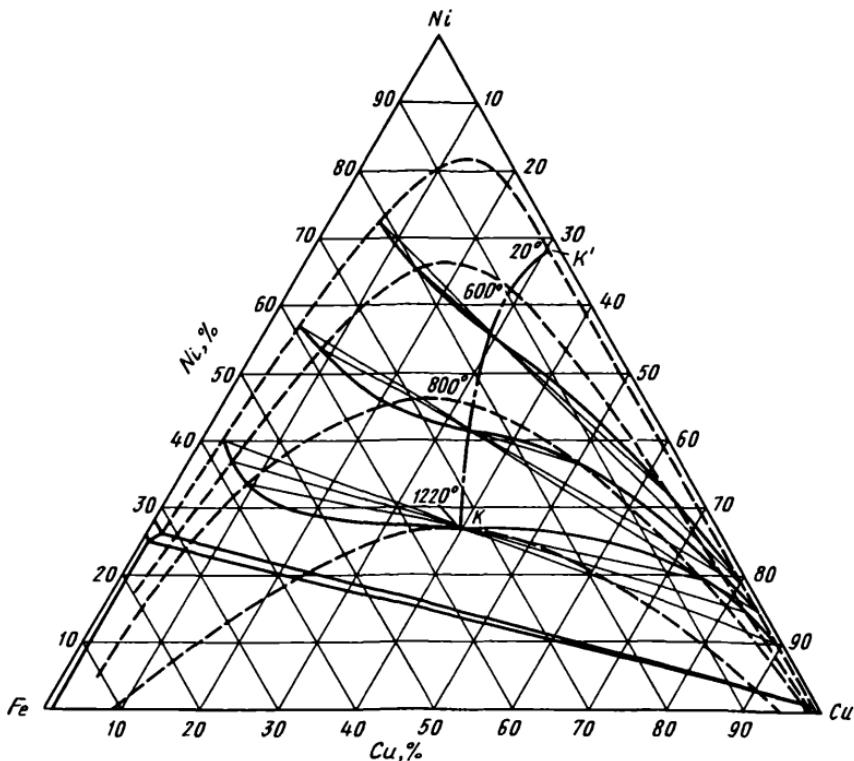


Рис. 4.5. Диаграмма плавкости системы Cu-Fe-Ni [5, вып. XXX, ч. 2. 1986. С. 486—495]

В присутствии меди однородный металлический расплав при медленном охлаждении образует две фазы, из которых одна обогащена медью, другая — никелем и железом. По способности к расслаиванию в присутствии меди кобальт занимает промежуточное положение между железом и никелем. На этом свойстве

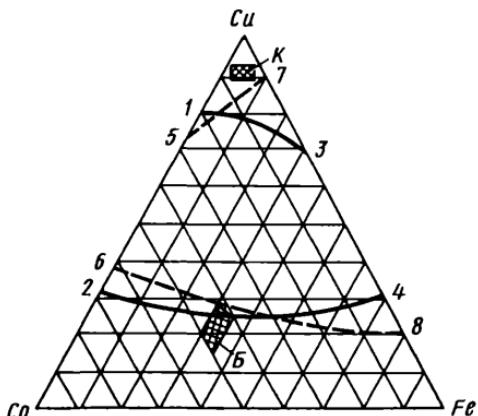


Рис. 4.6. Диаграмма расслаивания системы Cu-Fe-Co:
1—3 и 2—4 — границы расслаивания при охлаждении; 5—7 и 6—8 — границы расслаивания при повышенной температуре; К и Б — области составов "красного" и "белого" сплавов при расслаивании

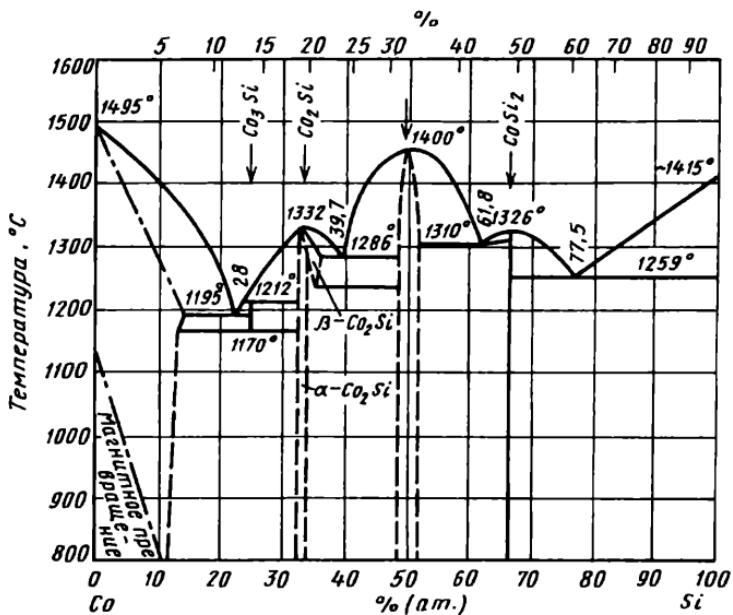


Рис. 4.7. Диаграмма плавкости системы Co—Si

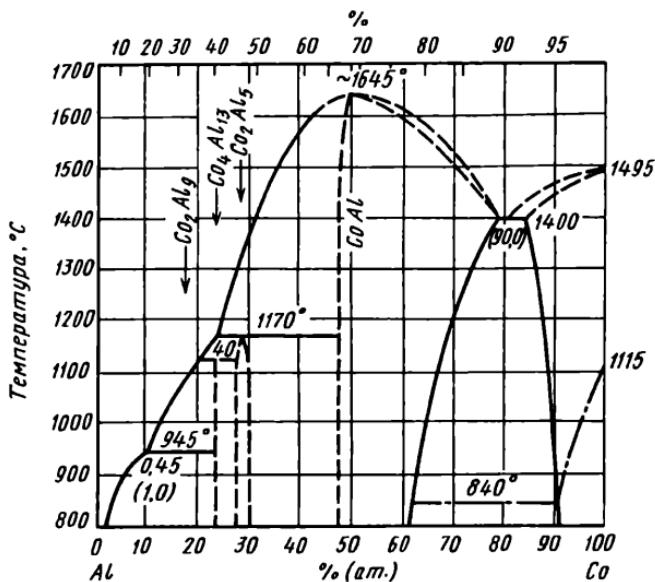


Рис. 4.8. Диаграмма плавкости системы Co—Al

расплавов основывался способ отделения основной массы кобальта от меди и выдачи "белого сплава" на заводе "Панда". Это свойство должно учитываться при восстановительных плавках медно-никелевого сырья.

С кремнием и алюминием кобальт образует ряд тугоплавких интерметаллических соединений (рис. 4.7, 4.8) [1], что может быть использовано для выделения кобальта из расплава.

4.1.2. Диаграммы плавкости сульфидов

Основываясь на современных представлениях, можно считать, что характер связей в расплавленных сульфидах и арсенидах носит как ионный, так и ковалентный (направленный) характер. Относительно высокая электропроводность и ряд других свойств свидетельствуют о наличии в этих расплавах ионных связей, сила которых определяется законом Кулона и зависит в первую очередь от атомных или ионных радиусов и зарядов. Вместе с тем большие положительные отклонения активности относительно металлов и серы в расплавах свидетельствуют о наличии химических соединений или, по крайней мере, определенной упорядоченности структуры, что подтверждается также сравнительно низкой упругостью диссоциации сульфидов и арсенидов.

А.С. Поваренных [10] оценил долю ковалентных связей по разности электроотрицательностей составляющих компонентов: у FeS — 70 %, CoS — 76 %, NiS — 79 %, CuS — 82 %, Cu₂S — 66 %. Если рассматривать системы Me—S как растворы металла с сульфидом металла (Me—MeS), то относительно таких компонентов отклонения от идеального закона могут быть как положительными, так и отрицательными.

Учитывая способность жидкости сохранять кристаллическую структуру твердого тела, можно допустить, что жидкие сульфиды и арсениды также обладают микронеоднородностью, особенно при температуре, близкой к температуре плавления.

В общем случае, при недостатке серы для образования сульфидов всех присутствующих металлов, в расплаве происходит перегруппирование, при котором частицы компонента, дающего самое прочное химическое соединение, перехватывают серу и оттесняют частицы других компонентов, что приводит к микронеоднородности расплава. Если силы связи с серой у разных металлов, присутствующих в расплаве, заметно отличаются одна от другой, микронеоднородность может перейти в макронеоднородность и расплав расслоится. С повышением температуры прочность связей отдельных сульфидов изменяется и обычно сближается, что приводит к повышению однородности

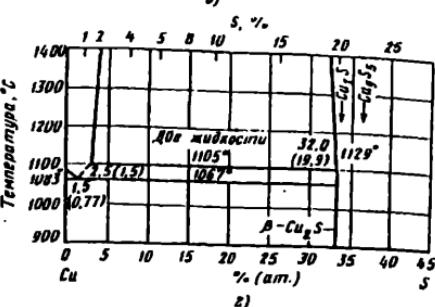
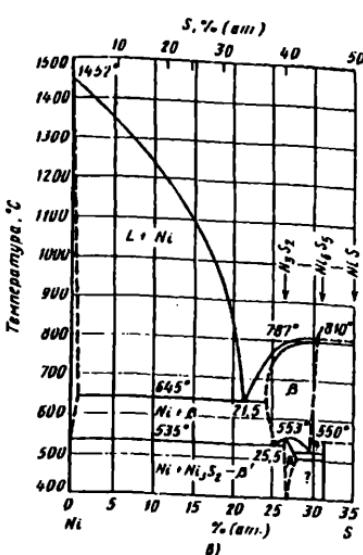
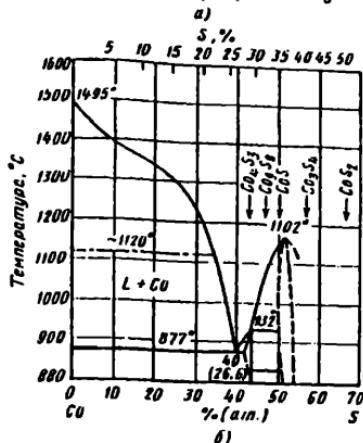
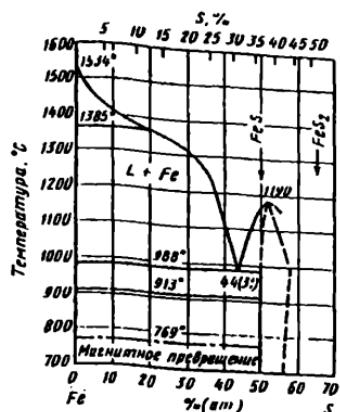


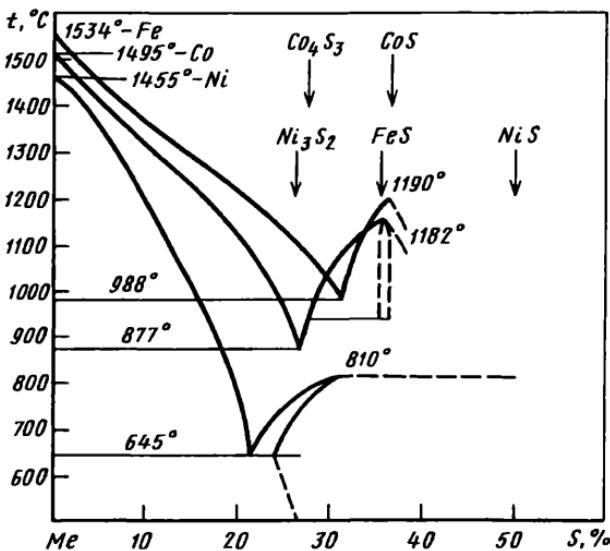
Рис. 4.9. Диаграмма плавкости сульфидов Fe—S (а), Co—S (б), Ni—S (в), Cu—S (г).

расплава и приближению активности к идеальной. Избыток серы в расплаве препятствует возникновению микронеоднородности расплава и отклонений от идеального состояния.

Диаграммы состояния сульфидов железа, кобальта, никеля, меди приведены на рис. 4.9 [1]. Ликвидусы первых трех систем идентичны — имеют низкоплавкие эвтектики и расплывчатые максимумы, характеризующие нечетко выраженные составы химических соединений. Наиболее легкоплавок сульфид никеля (рис. 4.10).

В системе Fe—S точка, соответствующая точному стехиометрическому составу FeS (36 % S), не отмечается максимумом; в остывшем сульфиде железа преобладает пирротин-фаза переменного состава с общей формулой $\text{Fe}_{n-x}\text{S}_n$.

Рис. 4.10. Совмещенная диаграмма ликвидусов сульфидов



В системе Co—S наиболее устойчивым является соединение Co_4S_3 [11], известен также CoS , который при атмосферном давлении и высокой температуре частично диссоциирует [12].

В системе Ni—S установлено наличие NiS при высокой температуре и Ni_3S_2

при температуре ниже 550°C ; отдельные исследователи полагают, что при высокой температуре имеется раствор на основе Ni_4S_3 , а при низкой существуют также Ni_6S_5 и другие соединения [13, 14]. Медь с серой образуют Cu_2S , но в отличие от предыдущих систем здесь имеется широкая область расслаивания на две жидкие фазы.

В тройных системах Co—Fe—S и Ni—Fe—S в расплавах наблюдается полная взаимная растворимость, а в системе Cu—Fe—S широкая область расслаивания жидких фаз (рис. 4.11).

Диаграммы (см. рис. 4.11) ограничены прямыми линиями, соединяющими FeS с соответствующими сульфидами металлов; области с более высоким содержанием серы не приведены, как неустойчивые при атмосферном давлении и высокой температуре.

Диаграмма фазовых равновесий системы Cu—Fe—S по новым данным И. Коха и А. Язвы [15] приведена на рис. 4.11, д. При содержании серы ниже стехиометрического соотношения при 1250°C в расплаве наряду с сульфидами Cu_2S и FeS присутствуют либо жидккая медь, либо твердое железо, либо все три фазы совместно.

На диаграмме плавкости Co—Fe—S (рис. 4.11, а), изученной наиболее подробно Н. Г. Молевой [11], видно обширное поле, в котором при охлаждении выделяются первичные кристаллы твердого раствора феррокобальта. Эти кристаллы тем богаче кобальтом, чем меньше серы в расплаве. В области, ограниченной $\epsilon_1-\epsilon_3-\text{FeS}$, выделяются

первичные кристаллы раствора Co_4S_3 в FeS ; в области, ограниченной $\epsilon_3-\text{Co}_4\text{S}_3-\epsilon_2$, — кристаллы раствора FeS в Co_4S_3 . При нормальной температуре диаграмма состояния $\text{Co}-\text{Fe}-\text{S}$ может быть разделена на восемь полей с твердыми растворами и различными двойными и тройными эвтектиками.

Сульфиды кобальта и железа не образуют между собой химических соединений и обладают в твердом состоянии ограниченной взаимной растворимостью (рис. 4.12) [16]. В сульфидах кобальта растворяется 20 % FeS , в сульфидах железа при эвтектической температуре 900 °C 42,4 % сульфида кобальта. Превращения при 770—830 °C сопровождаются увеличением объема при охлаждении и заметным выделением теплоты.

Система $\text{Ni}-\text{Fe}-\text{S}$ отличается от системы $\text{Co}-\text{Fe}-\text{S}$ меньшей тугоплавкостью, наличием химического соединения $2\text{FeS}\cdot\text{Ni}_3\text{S}_2$ и меньшей взаимной растворимостью сульфидов никеля и железа в твердом состоянии.

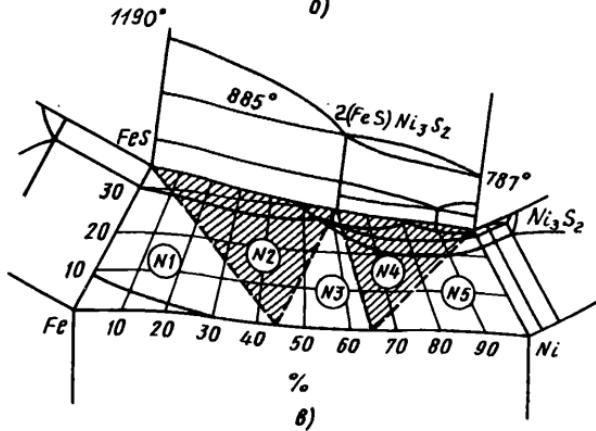
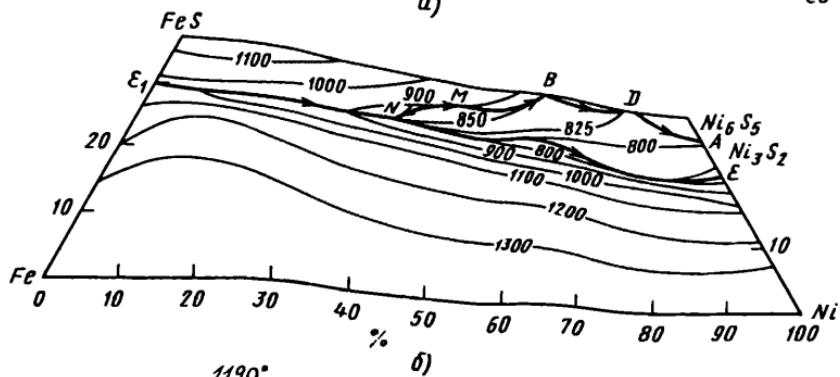
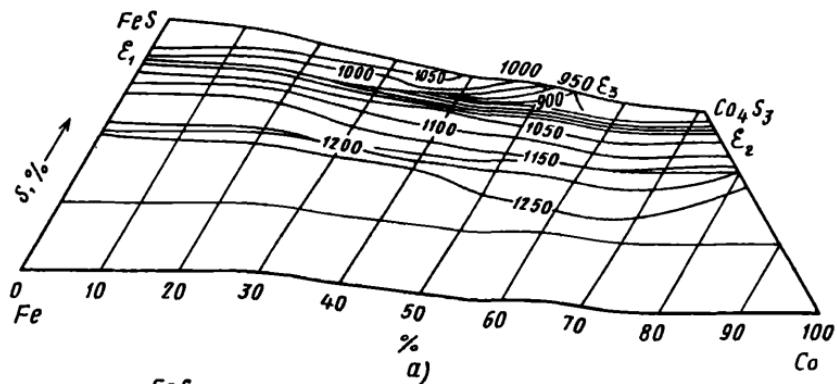
Самая низкая температура плавления близка к эвтектической точке двойной системы $\text{Ni}-\text{Ni}_3\text{S}_2$ с 21,5 % S и равна 625—645 °C. Превращения с изменением объема в системе $\text{Ni}-\text{Fe}-\text{S}$ также идут при более низкой температуре, чем в системе $\text{Co}-\text{Fe}-\text{S}$.

Изменение объема сплавов сульфидов кобальта, никеля и железа приводит к растрескиванию отливаемых анодов; для получения прочных сульфидных анодов необходимо соблюдение особых режимов медленного охлаждения.

В соответствии с большим числом структурных составляющих диаграмма состояния системы $\text{Ni}-\text{Fe}-\text{S}$ при охлаждении имеет еще больше областей с различным фазовым составом (рис. 4.11,б). Фаза переменного состава с общей формулой $(\text{Fe},\text{Ni})_9\text{S}_8$ носит название пентландит.

По данным Н.А. Анишевой и П.С. Кусакина [16], тройная система сульфидов железа, никеля и кобальта (см. рис. 4.12) в жидком состоянии обладает полной смешиваемостью всех трех компонентов. При охлаждении расплава, содержащего более 50 % FeS , выделяются первичные кристаллы твердого раствора сульфида никеля с некоторым количеством сульфида кобальта в сульфиде железа; при меньшем содержании FeS выделяются первичные кристаллы твердого раствора FeS в твердом растворе сульфидов никеля и кобальта. В процессе дальнейшего охлаждения происходит перекристаллизация со значительными объемными изменениями. При нормальной температуре диаграмма состояния может быть разделена на десять областей кристаллизации.

Диаграмма плавкости системы $\text{Co}-\text{Ni}-\text{S}$, по данным Гюртлера и Шаака, приведена на рис. 4.13 [13]. Поля первичной кристаллизации дают твердый раствор металлического сплава никеля с кобальтом и



два твердых раствора сульфидов. Направление катодов показывает, что металлический сплав обогащен кобальтом, сульфидный — никелем.

Полная взаимная растворимость металлов и сульфидов железа, кобальта и никеля в жидком состоянии не означает, однако, полной однородности. Так, например, С.Е. Люмкис, Б.М. Мимухин и

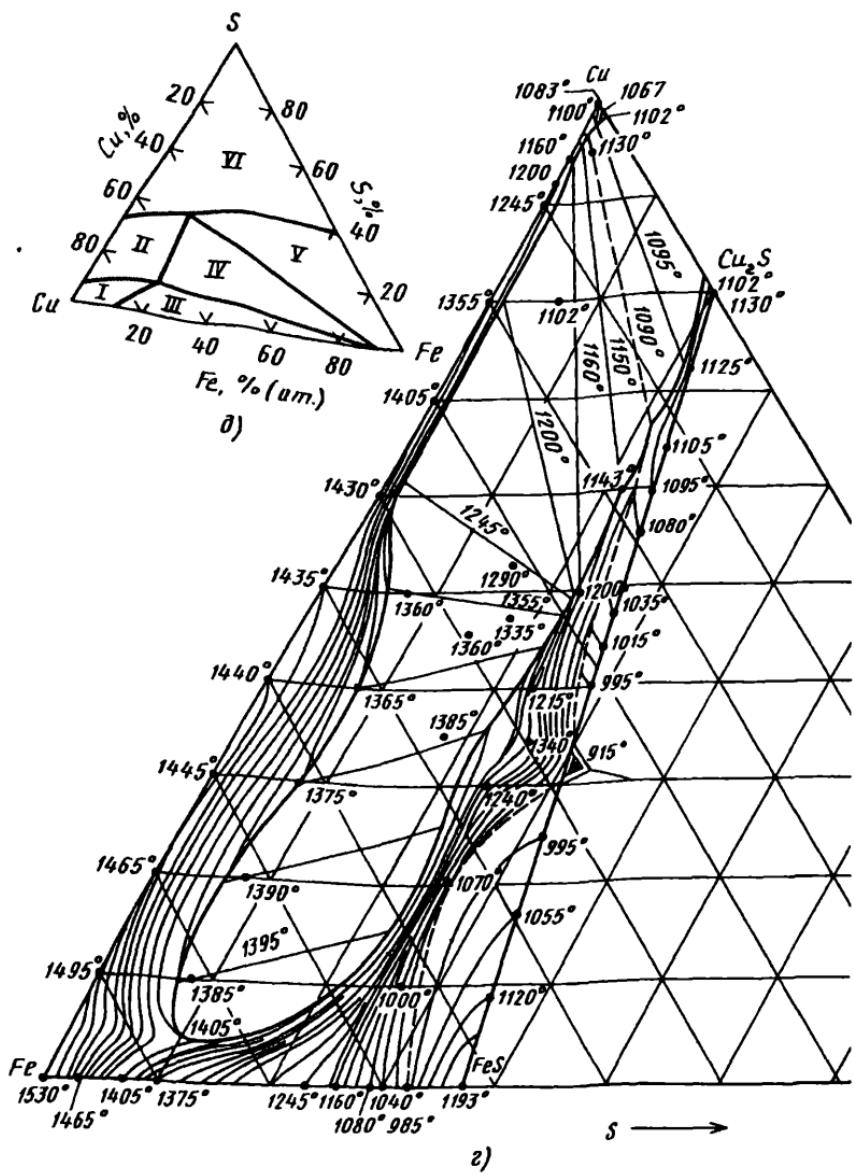


Рис. 4.11. Диаграммы плавкости сульфидных систем Fe—Co—S (а) [11], Fe—Ni—S (б, в) [14], Fe—Cu—S (г) [6], Fe—Cu—S (д) [15]:

I — жидкая Cu; II — расплав сульфидов + жидкая Cu; III — жидкая Cu + твердое γ -Fe; IV — расплав сульфидов + жидкая Cu + твердое γ -Fe; V — расплав сульфидов + твердое γ -Fe; VI — гомогенный расплав сульфидов

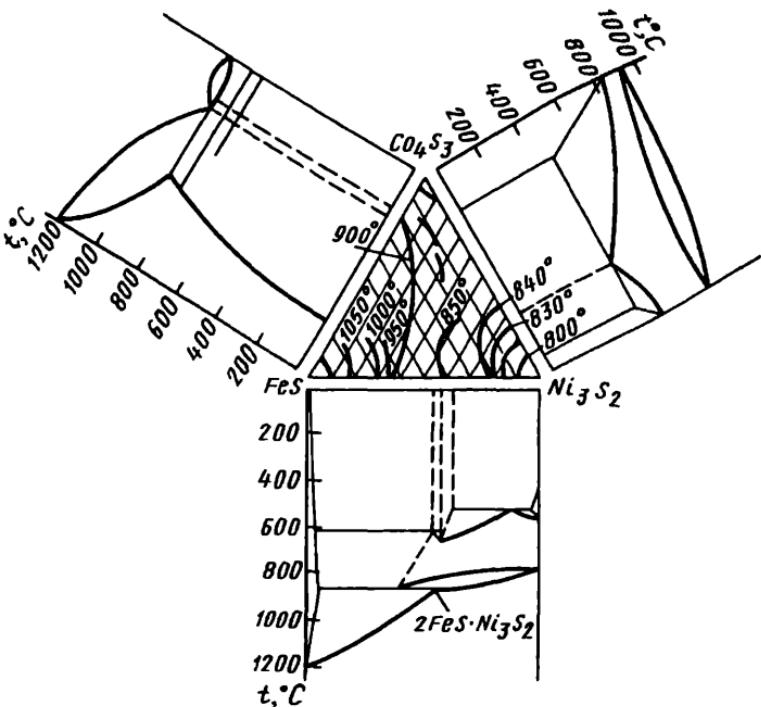


Рис. 4.12. Диаграмма плавкости системы сульфидов FeS—Co₄S₃—Ni₃S₂

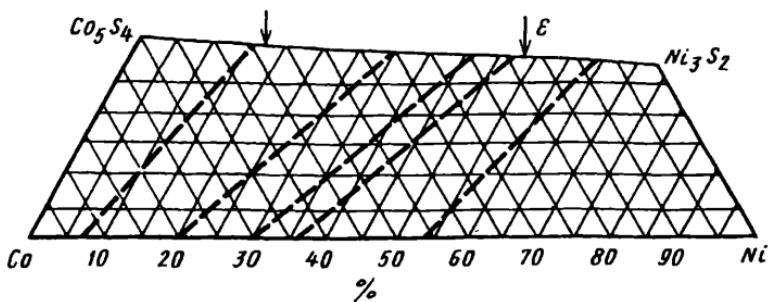


Рис. 4.13. Диаграмма расслаивания в системе Co—Ni—S

Л.Л. Чермак [18] с помощью рентгеноструктурного анализа сплавов никеля с серой установили присутствие в расплаве отдельных фаз металлического никеля и Ni₃S₂, что подтверждает возможность микронеоднородности. Признание наличия в расплаве микрообластей, обогащенных отдельными компонентами расплава, при формально

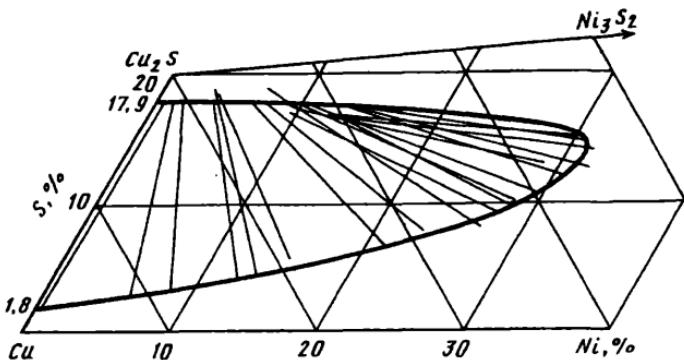


Рис. 4.14. Диаграмма плавкости сульфидной системы Ni—Cu—S

полной взаимной растворимости позволяет объяснить причины отклонения расплавов от идеального состояния.

В тройной системе Cu—Ni—S (рис. 4.14) имеется область расслаивания в жидких фазах, но она занимает меньшую площадь диаграммы и дает при охлаждении менее полное разделение металлов, чем в системе Cu—Fe—S, т.е. металлизированный сплав с железом содержит больше меди, чем аналогичный сплав с никелем [19].

Области расслаивания в системах Cu—Ni—S и Cu—Co—S могут быть значительно расширены, а отделение меди от никеля и кобальта может быть полнее при добавке сульфида натрия (рис. 4.15, б) [20]. Сульфид кобальта при введении Na₂S (рис. 4.15, б) отделяется от сульфида меди хуже, чем сульфид никеля; присутствие железа и

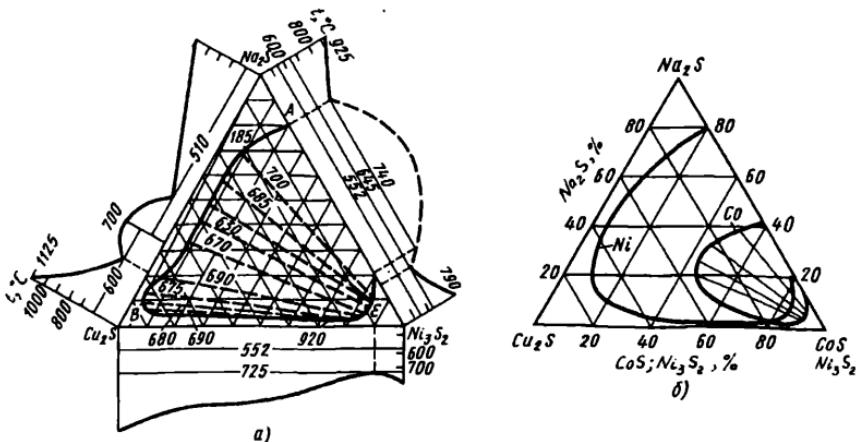


Рис. 4.15. Диаграмма плавкости систем с сульфидом натрия:
а — Cu₂S—Ni₃S₂—Na₂S [20]; б — Cu₂S—CoS—Na₂S [21]

металлизация сульфида никеля еще более уменьшают полноту отделения кобальта от меди [21].

Приведенные данные показывают, что не только металлические, но и сульфидные расплавы никеля, кобальта и железа в жидким состоянии обладают полной взаимной растворимостью и не расслаиваются. С повышением содержания серы температура начала кристаллизации расплава снижается; этому способствует также повышенная концентрация самого легкоплавкого сульфида никеля. При охлаждении расплавов с доэвтектическим содержанием серы выделяются первичные кристаллы феррокобальта и ферроникеля. В связи с неполной взаимной растворимостью сульфидов никеля, кобальта и железа в твердом состоянии, а также вследствие образования химического соединения между сульфидами никеля и железа при охлаждении затвердевшего расплава происходит перекристаллизация с увеличением объемов, что затрудняет получение прочных отливок анодов из сульфидных сплавов.

В присутствии меди происходит расслаивание в жидких фазах с образованием сульфидного слоя, обогащенного медью и металлизированного, обогащенного никелем и кобальтом. В присутствии сульфида натрия образуются в расплаве два слоя сульфидов, из которых верхний обогащен медью, нижний — никелем и кобальтом, на чем был основан орфордский процесс разделения медно-никелевого файнштейна.

4.1.3. Диаграммы плавкости арсенидов и фосфидов

Диаграммы состояния двойных систем железа, кобальта и никеля с мышьяком, составляющих основу шпейз, приведены на рис. 4.16 [1]. Как и соединения этих металлов с серой, все они имеют низкоплавкие эвтектики, но отличаются несколько большей тугоплавкостью и наличием ряда более ясно выраженных химических соединений. Система Cu—As (рис. 4.16, г), в отличие от системы Cu—S, не дает расслаивания в жидкой фазе.

Существование химических соединений кобальта с мышьяком Co_5As_2 , Co_2As , Co_3As_2 и CoAs подтверждено М.И. Кочневым [22]. Последний высказал предположение, что низшие арсениды кобальта образуют твердые растворы ограниченной растворимости.

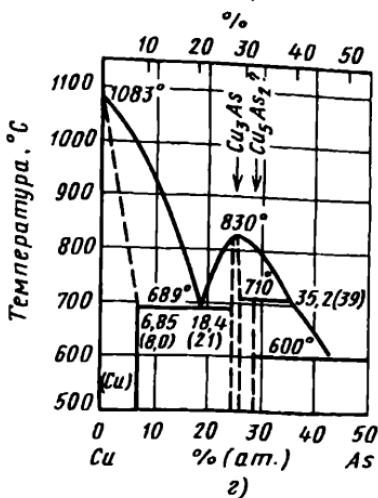
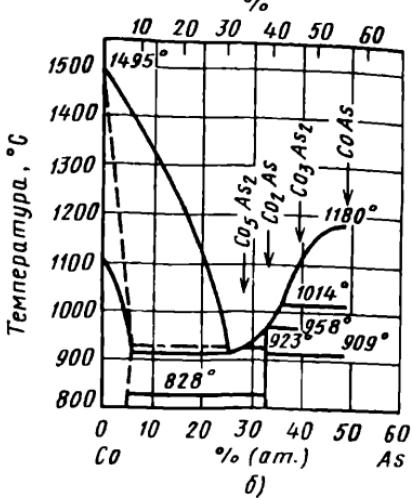
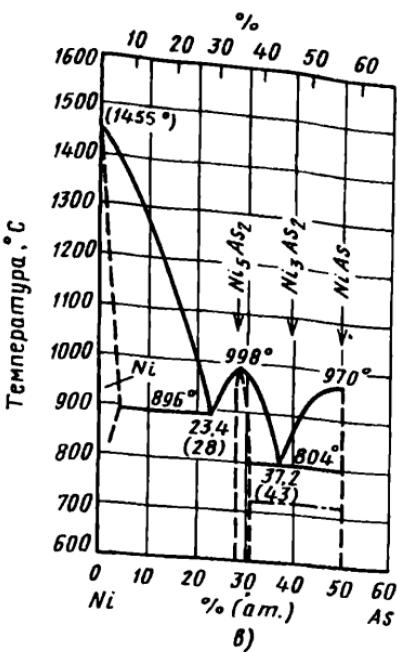
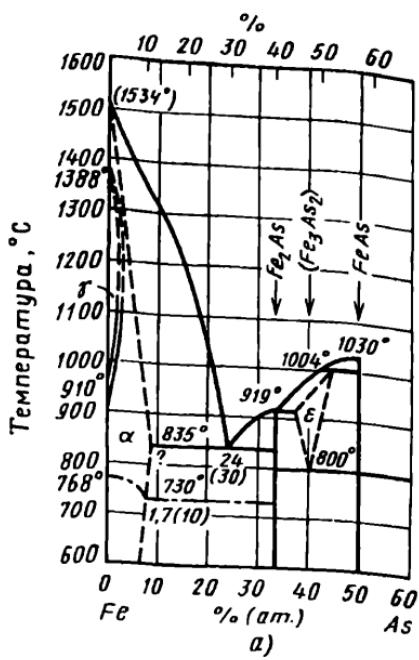


Рис. 4.16. Диаграмма плавкости арсенидов металлов:
а — Fe-As; б — Co-As; в — Ni-As; г — Cu-As

На рис. 4.17 приведена диаграмма состояния системы Fe₂As—Ni₅As₂, а на рис. 4.18 — диаграмма плавкости тройной системы Ni—Fe—As [23].

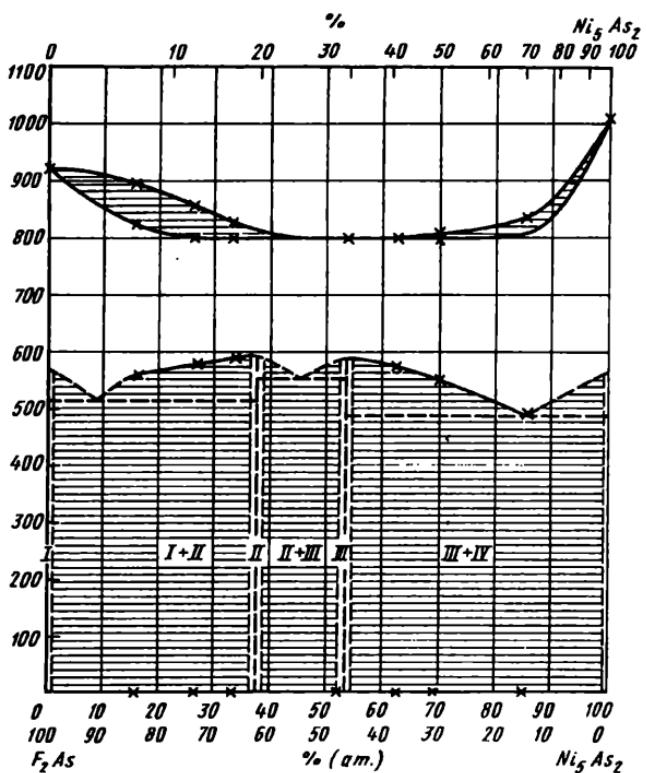
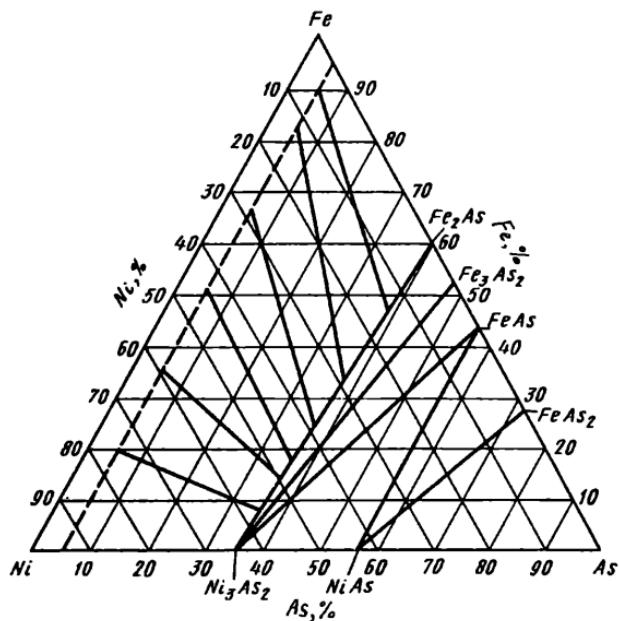


Рис. 4.17. Диаграмма состояния системы $\text{Fe}_2\text{As}-\text{Ni}_5\text{As}_2$



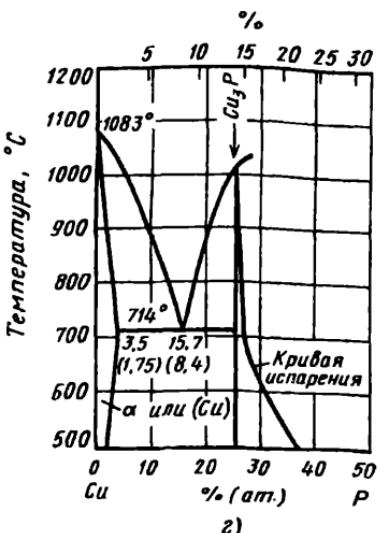
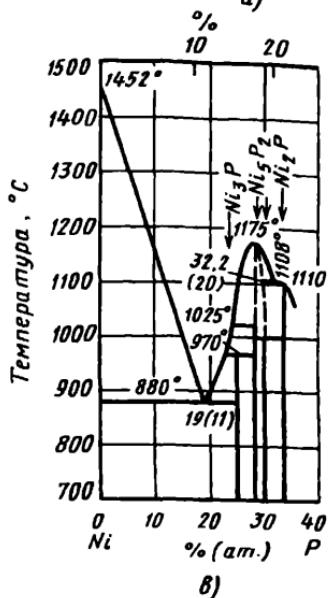
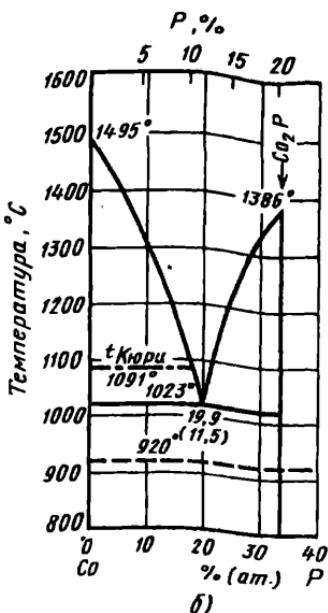
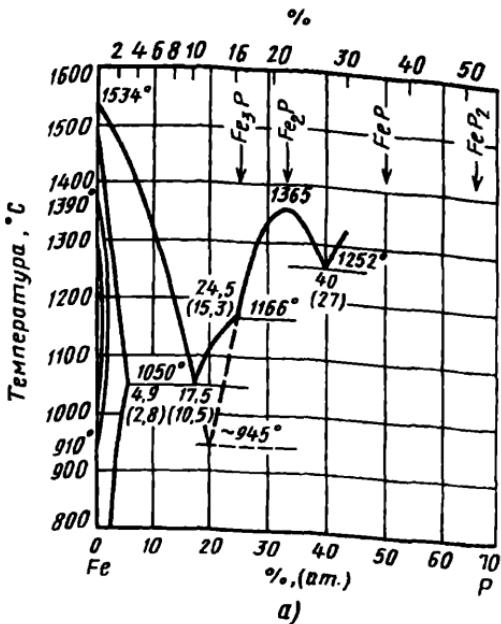


Рис. 4.19. Диаграмма плавкости фосфидов металлов:
а — Fe—P; б — Co—P; в — Ni—P; г — Cu—P

Рис. 4.18. Диаграмма плавкости системы Ni—Fe—As

Приведенные данные показывают, что в жидким расплаве арсениды железа, кобальта и никеля обладают полной взаимной растворимостью, а при охлаждении из расплава выделяются первичные кристаллы металлизированного сплава, обогащенного никелем и кобальтом и обедненного железом.

Диаграммы состояния фосфидов металлов приведены на рис. 4.19 [1]. Так же как сульфиды и арсениды, они имеют эвтектики и ряд химических соединений. Устойчивыми при высоких температурах являются только низшие фосфиды Fe_3P и Fe_2P , Co_2P , Ni_3P , Ni_5P_2 и Ni_2P , Cu_3P . Некоторые сведения по тройным системам $\text{Fe}-\text{Co}-\text{P}$, $\text{Fe}-\text{Ni}-\text{P}$ и $\text{Fe}-\text{Cu}-\text{P}$ имеются в [23, 24].

Как видно из приведенных диаграмм, наиболее тугоплавкими после металлических сплавов являются фосфиды, за ними, по мере уменьшения тугоплавкости, идут арсениды, затем сульфиды. Наиболее металлизированы фосфиды, наименьшая степень металлизации — у сульфидов, что оказывает большое влияние на степень извлечения кобальта при плавках на соответствующие сплавы.

4.2. КЛАССИФИКАЦИЯ ШЛАКОВ

Основными шлакообразующими компонентами при плавке никель- и кобальтсодержащего сырья являются SiO_2 , FeO , CaO , MgO и Al_2O_3 .

Условно шлакообразующие оксиды делят на кислые и основные. К.Х. Сан [25] предложил классифицировать оксиды по связи катиона с кислородом (табл. 4.1).

4.1. Энергия связи катион–кислород по Сану

Группа	Элемент	Единичная энергия связи Ме—О, ккал/моль
Сеткообразователи	B	119–89
	Si	106
	Al	101–79
	P	111–88
	V	112–90
	As	87–70
Промежуточные	Sb	85–68
	Ti	73
	Zn	72
	Pb	73
	Al	53–67

Группа	Элемент	Единичная энергия связи Ме—О, ккал/моль
Модификаторы	Sn	46
	Fe	39
	Mg	37
	Zn	36
	Ba	33
	Ca	32
	Na	20
	K	13

Наибольшей энергией связи с кислородом обладают катионы с высокой валентностью, малым радиусом, низким координационным числом, степенью ионности связи менее 50 %, т.е. преимущественно ковалентной связью. Эти катионы отнесены к группе сеткообразователей. Предполагается, что они способны к построению в структуре силикатов прочной пространственной сетки и обусловливают стеклообразование. У металлургов — это кислотные оксиды.

Катионы, имеющие энергию связи Ме—О от 60 до 80 ккал/г-ион катиона, отнесены к промежуточным, а катионы с энергией связи менее 60 ккал/г-ион, неспособные к построению пространственной решетки Ме—О, отнесены к группе модификаторов. Связь этих катионов с анионами кислорода носит преимущественно ионный характер, это — основные окислы. Таким образом, в табл. 4.1 элементы расположены по мере убывания кислотных свойств.

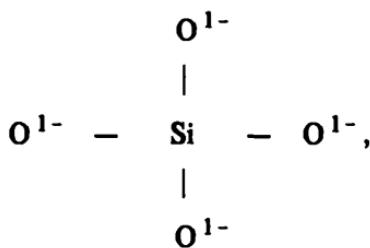
К числу главных характеристик шлака обычно относят его кислотность. Кислотность определяются как отношение массы кислорода (или числа атомов кислорода) в SiO_2 к массе кислорода в основных окислах (FeO , CaO , MgO). Соответственно шлак типа Me_2SiO_4 или $2\text{MeO} \cdot \text{SiO}_2$ называют моносиликатным, а кристаллизующиеся из него минералы относят к ортосиликатам группы оливинов. Так, Fe_2SiO_4 носит название фаялит, Ca_2SiO_4 — ларнит, Mg_2SiO_4 — форстерит, $(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$ — оливин.

Шлак типа MeSiO_3 или $\text{MeO} \cdot \text{SiO}_2$ является бисиликатным, а минералы из него образуют ряд метасиликатов — пироксенов; FeSiO_3 — ферросилилит, CaSiO_3 — волластонит, MgSiO_3 — энстатит, $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ — диопсид, $\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 2\text{SiO}_2$ — геденбергит.

В соответствии с современными представлениями расплавленные шлаки состоят не из молекул химических соединений кислотных и основных оксидов, а являются ионными жидкостями, в которых кроме катионов-модификаторов — железа, кальция, магния и других металлов — в равновесных отношениях существуют два вида ани-

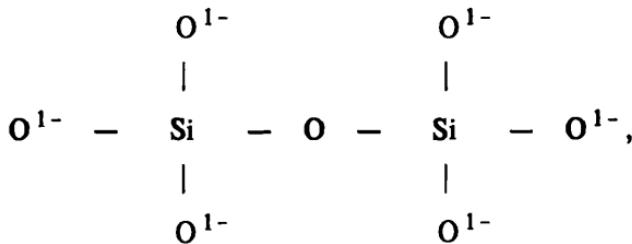
нов; простые ионы кислорода (O^{2-}) и сложные комплексные ионы, состоящие из кремния и кислорода или кремния, алюминия и кислорода, у которых связи Si и O носят ковалентный характер.

Структура анионных комплексов зависит от соотношения атомов O:Si. При O:Si = 4 образуются простейшие комплексы $(SiO_4)^{4-}$, имеющие структуру тетраэдра:



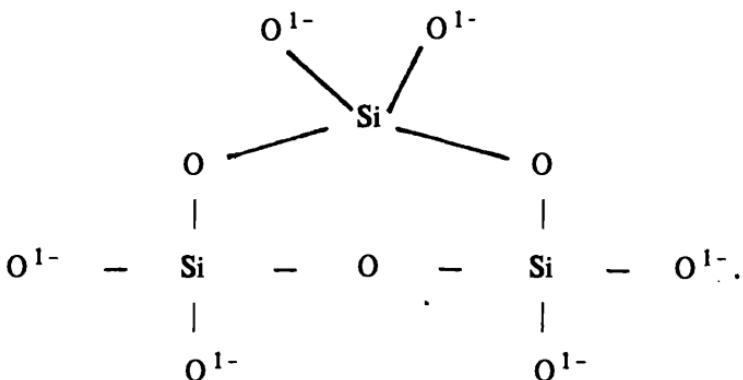
каждый атом кислорода такого тетраэдра обладает одной ненасыщенной валентностью (O^{1-}), связывающей $(SiO_4)^{4-}$ с другими ионами, например, в Fe_2SiO_4 .

При соотношении O:Si = 3,5 в расплаве образуются цепочки типа $(Si_2O_7)^{6-}$:



в которых имеют место две разные структурные позиции ионов кислорода — шесть ионов концевых O^{1-} и один ион мостиковый O^0 , обе валентности которого связаны с катионами Si, например полуторный силикат $2CaO \cdot FeO \cdot 2SiO_2$ или $(Ca,Fe)_3Si_2O_7$ — железистый окерманит.

При соотношении O:Si = 3 в расплаве образуются колышевые комплексы типа $(Si_3O_9)^{6-}$ с шестью концевыми ионами O^{1-} и тремя мостиковыми O^0 , при этом каждый тетраэдр связан с двумя соседями общими атомами кислорода, и на каждый атом кремния остаются две валентности кислорода для связывания катионов $(SiO_3)^{2-}$, например:



В чистом кремнеземе $O:Si = 2$ и каждый из четырех атомов кислорода тетраэдра принадлежит соседним тетраэдрам, образующим кристаллическую решетку [26—30].

В шлаках цветной металлургии соотношение $O:Si$ колеблется от 3 до 4 — по старой классификации от моносиликатов до бисиликатов.

Для характеристики состава и анионной структуры многокомпонентных силикатных и алюмосиликатных расплавов с катионами различной валентности, по предложению Л.Н. Шелудякова [25], можно использовать коэффициент структуры аниона — КСА:

$$KCA = O/Si \text{ или } KCA = O/(Si + 0,75Al), \quad (4.1)$$

где O — общее число грамм-атомов кислорода в расплаве, Si и Al — число грамм-атомов сеткообразователей.

Коэффициент 0,75 при Al соответствует наблюдениям, по которым в силикатном расплаве, содержащем до 30 % Al_2O_3 , 75 % ионов алюминия играют роль сеткообразователей и изоморфно замещают ионы кремния в структуре аниона, а 25 % играют роль модификатора, наряду с Ca^{2+} , Mg^{2+} и другими. КСА может быть рассчитан по элементному составу силиката.

Классификация силикатных расплавов с использованием КСА, из которой следует, что одинаковой структуре кремнекислородных анионов соответствуют одинаковые коэффициенты структуры анионов, приведена в табл. 4.2 [25].

4.2. Зависимость структуры кремнекислородных анионов силикатных расплавов от содержания SiO_2 или от КСА

Содержание SiO_2 , мол. %	КСА	Структура кремнекислородных анионов
0	—	Свободные анионы кислорода O^{2-}
0—33,3	Более 4,0	Обособленные кремнекислородные тетраэдры и свободные анионы кислорода O^{2-}
33,3—50	4,0—3,0	Цепочки из кремнекислородных тетраэдров бесконечной длины $\text{Si}_n\text{O}_{3n+1}^{(2n+2)-}$, где n — число тетраэдров в цепочке
50—80	3,0—2,2	Кольцевые анионы $\text{Si}_3\text{O}_9^{6-}$ или $\text{Si}_4\text{O}_{12}^{8-}$
80—100	2,2—2,0	Каркас из трехмерно связанных тетраэдров, соответствующих структуре SiO_2 с разрывами по числу анионов кислорода, внесенных с Me_xO_y

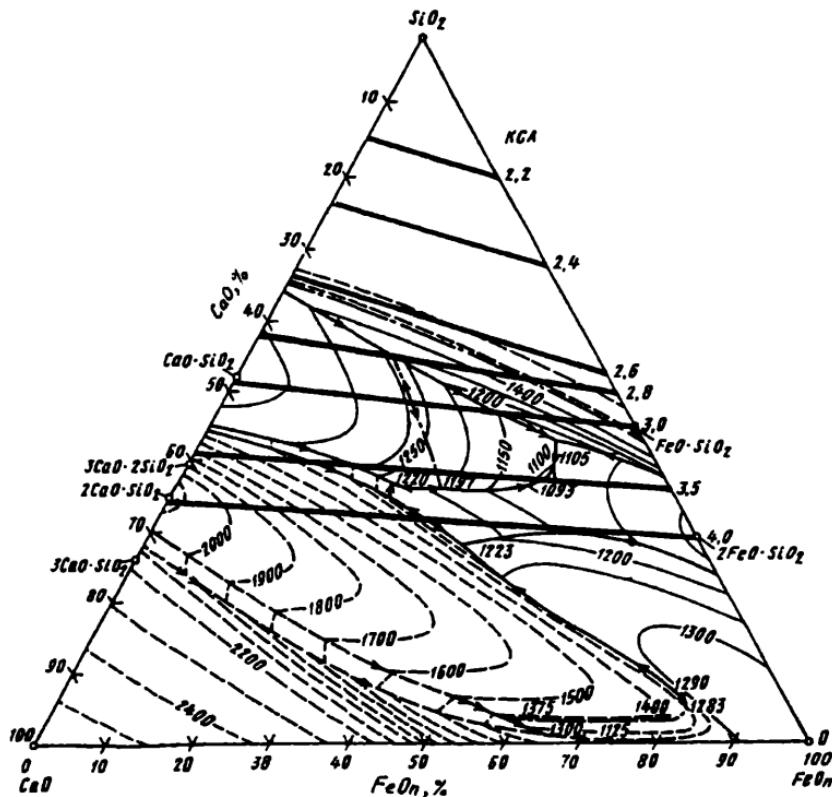


Рис. 4.20. Тройная диаграмма системы $\text{FeO}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ с нанесенными на нее изолиниями коэффициентов структуры анионов КСА

На тройной диаграмме FeO—CaO—SiO₂ (рис. 4.20) точки с одинаковым КСА соединены прямыми линиями — изолиниями КСА. Как видно из рисунка, область наиболее легкоплавких сплавов с температурой плавления ниже 1300 °С лежит в пределах значений КСА от 2,8 до 4, при более высоких значениях КСА присутствует вистит в контакте с твердым SiO₂.

Ионные представления о строении шлаков позволили по-новому рассмотреть физическую природу и характер кислотно-основных свойств шлаков. Теоретически наиболее оправдано такое определение кислотности, как способность принимать электронную пару в виде иона O²⁻ с образованием координационной связи, а основности — как способность отдавать анион кислорода. Следовательно, кислотность шлаков может быть определена активностью анионов кислорода в расплаве, с увеличением содержания диоксида кремния активность кислорода резко снижается.

Активность иона кислорода, а с ней и мера кислотности шлака устанавливается экспериментально или рассчитывается термодинамически. Косвенный метод оценки активности кислорода в шлаковом расплаве был применен Г. Ларсеном и Дж. Чипменом, которые в качестве меры активности кислорода использовали отношение

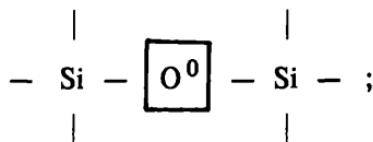
$$j = \text{Fe}^{3+} / (\text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{2+}) \quad (4.2)$$

при постоянном парциальном давлении кислорода в газовой фазе. Экспериментально было показано, что введение в железистый шлак кислотных окислов уменьшает значение j , т.е. кислотность шлаков возрастает.

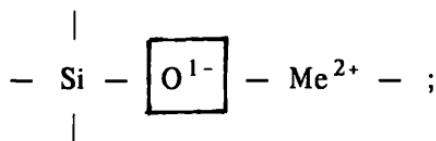
Для расчета активности иона кислорода С.И. Попель, А.И. Сотников, В.Н. Бороненков подошли с несколько другой стороны [3].

Рассматривая силикатные расплавы как полимеризованные электролиты, они уточнили наличие трех неэквивалентных структурных позиций иона кислорода:

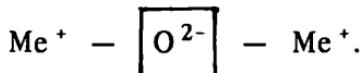
мостиковый анион O⁰, расположенный в общей вершине двух кремнекислородных тетраэдров и взаимодействующий с парой ближайших катионов кремния по схеме



концевой анион O^{1-} , составляющий вершину тетраэдра и имеющих по соседству катион основного металла



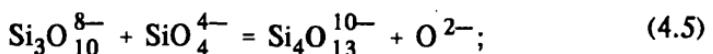
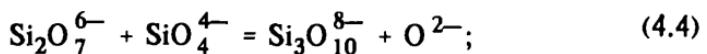
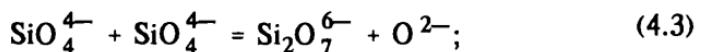
свободный анион O^{2-} , связанный с катионами металла в позиции



В рамках полимерной модели концентрация свободных ионов кислорода $N_{O^{2-}}$ является важнейшей характеристикой расплава, ею определяют основность шлака, активность анионов кислорода и зависящие от них свойства.

При высоких концентрациях SiO_2 в расплавах кремнекислородные анионы образуют сложные комплексы — полимеры $Si_xO_y^{z-}$.

При введении SiO_2 в основной расплав происходит полимеризация. В простейшем случае, когда кремнекислородные ионы объединяются только в цепочки, то без учета катиона Me^{2+} в обеих частях равенства можно записать следующую серию реакций полимеризации:



Каждая из них сопровождается исчезновением двух концевых ионов кислорода, появлением одного мостикового и одного свободного, что может быть выражено уравнением



В соответствии с теорией совершенных ионных растворов активность оксида MeO в расплаве равна произведению ионных долей металла и свободного кислорода:

$$a_{\text{MeO}} = N_{\text{Me}^{2+}}^+ \cdot N_{\text{O}^{2-}}^-.$$

В бинарном расплаве $\text{MeO}-\text{SiO}_2$ катионная доля $N_{\text{Me}^{2+}}^+ = 1$ и $a_{\text{MeO}} = N_{\text{O}^{2-}}^-$, поэтому для определения активности необходимо найти ионную долю $N_{\text{O}^{2-}}^-$. Для этого используют константы полимеризации $K_{\text{п}}$ — константы равновесия приведенных выше реакций для каждого металла. По значению констант и мольной доли SiO_2 в расплаве в конкретном случае можно определить ионную долю $N_{\text{O}^{2-}}^-$ и соответственно активность MeO.

Значение констант полимеризации для ряда бинарных систем приведено в табл. 4.3. [33]. Из этих значений следует, что с уменьшением радиуса катиона Me^{2+} от Ca^{2+} (0,106 нм) до Fe^{2+} (0,083 нм) константа полимеризации возрастает, а следовательно, при данной концентрации SiO_2 в расплаве увеличивается доля более сложных полимеров. Заметим, что это совпадает с закономерностью изменения кислотности, рассчитанной К. Саном.

В качестве меры основности оксидов для бинарных силикатных расплавов предлагалось ввести показатель основности

$$P_{\text{O}} = -\lg N_{\text{O}^{2-}}, \quad (4.7)$$

который по форме аналогичен водородному показателю $\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^{1+}}$ для водных растворов. Однако этот показатель не учиты-

4.3. Константы полимеризации $K_{\text{п}}$ в бинарных расплавах

MeO	$\text{MeO}-\text{SiO}_2$	$\text{MeO}-\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{MeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$
Na_2O	$0,8 \cdot 10^{-6}$	$4,0 \cdot 10^{-6}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$
BaO	$0,3 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$5,0 \cdot 10^{-3}$
CaO	$0,16 \cdot 10^{-2}$	$0,81 \cdot 10^{-2}$	$0,12 \cdot 10^{-1}$
MgO	$0,25 \cdot 10^{-1}$	$0,55 \cdot 10^{-1}$	$0,45 \cdot 10^{-1}$
MnO	0,19	0,30	0,14
FeO	1,0	1,0	0,28

вает влияния ионов различных металлов в расплаве, и его значения противоречат экспериментальным данным.

В.К. Новиков [32, 33], продолжая разработку способов выражения основности шлаков, предложил учитывать присутствие того или иного иона металла в шлаковом расплаве через коэффициент активности мольной доли $N_{O^{2-}}$.

Описав константу равновесия реакции полимеризации (4.5) уравнением

$$K_n^{\text{ист}} = \frac{a_{O^{2-}} a_{O^0}}{a_{O^{1-}}^2} = \frac{N_{O^{2-}} N_{O^0}}{N_{O^{1-}}^2} \frac{\gamma_{O^{2-}} \gamma_{O^0}}{\gamma_{O^{1-}}^2}, \quad (4.8)$$

автор отметил, что обычно условную константу выражают через ионные доли трех форм кислорода:

$$K_n = \frac{N_{O^{2-}} N_{O^0}}{N_{O^{1-}}^2} \quad (4.9)$$

и, следовательно,

$$K_n = K_n^{\text{ист}} \frac{\gamma_{O^{1-}}^2}{\gamma_{O^{2-}} \gamma_{O^0}} \quad (4.10)$$

откуда коэффициент активности "свободных" ионов кислорода выражается уравнением

$$\gamma_{O^{2-}} = \frac{K_n^{\text{ист}} \gamma_{O^{1-}}^2}{K_n \gamma_{O^0}}. \quad (4.11)$$

Приняв отношение $\gamma_{O^{1-}}^2 : \gamma_{O^0}$, постоянным, уравнение (4.10) преобразовано в

$$\gamma_{O^{2-}} = K' / K_n, \quad (4.12)$$

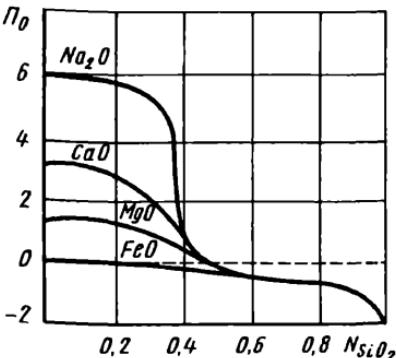
откуда активность свободных ионов кислорода равна

$$a_{O^{2-}} = N_{O^{2-}} (K' / K_n). \quad (4.13)$$

Рис. 4.21. Зависимость показателя основности Π_0 от мольной доли SiO_2 в бинарных силикатных системах

Так как активность O^{2-} экспериментально трудно определима, В.К. Новиков предложил для практического использования ввести показатель основности Π_0 , пропорциональный активности свободных ионов кислорода:

$$\Pi_0 = -\lg \frac{N_{\text{O}^{2-}}}{K_{\Pi}} = (-\lg N_{\text{O}^{2-}}) K_{\Pi}. \quad (4.14)$$



Зависимости показателей основности Π_0 от мольной доли SiO_2 для некоторых бинарных силикатных систем показаны на рис. 4.21. Значения $N_{\text{O}^{2-}}$ рассчитывали по уравнениям полимерной модели, а значения K_{Π} использовали из экспериментальных данных, приведенных в табл. 4.3.

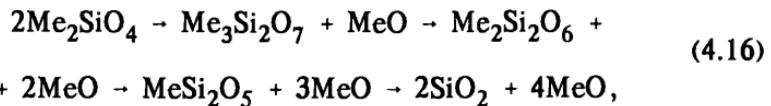
На рис. 4.21 видно, что при заданном содержании SiO_2 основность расплавов увеличивается в ряду

$$\Pi_0^{\text{FeO}} < \Pi_0^{\text{MgO}} < \Pi_0^{\text{CaO}} < \Pi_0^{\text{Na}_2\text{O}}. \quad (4.15)$$

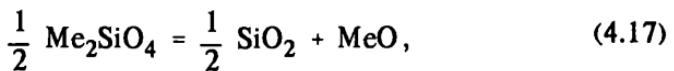
С увеличением N_{SiO_2} показатель основности уменьшается.

Таким образом, показатель основности Π_0 , определяемый уравнений (4.14), имеет ясный физический смысл. Основность оксидных расплавов тем выше, чем больше концентрация свободных ионов O^{2-} и чем меньше оказывают воздействие на электронную оболочку ионов O^{2-} катионы металлов. Например, в чистых оксидах CaO и FeO $N_{\text{O}^{2-}} = 1$. Однако ионы O^{2-} , связанные со слабым катионом Ca^{2+} , имеют более высокую способность разрушать сетку SiO_2 при добавлении к нему CaO , чем эти же ионы, связанные с сильным катионом Fe^{2+} , т.е. основность CaO выше, чем FeO .

Рассмотренные представления о процессе полимеризации, описанном уравнениями (4.3) и (4.5), можно проиллюстрировать следующей схемой:

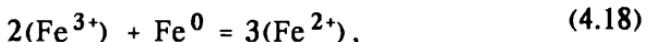


а уравнение (4.5) можно представить как реакцию



константа равновесия K_p , которой может быть рассчитана по значениям стандартного изменения энергии Гиббса образования ортосиликатов ΔG° .

П.М. Шурыгин и О.А. Есин [34] обнаружили способность металлического или атомного железа образовывать раствор с железистыми шлаками. Они высказали предположение, что в шлаках имеет место гомогенное равновесие реакции



выражаемое константой равновесия

$$K = \frac{(a_{\text{Fe}^{2+}})^3}{(a_{\text{Fe}^{3+}})^2 (a_{\text{Fe}^0})}. \tag{4.19}$$

Из уравнения константы видно, что при постоянной температуре концентрация атомарного железа в расплавленном шлаке тем выше, чем меньше в нем содержится ионов трехвалентного железа, т.е. чем шлак менее окислен.

Подводя итоги рассмотрения классификации шлаков, отметим, что во всех предложенных системах различают кислые и основные оксиды, первые являются сеткообразователями и образуют структуру кремнекислородного аниона, вторые называют модификаторами.

Обобщающей характеристикой шлаков в цветной металлургии считали кислотность, которую рассчитывали как отношение атомов кислорода SiO_2 к сумме атомов кислорода основных окислов.

Более современным определением кислотности является коэффициент структуры аниона

$$KCA = O/Si \text{ или } O/(Si + 0,75Al),$$

в котором общее содержание атомов кислорода в расплаве относят к содержанию атомов Si или $Si + 0,75Al$.

В черной металлургии применяют понятие основности — обратной величины кислотности. Это более удобная форма характеристики шлака и в дальнейшем изложении мы будем ее использовать.

Способы выражения основности претерпевают изменения, а понятие основности постоянно углубляется.

Простейшее и весьма распространенное определение основности подразумевает отношение

$$B = CaO/SiO_2 \text{ или } (CaO + MgO + FeO)/(SiO_2 + Al_2O_3), \% \text{ (ат.)}.$$

Более глубокое определение основности основано на понимании электрохимического процесса, при котором основность характеризуется как способность кремнекислородного аниона отдавать анион кислорода, а кислотность — как способность принимать электронную пару в виде O^{2-} с образованием координационной связи. Для этого определения необходимо знание активности анионов кислорода в расплаве.

Предлагается ввести показатель основности

$$\Pi_o = (-\lg N_{O^{2-}}) K_n,$$

где $N_{O^{2-}}$ — ионная доля свободного кислорода; K_n — константа полимеризации.

В железистых шлаках наряду с ионной проводимостью играет большую роль электронная проводимость, что придает этим шлакам полупроводниковый характер.

4.3. ДИАГРАММЫ ПЛАВКОСТИ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ И ШЛАКОВ

4.3.1. Двойные диаграммы плавкости оксидов, содержащих кобальт, никель, железо, медь

Диаграмма состояния системы $FeO-SiO_2$, имеющая большое значение в металлургии кобальта, особенно при переработке конвертерных шлаков, которые состоят из почти чистого фаялита, приведена на рис. 4.22. Основной кристаллической фазой в этой системе является ортосиликат жеслеза фаялит (Fe_2SiO_4 или $2FeO \cdot SiO_2$),

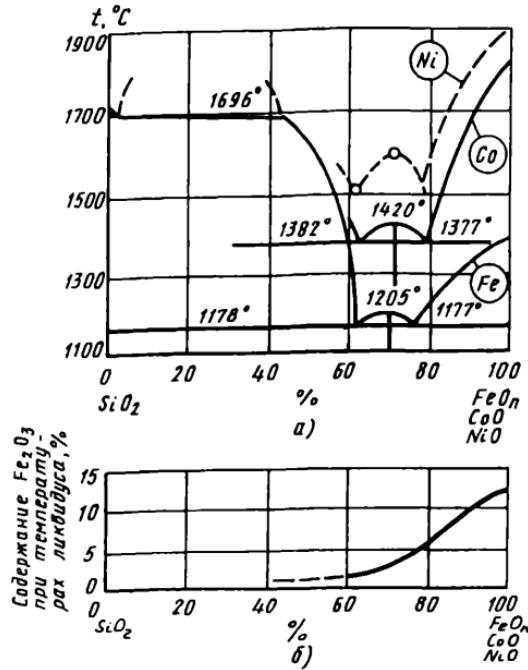


Рис. 4.22. Ликвидусы (а) диаграмм состояния систем $\text{FeO}_n\text{-SiO}_2$, CoO-SiO_2 и NiO-SiO_2 ; равновесное содержание Fe_2O_3 (б)

содержащий 29,5 % SiO_2 и имеющий температуру плавления 1209 °С. В расплаве в отсутствие восстановителя всегда содержится избыточный кислород; содержание Fe_2O_3 в жидкой фазе при температуре ликвидуса показано на рис. 4.22, б. Второй по значению кристаллической фазой является вюстит — твердый раствор Fe_2O_3 в FeO с минимальной температурой плавления 1370 °С.

На рис. 4.22, а показан также ликвидус системы CoO-SiO_2 с химическим

соединением Co_2SiO_4 , аналогичным фаялиту, но более тугоплавким — его температура плавления 1420 °С. Ортосиликат кобальта обладает полной взаимной растворимостью с Mg_2SiO_4 . Двойной силикат кобальта и калия ($\text{K}_2\text{O} \cdot \text{CoO} \cdot 3\text{SiO}_2$) образует кобальтовую смальту темно-синего цвета, широко применяемую в керамике.

Ортосиликат никеля еще более тугоплавок и также образует две эвтектики, температура плавления которых превышает 1500 °С.

Диаграмма плавкости системы $\text{Cu}_2\text{O-SiO}_2$ приведена на рис. 4.23 [35]. Система характеризуется эвтектикой с 8 % SiO_2 , плавящейся

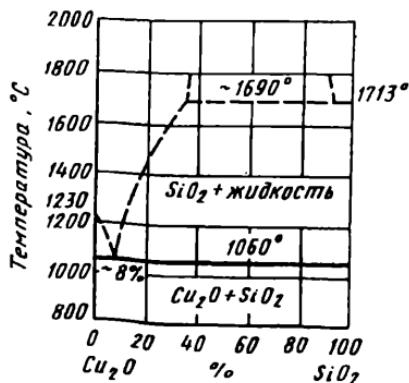


Рис. 4.23. Диаграмма плавкости системы $\text{Cu}_2\text{O-SiO}_2$

при 1060 °С; отмечено присутствие небольшого количества избыточного кислорода (CuO); химические соединения не зафиксированы.

Ферриты кобальта, никеля и меди изучены мало. Известно, что они устойчивы при температуре до

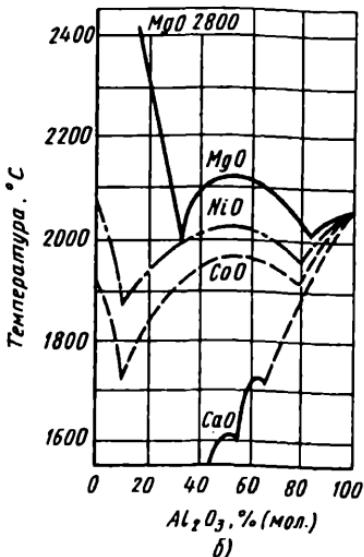
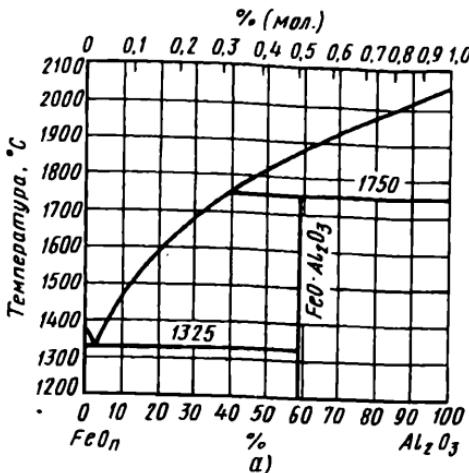


Рис. 4.24. Диаграммы плавкости:

a – $\text{FeO}-\text{Al}_2\text{O}_3$; *б* – $\text{NiO}-\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CoO}-\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$

1200 °С. При более высокой температуре начинается термическая диссоциация Fe_2O_3 .

Алюминаты железа, кобальта и никеля тугоплавки (рис. 4.24) [35]. Химическое соединение $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ плавится при температуре 1750 °С. Алюминат кобальта известен в аналитике как тенарова синь.

Обычно оксиды кобальта и никеля не выделяются из расплава в виде отдельных фаз, а входят изоморфно в силикатные или шпинелидные системы, замещая железо или магний.

Благодаря высокому содержанию железа шлаки кобальтовой плавки обычно сравнительно легкоплавки и жидкотекущи.

4.3.2. Диаграммы плавкости систем из основных шлакообразующих компонентов

Система $\text{FeO}_n-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ определяет важнейшие характеристики шлаков кобальтовой и никелевой плавок. Детальное знакомство с этой системой позволяет получать шлаки с заданной температурой плавления и требуемой вязкостью.

На диаграмме $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ (рис. 4.25) видна узкая область относительно менее тугоплавких составов, которая приурочена к соединению $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ [36].

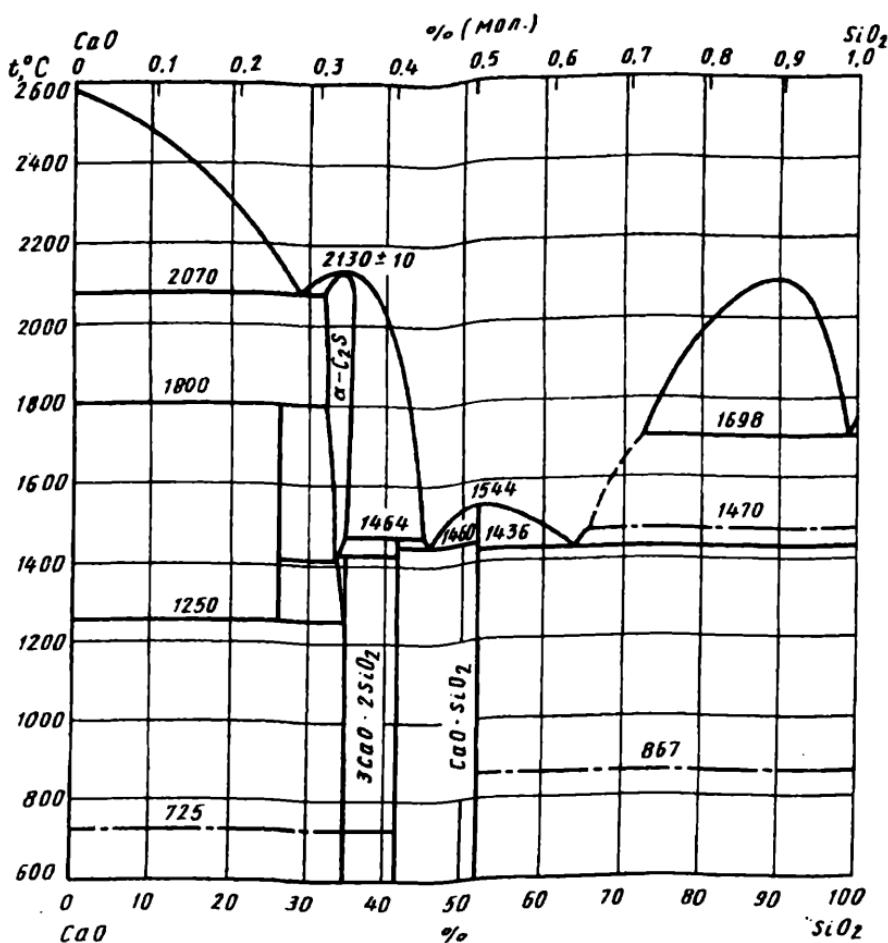


Рис. 4.25. Диаграмма состояния CaO—SiO₂

Как показано выше (см. рис. 4.22), на диаграмме FeO—SiO₂ легкоплавкая область расположена по обе стороны от соединения 2FeO·SiO₂. Как видно из тройной диаграммы FeO_n—CaO—SiO₂, область сравнительно легкоплавких составов с температурой плавления ниже 1200 °С лежит на прямой, соединяющей CaO·SiO₂ и 2FeO·SiO₂. Тройная эвтектика с температурой плавления 1093 °С соответствует точке с 48 % FeO_n, 15 % CaO, 37 % SiO₂ (рис. 4.26) [36].

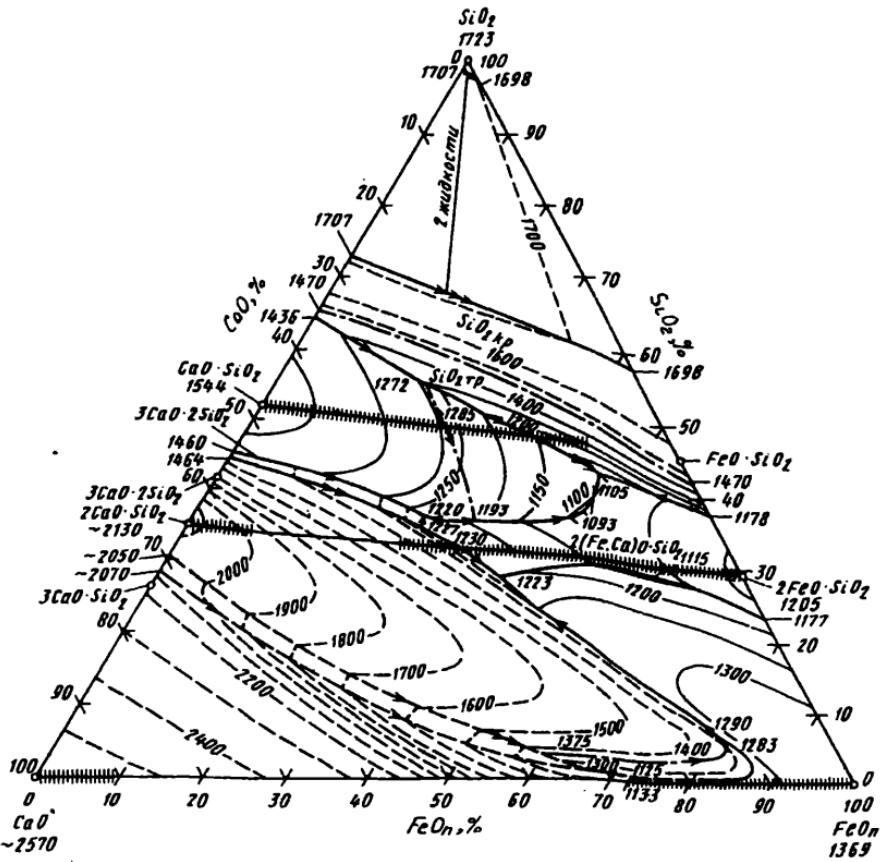


Рис. 4.26. Тройная система $\text{FeO}_n\text{--CaO--SiO}_2$ при насыщении железом. Линии со штрихами — твердый раствор

Во всем диапазоне содержаний FeO легкоплавкая область ограничена очень тугоплавкими составами как при увеличении SiO_2 , так и при увеличении содержания CaO .

На рис. 4.27 и 4.28 видно, что феррит кальция $\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ имеет температуру плавления 1228°C , феррит $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ — 1448°C [36]. В тройной системе по мере увеличения содержания FeO температура плавления снижается до 1150°C . Основные фазы — вюстит, магнетит и феррит кальция.

Тройная диаграмма FeO--MgO--SiO_2 (рис. 4.29) показывает, что эта система более тугоплавка по сравнению с системой FeO--CaO--SiO_2 ; область относительно низких температур плавления узка и сдвинута в сторону более высоких содержаний SiO_2 [36].

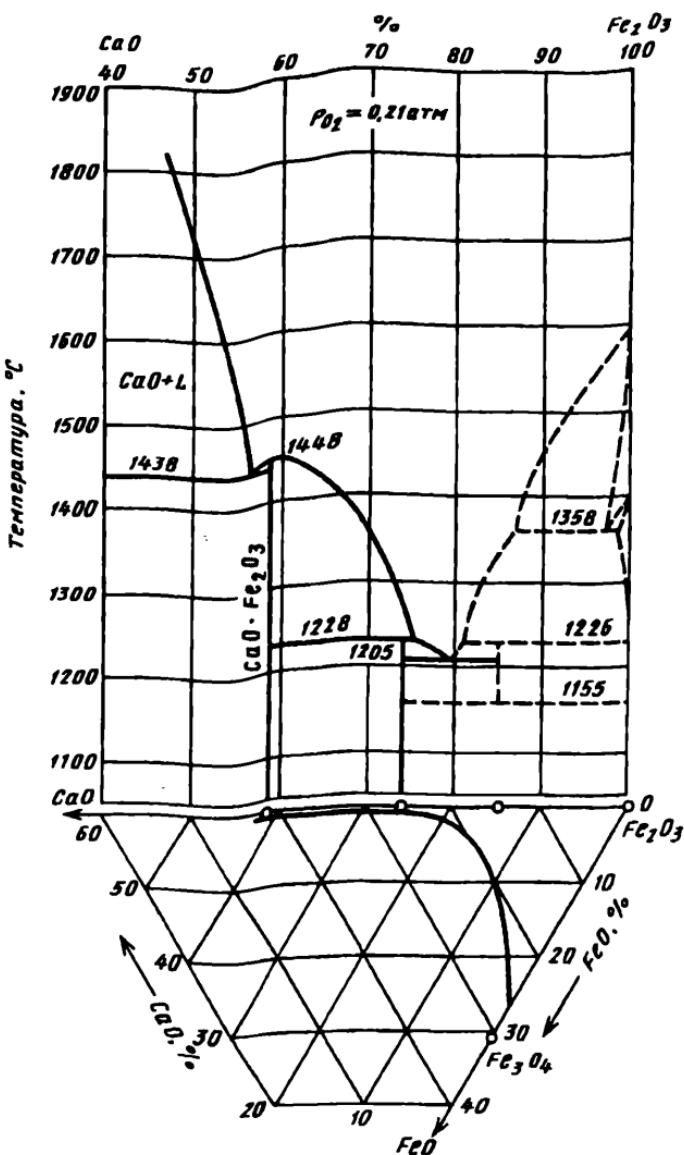


Рис. 4.27. Диаграмма состояния $\text{FeO}-\text{CaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$

При совмещении данных рис. 4.26 и 4.29 на ЭВМ Е.Я. Гуревич рассчитал, что при низкой основности трехкомпонентной системы ($\text{CaO}:\text{SiO}_2 = 0,25$) замена CaO на MgO мало влияет на температуру плавления (рис. 4.30, a) при повышенной основности ($B = 0,43$) (рис. 4.30, b) замена CaO на MgO резко повышает тугоплавкость.

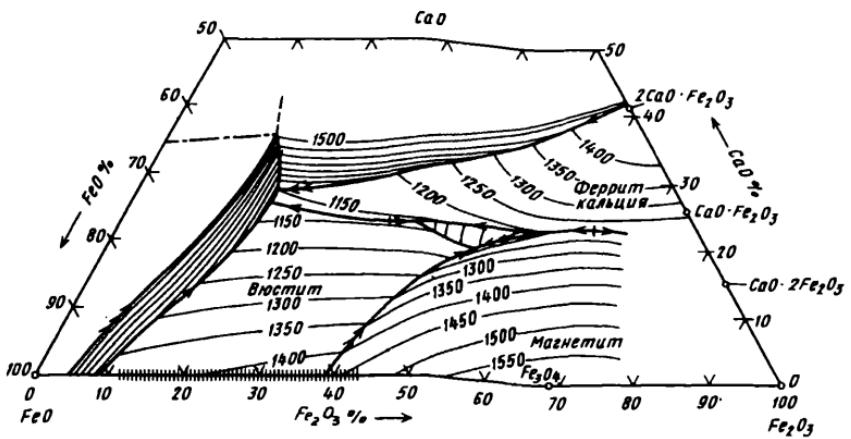


Рис. 4.28. Диаграмма состояния $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{CaO}$

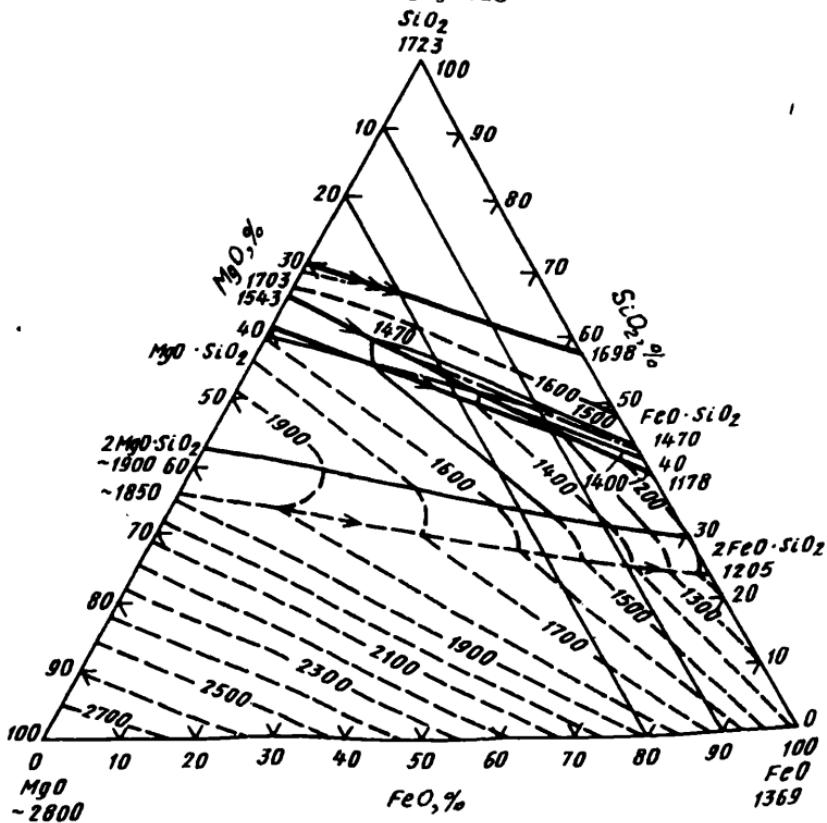


Рис. 4.29. Диаграмма плавкости системы $\text{FeO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2$

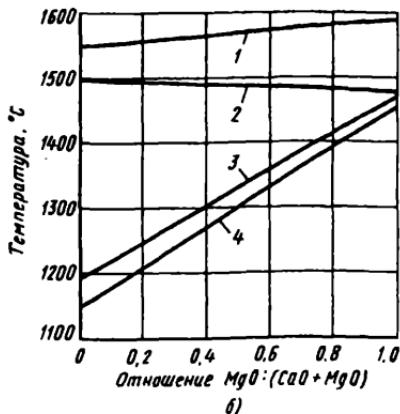
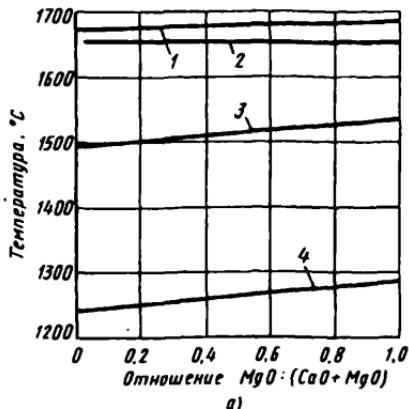
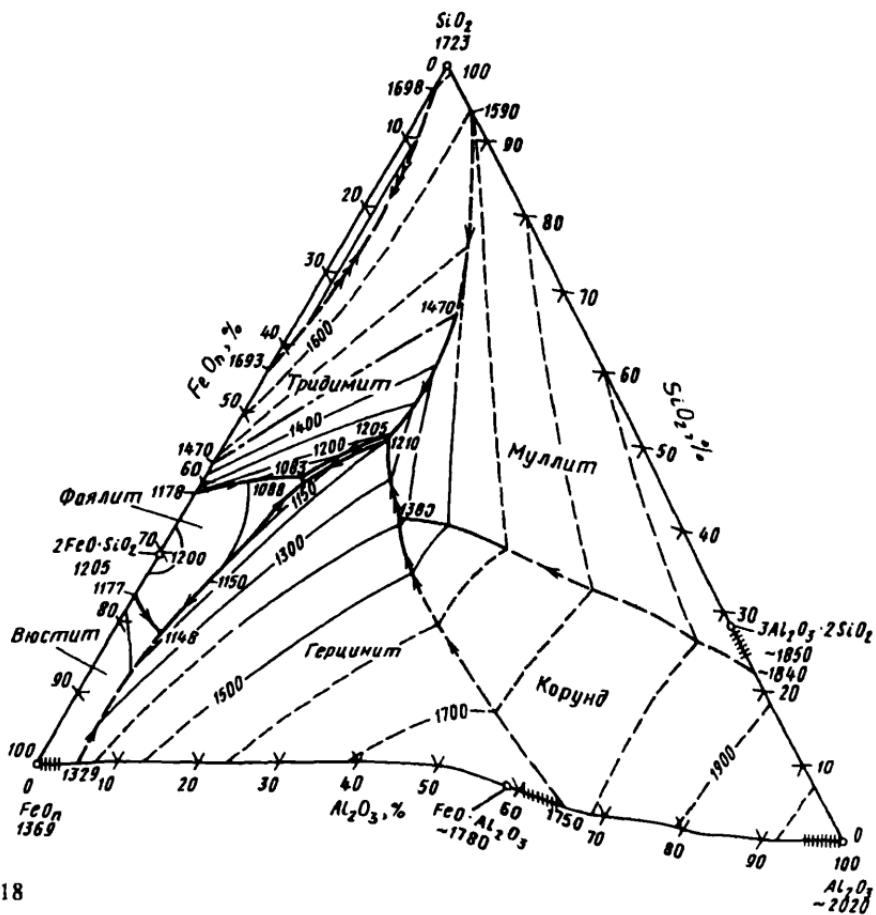


Рис. 4.30. График влияния замены CaO и MgO на температуру плавления системы $FeO-CaO$ при основности $B = CaO:SiO_2 = 0.25$ (а) и $B = 0.43$ (б):
1 — 10 % Fe; 2 — 20 % FeO; 3 — 30 % FeO; 4 — 40 % Fe



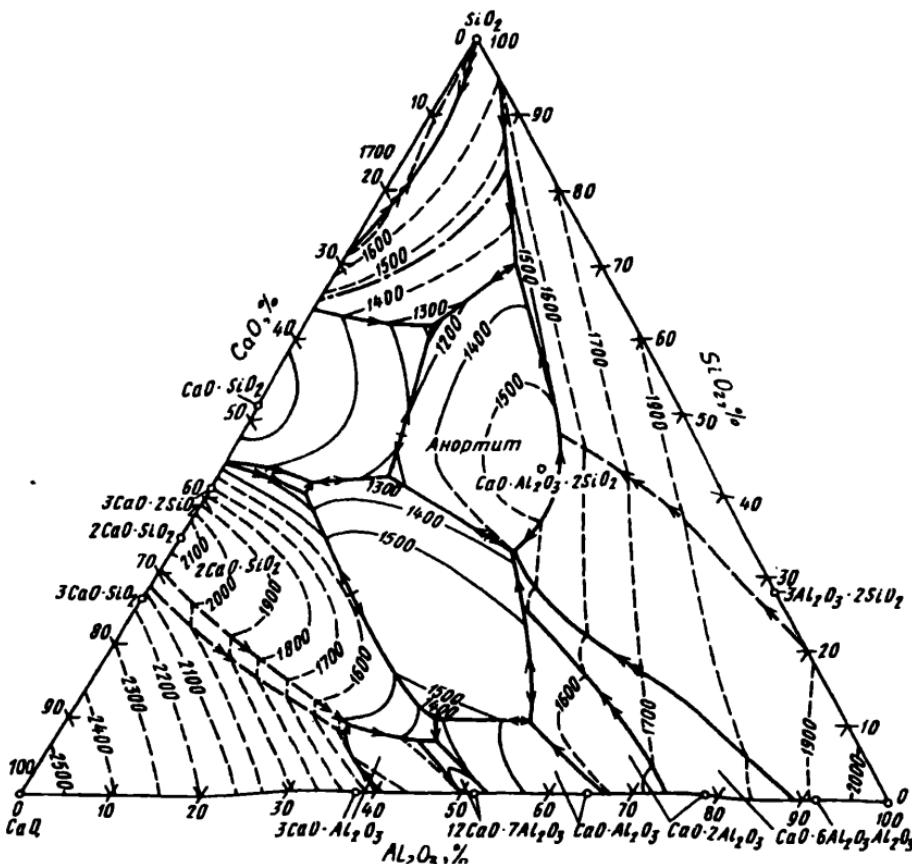


Рис. 4.32. Диаграмма плавкости $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$

В системе $\text{FeO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ тройная эвтектическая точка имеет температуру 1083°C и соответствует содержанию $13\% \text{Al}_2\text{O}_3$, $47\% \text{FeO}$, $40\% \text{SiO}_2$ (рис. 4.31) [36].

Безжелезистая система $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ более тугоплавка, однако в очень узкой области в эвтектической точке имеет температуру плавления 1170°C (рис. 4.32) [36]. Еще более тугоплавка система $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2$.

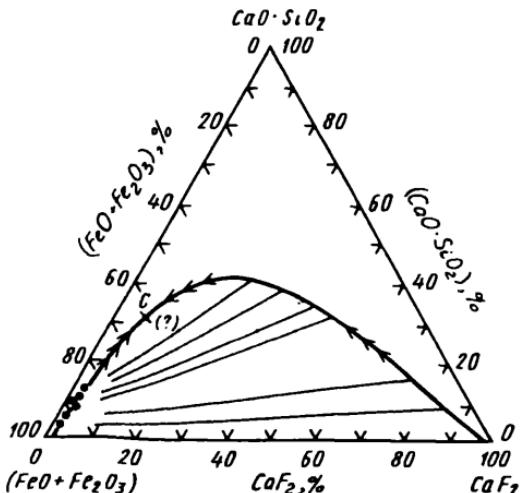
Более сложные четвертные и пяттерные системы менее изучены. Отметим, что система $\text{FeO}'_n-\text{CaO}-\text{SiO}_2$, в которую введены $5\% \text{MgO}$

Рис. 4.31. Диаграмма плавкости $\text{FeO}'_n-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$

Рис. 4.33. Область расслаивания в системе FeO_n — CaO — SiO_2 — CaF_2

и 15 % Al_2O_3 имеет наименьшую температуру плавления порядка 1200 °C при соотношении $\text{CaO}:\text{SiO}_2 = 1:1$ и содержании до 20 % FeO_n . Повышение содержания FeO повышает температуру плавления системы.

Добавка CaF_2 в систему FeO_n — CaO — SiO_2 приводит к расслаиванию на две фазы (рис. 4.33) [36].



4.4. ДИАГРАММЫ ПЛАВКОСТИ ОКСИСУЛЬФИДОВ ЖЕЛЕЗА

В основе образования окисульфида железа лежит система FeO_n — FeS , которая отличается отсутствием расслаивания в жидком состоянии. На рис. 4.34, а приведена тройная диаграмма $\text{F}-\text{FeS}-\text{O}$, на которой соединены точки двойных эвтектик FeO и FeS и показана

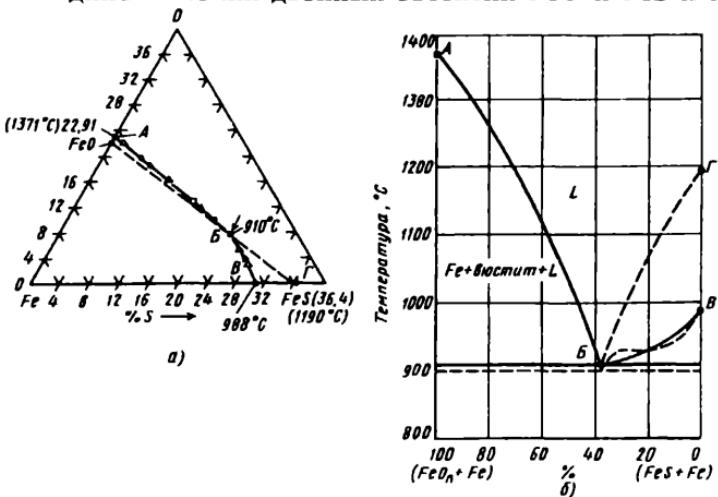


Рис. 4.34. Диаграмма состояния системы $\text{FeO}-\text{FeS}$, насыщенной железом (сплошные линии); штриховые линии — предполагаемые линии ликвидусов при стехиометрическом FeS в отсутствие растворенного железа:
а — тройная диаграмма плавкости $\text{Fe}-\text{FeS}-\text{O}$; б — квазибинарное сечение $\text{FeO}-\text{FeS}$; А — эвтектика $\text{Fe}-\text{FeO}_n$ (1371 °C); Б — тройная эвтектика (910 °C); В — эвтектика $\text{FeS}-\text{Fe}$ (988 °C); Г — стехиометрический FeS (1190 °C)

Рис. 4.35. Фазовые взаимоотношения в системе Fe—FeS—FeO при 1300 °С

тройная эвтектика при насыщении железом; температура плавления эвтектики 910 °С. На рис. 4.34,б приведена диаграмма плавкости квазибинарного сечения FeO—FeS, насыщенного железом [36].

Из рисунков видна неограниченная взаимная растворимость FeO и FeS в жидком состоянии с эвтектикой при 38 % (FeO + Fe). По данным Таркдогана и Кора, квазибинарное сечение FeS с 3,5 % Fe и FeO с 13,6 % Fe_2O_3 имеет эвтектику, содержащую

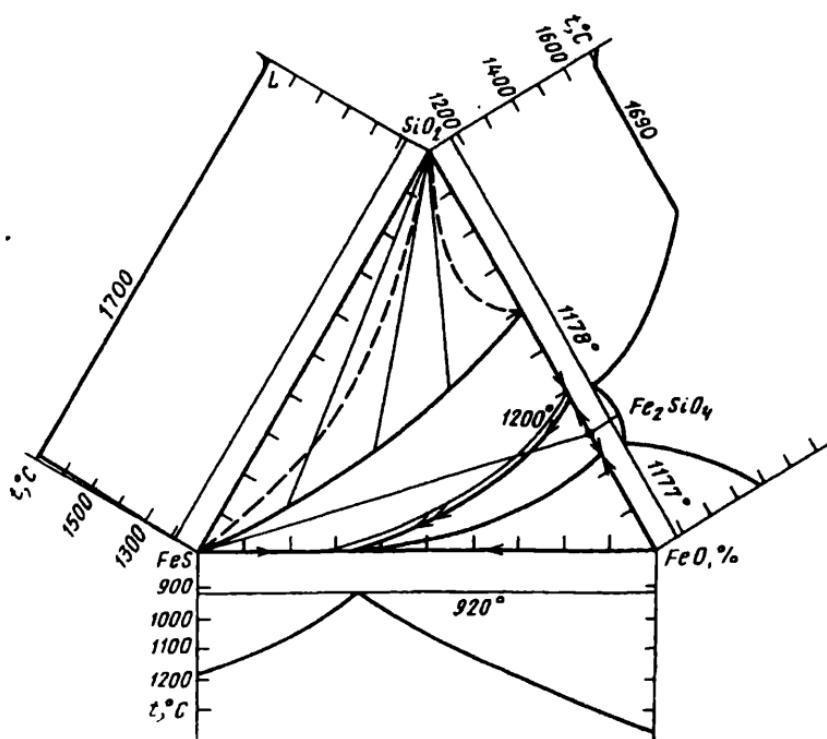
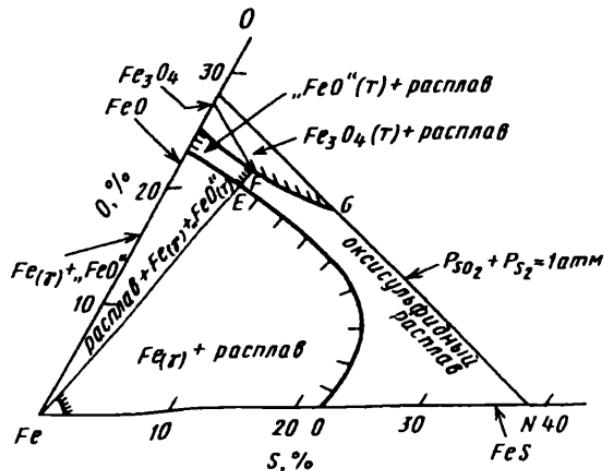


Рис. 4.36. Диаграмма плавкости псевдотройной системы FeS—FeO—SiO₂

24 % S и 7,5—9 % O₂ (65 % FeS, 5 % Fe, 30 % FeO), с температурой плавления 910 °C.

Введение значительных количеств металлического железа в систему FeS—FeO не приводит к расслаиванию при 1300 °C, но выделение твердого γ-железа при понижении температуры должно способствовать разделению фаз (рис. 4.35) [41, с. 46—57].

В присутствии диоксида кремния взаимная растворимость уменьшается и при достаточном количестве SiO₂ оксисульфид разлагается с образованием двух жидких фаз — сульфидной и силикатной (рис. 4.36) [42]. Поведение оксисульфидов, содержащих железо, никель, кобальт и медь, а также взаимодействие их с диоксидом кремния рассмотрены ниже.

4.5. ВЯЗКОСТЬ И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ СИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВОВ

Вязкость силикатных расплавов определяется их температурой, а при определенной температуре зависит главным образом от структуры кремнекислородных анионов.

Здесь и далее под вязкостью η подразумевается динамическая вязкость, выражаемая в паузах Π. В системе СИ

$$1 \text{ П} = 0,1 \text{ Па} \cdot \text{с.}$$

Снижение вязкости с повышением температуры носит экспоненциальный характер и определяется обычно экспериментальным путем для каждого состава многокомпонентной системы. Вязкость промышленных шлаков кобальтовой и никелевой плавок будет рассмотрена в последующих главах. Для теоретического описания связи вязкости с температурой считается наиболее подходящим уравнение Я.И. Френкеля

$$\eta = B e^{\frac{E_\eta}{RT}},$$

где коэффициент B зависит от температуры, а E_η — энергия активации вязкого течения, которая, по Л.Н. Шелудякову, является функцией структуры анионов.

Поскольку структура кремнекислородных анионов может выражаться через коэффициент КСА, должна быть прямая связь между вязкостью и КСА.

Л.Н. Шелудяков [25, 37], обработав многочисленные экспериментальные данные, показал, что вязкость гомогенных силикатных и алюмосиликатных расплавов при постоянной температуре является непрерывной функцией КСА.

Рис. 4.37. Зависимость вязкости расплавов системы $\text{FeO}_n\text{—CaO—MgO—5Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ от КСА при постоянных температурах

Пример зависимости вязкости системы $\text{FeO}_n\text{—CaO—SiO}_2$ с 5 % Al_2O_3 и 5 % MgO от КСА, который подсчитывался по уравнению $\text{KCA} = \text{O} : (\text{Si} + 0,75\text{Al})$, показан на рис. 4.37 [25]. В интервале изученных температур 1200–1400 °C вязкость снижается по мере увеличения КСА. Так, при 1300 °C и КСА = 3,0 вязкость расплава равна 21 П, при КСА = 4,0 вязкость снижается до 3 П.

Диаграмма вязкости системы $\text{FeO}\text{—CaO—SiO}_2$ при 1300 °C приведена на рис. 4.38 [36]. На рис. 4.39 на тройную диаграмму нанесены изолинии КСА и изокомы — линии одинаковой вязкости — при 1400 °C [25]. Совмещение показывает, что экспериментально установленные значения вязкости удовлетворительно совпадают со значениями КСА.

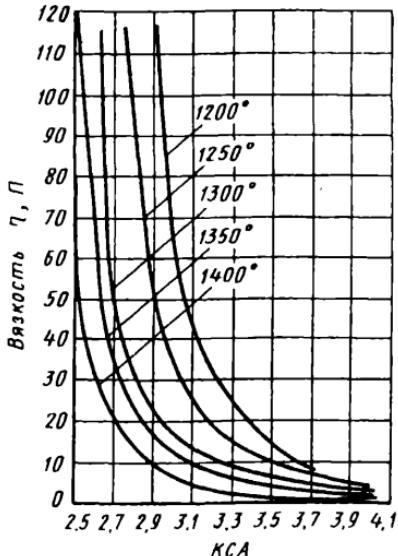
Анализируя полученные данные, авторы [25, 37] приходят к выводу, что при данной температуре, при одинаковом КСА вязкость остается неизменной независимо от состава расплава. Это позволило авторам рекомендовать подбирать состав шлаков применительно к температуре 1300 °C с КСА более 2,7 для достижения вязкости до 60 П и более 3,1 для вязкости 10–15 П.

Следует подчеркнуть, что симбатность вязкости и КСА относится к гомогенным расплавам. При этом природа модификаторов не оказывает заметного влияния на вязкость расплава. По оценке А.Н. Шелудякова, вязкость гомогенных железистых расплавов системы $\text{FeO}_n\text{—CaO—MgO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ может оцениваться на основе КСА с точностью $\pm 20\%$.

По мере снижения температуры и приближения к линиям ликвидусов, т.е. в предкристаллизационной области расхождения между η и КСА возрастают и природа катионов-модификаторов играет все большую роль.

Переход за линию ликвидуса и образование гетерогенных расплавов повышает вязкость расплава. Так, при температурах ниже 1300 °C ионы трехвалентного железа могут выкристаллизовываться в виде магнетита, что увеличивает вязкость железистого расплава.

Введение CaF_2 в безжелезистые алюмосиликатные системы в интервале 1250–1400 °C резко снижает вязкость. Для объяснения



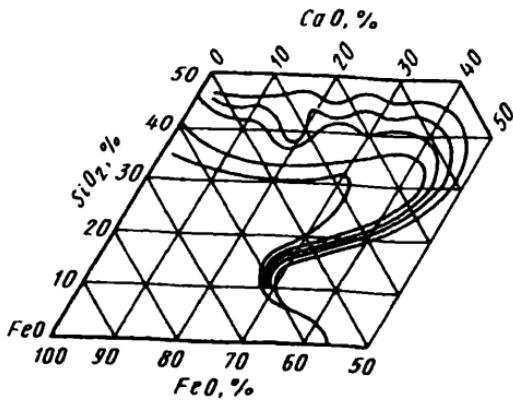


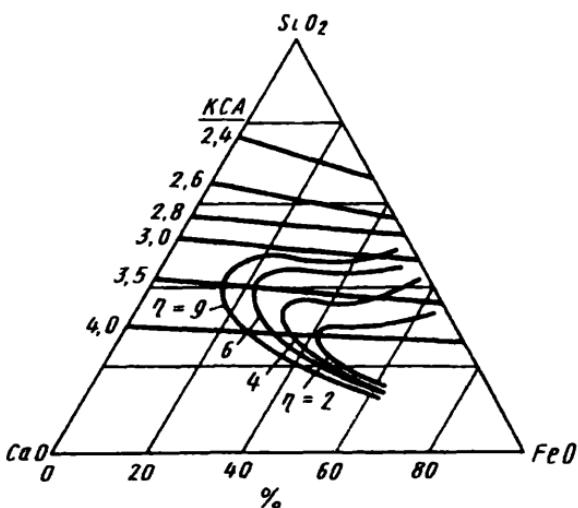
Рис. 4.38. Диаграмма вязкости шлаков системы FeO—CaO—SiO₂ при 1300 °C (по Казакевичу)

этого явления высказано предположение, что в расплаве ионы фтора замещают мостиевые ионы кислорода в кремнекислородных комплексах, приводя к деполяризации цепочек. Исходя из этих представлений, рекомендовано рассчитывать коэффициент структуры анионов по уравнению

$$KCA = (O + F) / (Si + 0,75Al).$$

Следует упомянуть, что присутствие воды существенно снижает вязкость расплавов. Именно этим объясняется жидкотекучесть вулканической лавы, которая после охлаждения и удаления паров воды оказывается тугоплавкой.

При изучении вязкости железистых шлаков Л.Н. Шелудяков и Е.Т. Изотова [25] обнаружили область составов самопроизвольно пенящихся при плавлении на воздухе и саморассыпающихся при медленном свободном охлаждении. Вспенивание происходит вследствие выделения газов при окислении или восстановлении расплавов.



Указание авторов о саморассыпании шлаков, содержащихся менее 20 % CaO, находится в противоречии с известным фактом получения саморассыпающихся шлаков с высоким содержанием CaO и соответственно с основностью $B = CaO:SiO_2 > 1$. Силикатный распад обусловлен

Рис. 4.39. Диаграмма состояния FeO—CaO—SiO₂ с изолиниями KCA и изокомами при 1400 °C

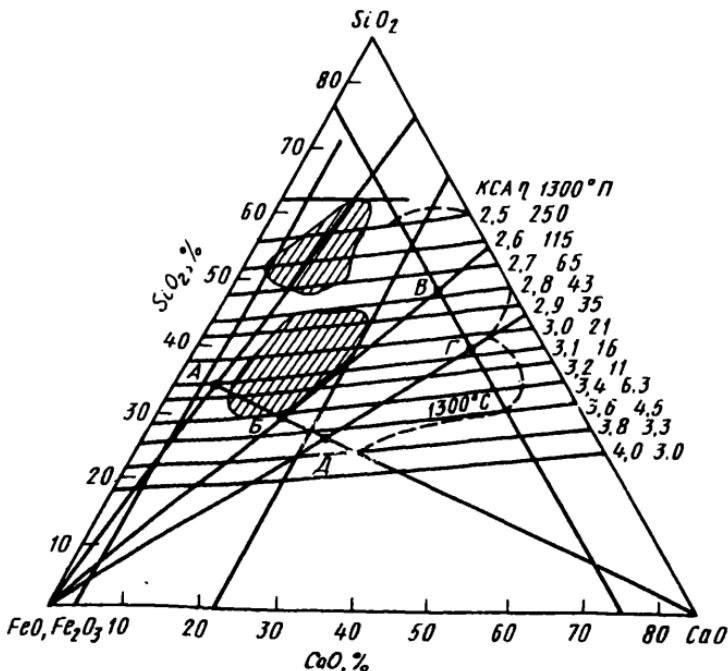


Рис. 4.40. Диаграмма FeO_n - CaO - 5MgO - $10\text{Al}_2\text{O}_5$ - SiO_2 с изолиниями КСА, изотермой 1300 °C и полями самопроизвольно вспенивающихся расплавов

лен наличием двухкальциевого силиката $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, который при 630–680 °C переходит из β -формы в γ -форму с увеличением объема примерно на 12 % [38].

На рис. 4.40 показано, как с помощью КСА вести корректирование состава шлака в процессе глубокого восстановления оксидов железа [25]. Точкой *A* обозначен состав исходного шлака в пересчете на систему FeO_n - CaO - SiO_2 - Al_2O_3 - MgO . При извлечении из этого шлака железа его состав в первом приближении будет изменяться по лучу $\text{FeO}-A$ и в интервале содержаний оксидов железа от 35 до 15 % будет проходить через область вспенивающихся шлаков. Чтобы этого избежать, необходимо с помощью добавок CaO по лучу $\text{CaO}-A$ вывести состав *A* в точку *B*, лежащую на пересечении луча $\text{CaO}-A$ с лучом, исходящим из вершины FeO_n и касательным к области вспенивания. Минимальная добавка известкового флюса, необходимо во избежание вспенивания шлака, рассчитывается по правилу рычага. Однако при глубоком извлечении железа до остаточного содержания 10 % FeO_n (точка *B*) снизится КСА с 3,5 до 2,8, что увеличит вязкость при 1300 °C с 5,5 до 43 П. Для того чтобы вяз-

кость конечного шлака не превышала 16 П, необходимо, чтобы его состав лежал на пересечении прямой, соответствующей 10 % FeO_n , с изолинией КСА = 3,1, т.е. в точке Г. Для этого потребуется добавка к исходному шлаку CaO в таком количестве, чтобы вывести состав исходного шлака в точку Д.

По аналогичным диаграммам можно оценивать изменение вязкости шлаков при различных температурах, различных добавках к исходному шлаку и различной степени восстановления оксидов железа. Однако следует подчеркнуть, что хорошее совпадение значений КСА с вязкостью и некоторыми другими характеристиками шлака наблюдается в гомогенных расплавах, а вблизи к линии ликвидуса в прикристаллизационной зоне отклонения возрастают.

Как рассмотрено выше, силикатные расплавы состоят из кремне-кислородных анионов различной сложности и свободных катионов. Если структура анионов обусловливает вязкость расплавов, то свободные катионы обеспечивают ионную электропроводимость.

Железистые силикатные шлаки, а также бескремнистый вьюстит-ный шлак (Fe_{1-x}O или FeO_n), наряду с ионами Fe^{2+} , имеют свободные электроны, обеспечивающие электронную проводимость. Таким образом, расплавленные силикаты можно характеризовать как сложную микронеоднородную ионную жидкость, обладающую в ряде случаев полупроводниковыми свойствами.

Как видно из табл. 4.4, удельная электропроводность максимальна в системе $\text{FeO}-\text{SiO}_2$; она снижается при повышении содержания SiO_2 [39]. В тройной системе синтетических шлаков электропроводность снижается по мере увеличения содержания CaO , т.е. с повышением основности расплава. Данные табл. 4.5 подтверждают эти закономерности при более низких содержаниях диоксида кремния [40].

4.4. Удельная электропроводность синтетических шлаков (по А.Вейнарту)

Состав шлака, %			Электропроводность, $\Omega^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, при температуре, °C		Состав шлака, %			Электропроводность, $\Omega^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, при температуре, °C	
FeO	CaO	SiO_2	1350	1500	FeO	CaO	SiO_2	1350	1500
70,5	—	29,5	4,49	5,57	47,7	12,4	39,9	0,73	1,17
62,9	7,0	30,1	2,45	3,56	42,1	10,9	47,0	0,41	0,76
55,1	14,3	30,6	1,51	2,57	36,8	22,1	41,1	0,55	0,95
46,8	21,9	31,3	1,10	1,51	33,0	25,7	41,3	0,45	0,86
38,2	29,8	32,0	0,80	1,24	29,0	22,6	48,4	0,26	0,52
29,3	38,0	32,7	0,59	1,10	25,2	32,7	42,1	0,33	0,84
54,5	—	45,5	0,67	1,05					

**4.5. Удельная электропроводность расплавов систем
FeO—SiO₂ и FeO—CaO—SiO₂**

Состав сплава, %			Удельная электропроводность, Ом ⁻¹ ·см ⁻¹ , при температуре, °C			
SiO ₂	CaO	FeO	1500	1400	1300	1200
19,8	—	80,2	14,3	11,5	9,0	—
20,4	9,8	69,8	7,2	5,8	4,5	3,4
22,1	—	77,9	11,8	9,8	8,0	—
21,8	5,9	72,3	6,1	5,1	4,2	3,3
28,4	—	71,6	4,1	3,1	2,3	—
28,2	19,3	52,5	2,8	2,2	1,6	1,2
28,0	33	39	2,17	1,64	1,19	—
25,5	25,0	49,5	2,94	2,26	1,68	1,2
25,9	31,8	42,3	1,95	1,47	1,07	0,75

Подводя итоги, следует отметить, что важнейшими характеристиками силикатных расплавов являются вязкость и электропроводность. Вязкость связана со структурой кремнекислородных анионов, электропроводность — с основностью шлака, гомогенность расплава — с температурой плавления.

Приведенные выше сведения о структуре и свойствах силикатных расплавов дают теоретическую основу для выбора состава шлаков в заводских процессах.

ГЛАВА 5

Закономерности распределения кобальта и никеля между продуктами плавки

5.1. РАВНОВЕСИЕ КОБАЛЬТА И НИКЕЛЯ МЕЖДУ СИЛИКАТНЫМИ И СУЛЬФИДНО-МЕТАЛЛИЧЕСКИМИ, АРСЕНИДНЫМИ И ФОСФИДНЫМИ РАСПЛАВАМИ.

При плавке материалов, содержащих кобальт в форме сульфидов или арсенидов, кобальт переходит в значительной степени в штейн и в шпейзу; при восстановительной плавке окисленного кобальтсодержащего сырья кобальт концентрируется в металлическом сплаве. При плавке окисленного сырья также возможно получение штейна вместо металлического сплава. Для этого вводят добавки, содержа-

ющие сульфиды некоторых металлов, которые взаимодействуют с расплавом оксидов или силикатов и переводят часть кобальта в сульфидную форму.

Расслаивание расплава и отделение слоя штейна, шпейзы или металлического сплава от шлака основано на ограниченной взаимной растворимости и различии в удельных весах (плотности). При этом кобальт и никель не полностью переходят в штейн, шпейзу или сплав металлов и часть их остается в шлаке; распределение кобальта между жидкими фазами носит обратимый характер и при достижении равновесия подчиняется закону действия масс (ЗДМ).

Для достижения равновесия необходимы такой перегрев расплава, который обеспечивает снижение вязкости и достаточную жидкотекучесть, а также определенная длительность выдержки, при которой успевают завершиться обменные реакции и расслаивание. Принято считать, что для быстрого и успешного расслаивания штейно-шлакового расплава необходимо нагреть шлак до такой температуры, при которой вязкость его ниже 20 П. Наличие конвекционных токов, а также перемешивание расплавов с последующим отстаиванием ускоряют достижение равновесия.

В общем случае форма нахождения кобальта в исходных материалах и состав шихты определяют природу полученного сплава, а характер сплава, в свою очередь, определяет результаты распределения кобальта между продуктами плавки после достижения равновесия.

Рассмотрим наиболее важные системы, оказывающие влияние на результаты плавки, на металлический сплав, штейн и шпейзу.

5.1.1. Система металлический сплав—шлак

При восстановлении расплава, содержащего оксиды кобальта, никеля и железа, образуется металлический сплав, который вступает в обменную реакцию с оксидами согласно уравнению



После установления равновесия распределение кобальта и никеля между продуктами плавки — сплавом и шлаком — может быть выражено уравнением условной константы равновесия

$$K_{\text{Me}/\text{Fe}} = \frac{(\text{Me}) [\text{Fe}]}{[\text{Me}] (\text{Fe})}, \quad (5.2)$$

где в квадратных скобках помещены концентрации металлов в сплаве, в круглых — в шлаке в %*.

* Примечание. В уравнении константы равновесия в числителе должен быть состав продуктов реакции (5.1), в знаменателе — исходные составы. По традиции здесь и далее в числитель ставят исходные составы (5.2), и все константы являются обратными величинами термодинамических констант: $K_{\text{термод}} = 1/K_{\text{Me}/\text{Fe}}$.

Для более строгого выражения закона действия масс в уравнение константы равновесия следует подставлять их активности. При этом идеальная константа может быть выражена с помощью условной константы равновесия K и коэффициентов активности:

$$K'_{\text{Me}/\text{Fe}} = \frac{(Me) \gamma_{(Me)} [Fe] \gamma_{(Fe)}}{[Me] \gamma_{[Me]} (Fe) \gamma_{(Fe)}} = K_{\text{Me}/\text{Fe}} \frac{\gamma_{(Me)} \gamma_{(Fe)}}{\gamma_{[Me]} \gamma_{(Fe)}} . \quad (5.3)$$

Когда все коэффициенты активности мало отличаются от единицы или когда их соотношение в уравнении (5.3) близко к единице, значения условной и идеальной констант равновесия совпадают; в остальных случаях имеет место расхождение, и при разных концентрациях металлов условные константы равновесия не сохраняют постоянства своих значений.

Практически используют уравнение (5.2), подчеркивая условный характер этой константы. Если переписать уравнение (5.2)

$$(Me) = K [Me] \frac{(Fe)}{[Fe]} , \quad (5.4)$$

то становится очевидным, что содержание кобальта и никеля в шлаке зависит от содержания этих металлов в металлическом сплаве и от содержания железа в шлаке.

Согласно термодинамическому расчету [43, 44], условные константы равновесия приведены в табл. 5.1.

Значения констант равновесия для кобальта и никеля изучались многими исследователями, обзор работ которых приведен в [45, 46].

5.1. Расчетные значения условных констант равновесия по Я.И. Герасимову

Реакция	Температура, °C			
	1200	1400	1500	1600
$\text{CoO} + \text{Fe} \rightleftharpoons \text{Co} + \text{FeO}$	0,021	0,034	0,043	0,053
$\text{NiO} + \text{Fe} \rightleftharpoons \text{Ni} + \text{FeO}$	0,006	0,010	0,013	0,017
$\text{CoO} + \text{Ni} \rightleftharpoons \text{Co} + \text{NiO}$	0,284	0,297	0,302	0,323
$\text{Cu}_2\text{O} + \text{Fe} \rightleftharpoons 2\text{Cu} + \text{FeO}$	0,0002	0,0006	0,0010	0,0018

Первыми исследователями равновесий обменных реакций с получением металлического сплава с кобальтом и железом были В. Яндер и А. Кригер, И. Д. Резник, Ф. Т. Киреенко, Н. И. Грань и А. А. Цейдлер, с никелевым сплавом — Цур-Штрессен, В. Яндер и Г. Зенф, Н. И. Грань и А. А. Цейдлер. Рассчетные данные Я. И. Герасимова хорошо совпали с экспериментальными данными.

Кобальтовая константа при 1400 °С в системе сплав — силикатный или ферритный шлак

$$K_{\text{Co}/\text{Fe}^0} = 0,03 - 0,04,$$

никелевая константа

$$K_{\text{Ni}/\text{Fe}^0} = 0,005 - 0,008.$$

Здесь значком Fe^0 мы обозначаем присутствие металлического или атомарного железа при расчете константы равновесия.

Значительно меньшее значение константы равновесия никеля характеризует способность его отделяться от железа в большей степени, чем кобальт, который по своим свойствам ближе к железу, чем никель.

При постоянной температуре условная константа равновесия реакции (5.1) сохраняет неизменное значение в широком интервале концентраций.

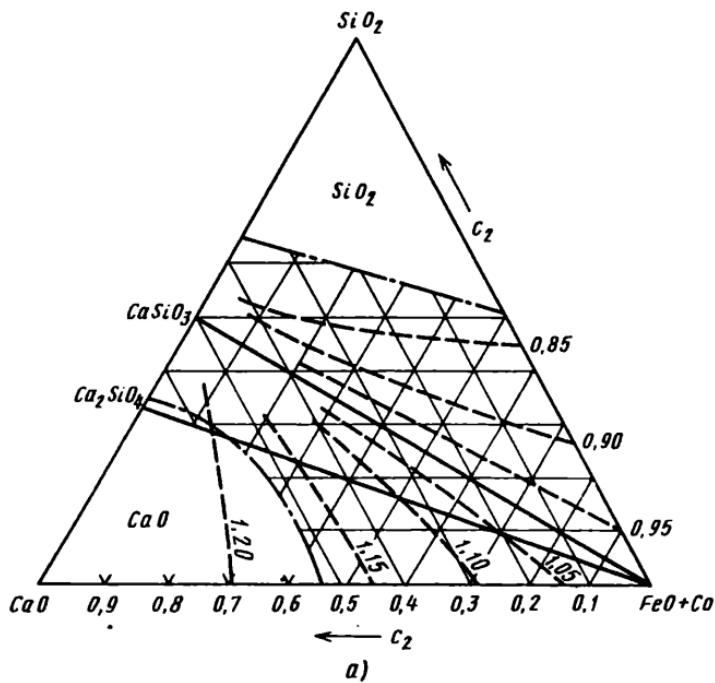
Подчинение идеальному закону действия масс при распределении кобальта и никеля между металлическим сплавом и шлаком может быть объяснено близостью размеров ионов всех трех металлов и сходством их свойств. По-видимому, изменение активности кобальта, никеля и железа подчиняется одинаковым закономерностям, вследствие чего отношение коэффициентов активности в уравнении (5.3) мало изменяется при различных концентрациях металлов.

По этим же причинам присутствие диоксида кремния в шлаке должно мало влиять на значение константы равновесия при неизменной температуре, что наглядно видно из диаграммы изоактивностей, приведенной в гл. 1. Если в силикатном расплаве присутствует оксид кальция, он связывает кремнезем и еще в большей мере уменьшает влияние последнего на сдвиг равновесия.

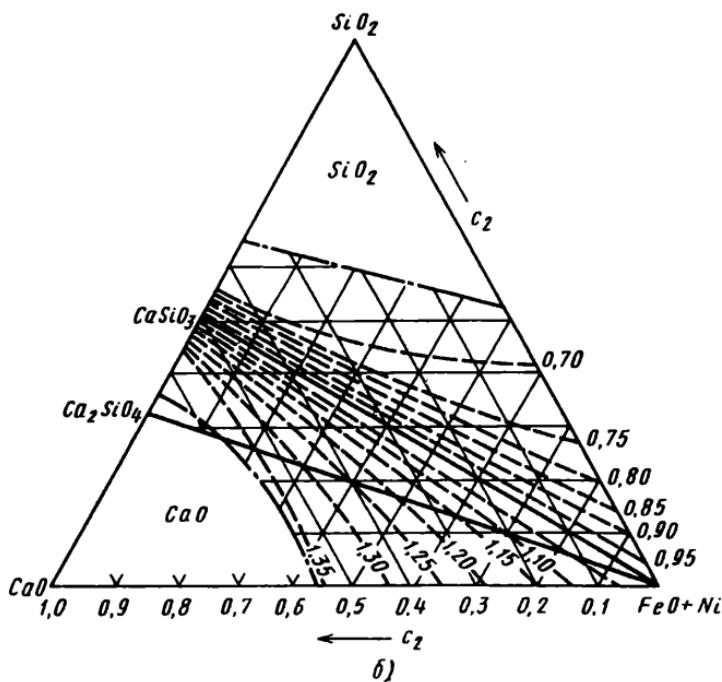
На рис. 5.1. [1] показано влияние состава шлака на значение константы равновесия: при соотношении $\text{CaO}:\text{SiO}_2$, соответствующем

Рис. 5.1. Изменение константы равновесия в расплавах, содержащих CaO и SiO_2 при 1600 °С:

a — реакция $\text{FeO} + \text{Co}$; *b* — реакция $\text{FeO} + \text{Ni}$



a)



b)

соединению CaSiO_3 , присутствие CaO и SiO_2 совсем не влияет на значение константы равновесия и поправочный коэффициент при константе равен единице.

Если в расплаве присутствует больше SiO_2 , чем требуется для образования CaSiO_3 , то константа равновесия уменьшается на значение, определяемое коэффициентами, приведенными на рис. 5.1, которые меньше единицы. При избытке CaO константа равновесия растет, что выражается значениями коэффициентов больше единицы; содержание кобальта и никеля в шлаке при избытке SiO_2 должно соответственно немногого снижаться, при избытке CaO — несколько повышаться.

Экспериментальные данные о влиянии замены части FeO на CaO в шлаке на равновесие реакции (5.1) разноречивы.

В.С. Морачевская, С.Е. Вайсбурд, В.И. Хейфец [47] установили, что введение 8–10 % CaO в железистые шлаки снизило значение константы равновесия $K_{\text{Co}/\text{Fe}^0}$ с 0,041 до 0,032, $K_{\text{Ni}/\text{Fe}^0}$ — с 0,010 до 0,008. По данным Л.Ш. Цемехмана и др. [48], при 25 % CaO в шлаке константы снижаются: $K_{\text{Co}/\text{Fe}^0}$ — до 0,003, $K_{\text{Ni}/\text{Fe}^0}$ — до 0,006.

Е.И. Майзель и др. [49] определили, что при 1580 °C активность FeO растет при увеличении основности шлака в расплаве $\text{FeO}-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2$:

$$B = (\Sigma \text{MeO}) / 2\text{SiO}_2. \quad (5.5)$$

При $B = 0,42$ % (ат.) γ_{FeO} равен 0,42, при $B = 0,47$ увеличивается до 0,52. Коэффициент активности диоксида кремния γ_{SiO_2} , наоборот, падает: при $N_{\text{SiO}_2} = 0,42$ $\gamma_{\text{SiO}_2} = 0,4$, а при $N_{\text{SiO}_2} = 0,56$ $\gamma_{\text{SiO}_2} = 1,6$. Позднее С.Е. Вайсбруд, Н.Н. Новикова, Е.И. Майзель [50] пришли к выводу, что введение в расплав до 30 % CaO вместо FeO почти не меняет коэффициента активности FeO .

Исследованиями Т.А. Багровой, А.Д. Васкевича, В.Я. Зайцева, В.А. Кукоева [51] установлено, что γ_{FeO} увеличивается с 0,8 в шлаке с 56,9 % FeO , 39,3 % SiO_2 без CaO до 1,2 в шлаке с 5,6 % CaO , 41,9 % FeO , 46,8 % SiO_2 . Введение в шлак CaO сужает область гомогенности по Fe_3O_4 .

По данным В.К. Новикова [52], активность FeO в тройной системе $\text{FeO}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ мало изменяется при замещении FeO на CaO в пределах содержания CaO до 40 % при SiO_2 до 40 %.

Авторы работ [47, 48] утверждают, что добавка CaO в шлак сдвигает равновесие обменной реакции в "полезную" сторону — уменьшая $K_{\text{Me}/\text{Fe}}$, авторы работ [49 и 51] утверждают, что рост

основности и соответственно CaO увеличивает активность FeO, т.е. действует во "вредную" сторону, а авторы работ [50 и 52] считают, что введение до 30—40 % CaO вместо FeO почти не влияет на равновесие реакции (5.1). Таким образом, влияние введения CaO на равновесие обменной реакции $\text{MeO} + \text{Fe}$ при неизменной температуре незначительно.

Повлиять на снижение потерь кобальта и никеля со шлаками через сдвиг равновесия можно, изменения температуру.

Согласно термодинамическим расчетам понижение температуры приводит к сдвигу реакции (5.1) вправо и выражается в уменьшении условной константы равновесия (см. табл. 5.1).

Л.Ш. Цемехман и С.Е. Вайсбурд [53] установили температурную зависимость $K_{\text{Co}/\text{Fe}}^0$ для системы вюрцититный шлак—феррокобальт:

$$\lg K_{\text{Co}/\text{Fe}}^0 = 0,8312 - 4099,2/T. \quad (5.6)$$

Н.И. Грань и А.А. Цейдлер [45] уточнили влияние температуры на $K_{\text{Ni}/\text{Fe}}^0$ между металлическим и шлаковым, не содержащим кремнезема расплавами в интервале 1510—1609 °C и выразили эту зависимость уравнением

$$\lg K_{\text{Ni}/\text{Fe}}^{\text{обр}} = 6536,6/T - 1,687. \quad (5.7)$$

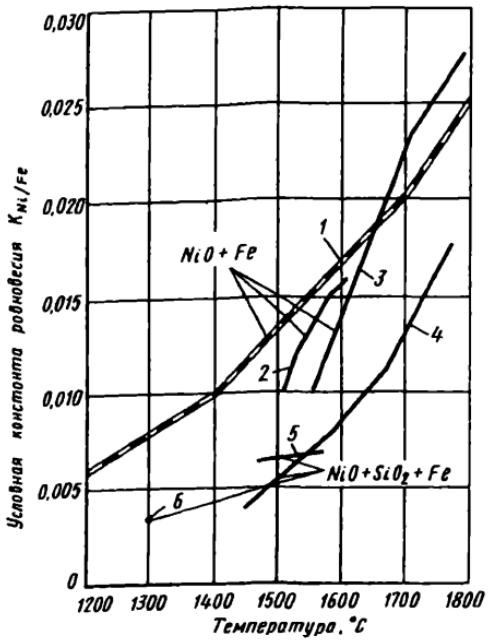
Заметим, что здесь $K_{\text{Ni}/\text{Fe}}^{\text{обр}}$ является обратной величиной $K_{\text{Ni}/\text{Fe}}$, так как правая часть уравнения (5.1) вынесена в числителе.

На рис. 5.2 приведены экспериментальные данные по влиянию температуры на равновесие никеля в сопоставлении с расчетами Я.И. Герасимова. Константа $K_{\text{Ni}/\text{Fe}}$ при 1500 °C в присутствии SiO_2 , равная 0,006—0,008, растет с повышением температуры, удваиваясь при 1750 °C.

Предел снижения температуры ограничен температурой плавления сплава и областью гомогенности шлакового расплава. Согласно диаграммам состояния введение CaO в пределах до 25 % расширяет область гомогенности силикатно-железистых шлаков, что позволяет несколько снижать температуру, и, следовательно, в какой-то мере уменьшать содержание кобальта и никеля в шлаках.

Вернемся к сравнению кобальтовой и никелевой констант. Используя значения табл. 5.1, можно подсчитать, что при одинаковом содержании железа в шлаке, например 60 %, и содержании в сплаве 10 % никеля содержание никеля в шлаке должно быть при равновес-

Рис. 5.2. Зависимость значения константы равновесия $K_{Ni/Fe}$ от температуры, по данным различных авторов: 1 — Я.И. Герасимов — расчет; экспериментальные данные; 2 — Н.И. Грани и А.А. Цейдлер; 3, 4 — Яндер, Зенф; 5 — Цур-Штрассен; 6 — Ванг, Санстадер, Тогури



ции равно 0,09 %, если же сплав при тех же условиях содержит вместо никеля 10 % Со, то в шлаке будет соответственно 0,29 % Со.

Повышение в 3,3 раза содержания в шлаке кобальта по сравнению с никелем при одинаковом содержании кобальта или никеля в металлическом сплаве хорошо характеризуется отношением их констант равновесия:

$$(Co):(Ni) = K_{Co/Fe} : K_{Ni/Fe} = 0,043 : 0,013 = 3,3. \quad (5.8)$$

При одновременном присутствии никеля и кобальта в расплаве каждый из них ведет себя независимо, распределяясь между фазами в соответствии со своими константами равновесия.

Возможность отделения кобальта от никеля может быть охарактеризована протеканием реакции



условная константа равновесия этой реакции выражается уравнением

$$K_{Ni/Co} = \frac{(Ni)[Co]}{[Ni](Co)}. \quad (5.10)$$

Значение этой константы определено экспериментально, рассчитано теоретически (см. табл. 5.1) и может быть получено косвенным путем по значению двух сопряженных констант:

$$K_{Ni/Co} = \frac{K_{Ni/Fe}}{K_{Co/Fe}} = \frac{(Ni)[Fe][Co](Fe)}{[Ni](Fe)(Co)[Fe]} = \frac{(Ni)[Co]}{[Ni](Co)}. \quad (5.11)$$

Все методы определения $K_{\text{Ni}/\text{Co}}$ дали сравнительно близко сходящиеся значения. Большое значение этой константы показывает, что отделить кобальт от никеля в расплаве труднее, чем отделить кобальт от железа.

Как установил Н.И. Грань [54], присутствие меди не оказывает влияния на распределение кобальта между фазами. Однако если медь в сплаве замещает железо, то снижение содержания железа вызывает уменьшение содержания кобальта в шлаке.

К представлению о равновесии между шлаком и металлическим сплавом можно подойти с другой стороны — через учет окислительно-го потенциала газовой среды.

Е.Гримзи и А.Бисвас [55], С.Ванг, Н.Сантандер и И.Тогури [56] изучали влияние состава газовой среды на растворимость в шлаке никеля и кобальта над металлической фазой.

Были проведены лабораторные плавки с фаялитовым шлаком и сплавами никеля и кобальта с золотом в строго контролируемой среде $\text{CO} + \text{CO}_2$.

Проводим взаимосвязь $\text{CO}_2:\text{CO}$ с P_{O_2} по О.А. Есину и П.С. Гельду:

$\text{CO}_2:\text{CO}$	0,5	1,6	5,2	16,5	51,8
P_{O_2} , атм	10^{-10}	10^{-9}	10^{-8}	10^{-7}	10^{-6}
P_{O_2} , кПа	10^{-8}	10^{-7}	10^{-6}	10^{-5}	10^{-4}

Изучив влияние кислородного потенциала газовой среды P_{O_2} в интервале от 10^{-6} до 10^{-10} атм (в системе СИ 1 атм = $= 1,01325 \cdot 10^6$ Па), установили, что никель и кобальт в шлаке находятся в форме оксидов и что равновесное содержание этих металлов в шлаке может быть выражено уравнением

$$(\text{Me}) = K a_{[\text{Me}]} P_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}}, \quad (5.12)$$

где (Me) — массовая доля никеля или кобальта в шлаке, %; P_{O_2} — парциальное давление кислорода, атм; $a_{[\text{Me}]}$ — активность никеля или кобальта в металлическом сплаве.

Экспериментальные данные показали, что в зависимости от P_{O_2} содержание в шлаке никеля и кобальта менялось в десятки раз.

Так, при $P_{O_2} = 10^{-10}$ атм шлак содержал 0,09 % Ni, а при $P_{O_2} = 10^{-7}$ атм – 3,78 % Ni.

Над сплавом с 20 % Co при 1300 °C содержание кобальта в шлаке увеличивалось с 2,5 % при $P_{O_2} = 10^{-10}$ атм до 17 % при $P_{O_2} = 10^{-7}$ атм.

На первый взгляд, оценка потерь кобальта и никеля со шлаками по окислительному потенциалу газовой среды не менее продуктивна, чем с помощью константы равновесия. Однако если в расплаве одновременно присутствует и железо, то P_{O_2} оказывается также на степени перехода железа в шлак, что приводит к обменной реакции. Когда мы подсчитали константы по экспериментальным данным С.Ванга, то появились описанные ранее значения $K_{Co/Fe}^0$ и $K_{Ni/Fe}^0$.

Так, применительно к двум примерам распределения никеля, приведенным выше, константы равновесия были одинаковы и равны 0,004 и 0,003.

Это и неудивительно, так как если совместно решить уравнение (5.12) для никеля и железа, поделив одно на второе,

$$\frac{(Me)}{(Fe)} = \frac{K' a_{[Me]} P_{O_2}^{\frac{1}{2}}}{K'' a_{[Fe]} P_{O_2}^{\frac{1}{2}}} = K \frac{a_{[Me]}}{a_{[Fe]}}, \quad (5.13)$$

получается уравнение константы равновесия. Таким образом подтверждено, что потери кобальта и никеля со шлаками определяются распределением железа; при этом газовую среду можно не учитывать, так как в уравнении учтено действие газовой среды через ту или иную степень перехода оксида железа в металлический сплав.

5.1.2. Система штейн–шлак

Сульфидирование оксидов кобальта и никеля сульфидом железа в силикатном расплаве может быть выражено схематически реакцией



Условная константа равновесия этой реакции выражается уравнением

$$K_{Me/Fe} = \frac{(Me)[Fe]}{[Me](Fe)}, \quad (5.15)$$

где в квадратных скобках даны концентрации металлов в штейне — сульфидном сплаве, в круглых — в шлаке.

По форме уравнения (5.14) и (5.15) для штейнов идентичны уравнениям (5.1) и (5.2) для металлических сплавов, но в них вводится общее содержание в штейне — в форме сульфидов, металлов, оксидов. Чтобы отличать условные константы равновесия для штейнов, в обозначении $K_{\text{Me}/\text{Fe}}$ мы не ставим у Fe значок 0 (Fe^0), которым обозначали металлическую форму.

Как известно, константа равновесия может быть рассчитана на основании термодинамического уравнения

$$-\Delta G = RT \ln K, \quad (5.16)$$

где изменение свободной энергии Гиббса ΔG реакции взаимодействия оксида с сульфидом или металлом соответственно равно:

$$\Delta G' = (G_{\text{FeO}} - G_{\text{FeS}}) - (G_{\text{MeO}} - G_{\text{MeS}}), \quad (5.17)$$

$$\Delta G'' = (G_{\text{FeO}} - G_{\text{Fe}}) - (G_{\text{MeO}} - G_{\text{Me}}), \quad (5.18)$$

Сопоставление уравнений показывает, что изменение свободной энергии реакции с металлом (5.18) должны быть больше, чем реакции с сульфидом (5.17), так как при образовании сульфида из металла уже произошло частичное изменение свободной энергии. Однако, как указано в примечании на с. 129, мы пользуемся "перевернутой" константой, которая для уравнения (5.17) больше, чем для (5.18), и соответственно шлаки по уравнению (5.18) беднее.

Так как при образовании ряда других сплавов изменение свободной энергии имеет тот же знак, что и для сульфида, константа равновесия подобных сплавов со шлаком должна быть больше константы равновесия по уравнению (5.18). Следует вывод, что теоретически можно ожидать, что при прочих равных условиях с учетом "перевернутых" констант извлечение кобальта и никеля при плавке на металл будет выше, чем на любой другой сплав.

Первые исследования по влиянию добавки серы на равновесии $\text{NiO} + \text{Fe}$ были проведены Цур-Штрассеном, а по равновесию $\text{NiO} + \text{FeS} — \text{V. Яндером, Н. Цвайером и Г. Зенфом, Д. И. Деркачевым, А. А. Цейдлером, по равновесию } \text{CoO} + \text{FeS} — \text{Н. П. Диевым и В. Н. Грибовским, затем по обоим металлам — И. Д. Резником и А. А. Цейдлером [46, 63].}$

Проведенными лабораторными плавками установлено следующее.

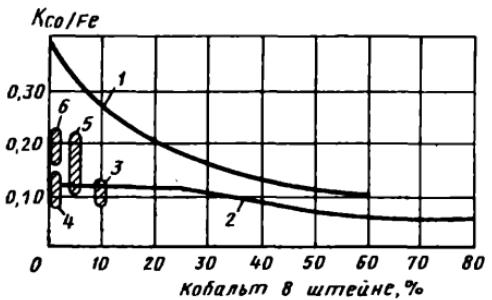


Рис. 5.3. Зависимость условной константы равновесия $K_{Co/Fe}$ от содержания кобальта в штейне, по лабораторным плавкам и по заводским анализам:
 1 — лабораторные плавки в атмосфере азота; 2 — то же в восстановительной атмосфере, заштрихованные области — подсчитаны по анализам следующих заводских продуктов шахтных плавки;
 3 — вторичных конвертерных шлаков;
 4, 5 — рядовых конвертерных шлаков;
 6 — никелевого агломерата

1. Реакции сульфидирования силикатов кобальта и никеля сульфидом железа являются обратимыми, а распределение металлов между двумя образующимися жидкими фазами приближается к равновесному.

2. Условная константа равновесия реакции силиката кобальта с сульфидом железа, взятых в стехиометрических количествах согласно уравнению (5.14), при 1300°C $K_{Co/Fe}$ равна 0,10, при плавках в атмосфере азота по мере снижения содержания кобальта и увеличения содержания железа в сульфидном сплаве значение константы возрастало с 0,10 до 0,40 и более. В восстановительной атмосфере значения $K_{Co/Fe}$ были ниже и влияние содержания железа в штейне менее заметно, что объяснялось присутствием восстановленных металлов и меньшим содержанием серы (рис. 5.3).

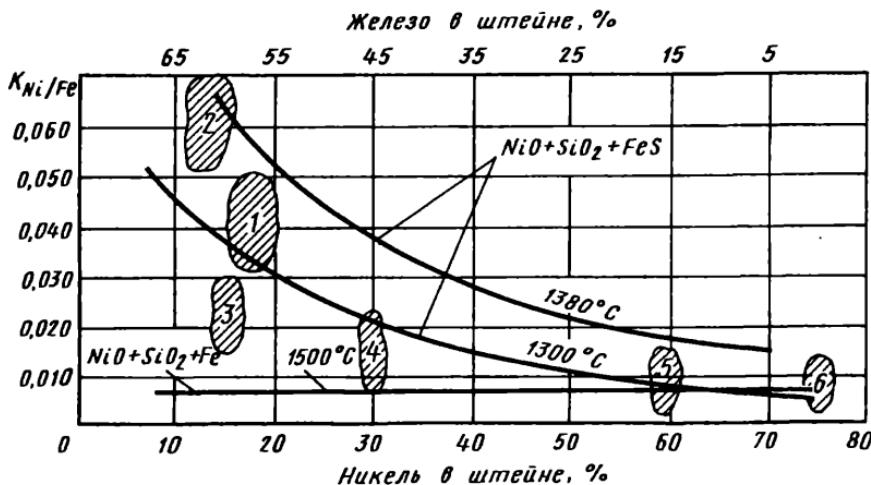


Рис. 5.4. Зависимость условной константы равновесия $K_{Ni/Fe}$ от содержания никеля в штейне и в металлическом сплаве, по лабораторным плавкам и по заводским анализам:

1, 2 — шахтная плавка окисленной никелевой руды на штейн; 3 — то же конвертерных шлаков; 4 — —" — вторичных конвертерных шлаков на штейн; 5 — последний слив шлака при конвертировании кобальтового штейна; 6 — то же никелевого штейна

3. Условная константа равновесия силиката оксида никеля с сульфидом железа, взятых в стехиометрическом соотношении согласно уравнению (5.14), при 1300 °C лежит в пределах 0,005–0,008; при этом условная константа подсчитана по элементным анализам продуктов плавки, независимо от формы нахождения никеля и железа в шлаке и в штейне. Значение идеальной константы равновесия при богатом штейне с учетом активности компонентов мало отличалось от значения условной константы [71].

Изменение содержания диоксида кремния в шлаке в пределах 31–42 % и содержания оксида кальция от 0,3 до 29 % сравнительно мало влияло на значение $K_{\text{Ni}/\text{Fe}}$, которое колебалось от 0,005 до 0,010.

При повышении содержания железа в сульфидном сплаве значения $K_{\text{Ni}/\text{Fe}}$ увеличиваются до 0,050, как это видно из рис. 5.4. Для сравнения на этом рисунке показано, что $K_{\text{Ni}/\text{Fe}^0}$ — константа равновесия шлака с металлическим сплавом — мало изменяется в широком интервале содержаний железа и никеля в ферроникеле.

Установленный [57] факт увеличения $K_{\text{Co}/\text{Fe}}$ и $K_{\text{Ni}/\text{Fe}}$ при снижении содержания кобальта и никеля в сульфидном сплаве не находил убедительного объяснения и служил основанием для отрицания некоторыми авторами применимости ЗДМ к описанию обменных реакций $\text{MeO} + \text{FeS}$, особенно в отношении никеля. В попытке найти причины роста констант было обращено внимание на то, что симбатно с увеличением условной константы равновесия растет содержание магнетита в штейне. Так, при получении богатого по никелю сульфидного сплава с малым содержанием железа сумма трех компонентов $\text{Ni} + \text{Fe} + \text{S}$ была близка к 100 %, а содержание серы было ниже стехиометрического, т.е. штейн был металлизирован. По мере снижения содержания никеля и увеличения содержания железа в штейне сумма трех компонентов уменьшалась и в штейне появлялся магнетит. Была сделана попытка учесть растворимость оксидов в сульфидном сплаве. В расчет константы ввели железо в шлаке и в штейне за вычетом магнетита. В результате получили значение $K_{\text{Co}/\text{Fe}} = 0,13$ вместо 0,46 без поправок. Однако на том этапе исследований количественная связь между константой равновесия и формами железа в расплавах не была установлена.

Были предложения объяснить рост константы изменением растворимости сульфидов в шлаках. Эти вопросы рассмотрены ниже.

А.В. Ванюков и В.Я. Зайцев предложили для расчета константы равновесия реакции (5.14) принимать содержание никеля в шлаке только в форме растворенного оксида или катиона, которое составляло, по данным проведенных ими плавок, сотые и тысячные доли процента. В результате такого расчета [58, с. 179–194] были опреде-

лены очень маленькие значения константы равновесия $K_{\text{Ni}/\text{Fe}}$ при 1300 °C — от 0,00003 до 0,00022. Однако и эти данные подтвердили, что со снижением содержания никеля в штейне $K_{\text{Ni}/\text{Fe}}$ растет.

В последние годы при изучении закономерностей образования окисульфидов выяснилась их способность влиять на распределение никеля и кобальта между фазами, и, вероятно, это позволит объяснить природу роста констант на основе закона действующих масс. Этим вопросам посвящен раздел 5.3.

4. С повышением температуры константы равновесия увеличиваются, что характеризует ухудшение степени отделения кобальта и никеля от железа (см. рис. 5.2).

Более подробно влияние температуры в системе шлак—сульфид изучено А.С. Анджапаридзе и И.Д. Резником [59].

Плавки проводили в токе аргона в присутствии синтетических железосиликатных шлаков: в прямом направлении — с NiO и CoO и металлизированным сульфидом железа, в обратном направлении — с Ni_3S_2 и CoS стехиометрического состава.

При плавках на богатый кобальтовый штейн (35—49 % Co) при повышении температуры с 1200 до 1450 °C условная константа равновесия $K_{\text{Co}/\text{Fe}}$ увеличилась с 0,07—0,08 до 0,11—0,12. При плавках на более бедные штейны (11—17 % Co) $K_{\text{Co}/\text{Fe}}$ изменялась с 0,09—0,15 до 0,14—0,22.

Таким образом было установлено, что при повышении температуры с 1200 до 1450 °C условная константа равновесия $K_{\text{Co}/\text{Fe}}$ увеличивается в 1,5 раза.

При плавках на богатый никелевый штейн (63—74 % Ni) повышение температуры с 1300 до 1450 °C не влияло на содержание никеля в шлаках и на содержание железа и серы в штейне, значение $K_{\text{Ni}/\text{Fe}}$ оставалось в пределах 0,004—0,006. При плавках на более бедные штейны (17—21 % Ni) сумма компонентов в штейне (Ni + Fe + S) уменьшилась до 90 %, свидетельствуя о присутствии кислорода, содержание никеля в шлаке уменьшилось, серы — увеличилось. Константа равновесия $K_{\text{Ni}/\text{Fe}}$ при повышении температуры с 1200 до 1450 °C при плавках по прямой реакции увеличилась с 0,015 до 0,018, по обратной реакции — с 0,010 до 0,013. Таким образом, можно считать, что была выявлена лишь тенденция некоторого увеличения условной константы равновесия при изменении температуры.

5. Условная константа равновесия кобальта с железом в сульфидно-силикатной системе больше константы равновесия никеля в 0,10:0,005 = 20 раз. Это показывает, что реакция взаимодействия железа с никелем сдвинута полнее в сторону перевода оксида в штейн, чем реакция железа с кобальтом (рис. 5.5). Это разли-

Рис. 5.5. Условные константы равновесия обменных реакций оксидов металлов в штейно-шлаковых системах при 1300 °С

чие проявляется в большей мере, чем в системах с металлическими сплавами, в особенности при бедных штейнах.

На этом же рисунке приведены условные константы равновесия обменных реакций

$\text{PbO} + \text{FeS}$ и $\text{Cu}_2\text{O} + \text{FeS}$, подсчитанных по фактическим анализам при лабораторных плавках. При всей условности расчета видно, что при одинаковом содержании металла в штейне наиболее богатые шлаки получаются в системе со свинцом, наиболее бедные — с никелем.

6. По мере увеличения содержания металлического железа в штейне, которое принято выражать степенью металлизации

$$\mu = \frac{[\text{Fe}^0]}{[\text{Fe}]} , \quad (5.19)$$

условные константы $K_{\text{Co}/\text{Fe}}$ уменьшаются. На это обратили внимание еще Л.Л. Чермак [60] и В.Г. Бровкин [61]. Было показано, что по мере снижения содержания серы в штейне за счет восстановленного железа условная константа равновесия $K_{\text{Co}/\text{Fe}}$ уменьшается, а при содержании менее 17 % серы приближается к значениям $K_{\text{Co}/\text{Fe}}^0$ (рис. 5.6), содержание кобальта в шлаке при этом резко снижается [57].

Это позволяет высказать предположение, что активным началом, вытесняю-

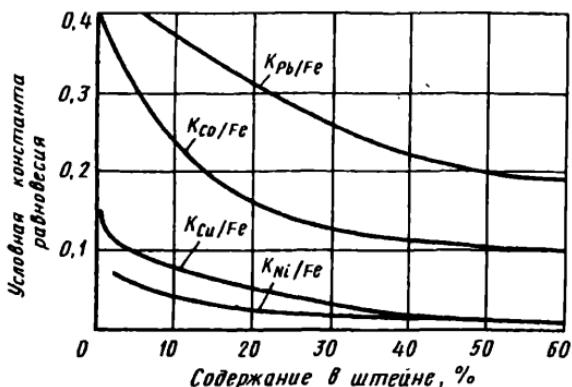
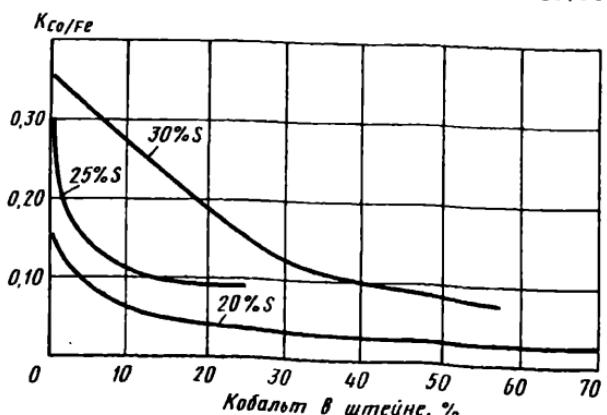


Рис. 5.6. Влияние содержания серы в штейне на значение условной константы равновесия при



щим кобальт и никель из шлака, является металлическое железо, присутствующее в составе штейна, а роль сульфида железа весьма ограничена. К такому пониманию характера обменных реакций пришел и Ю.Г. Шмонин [62]. При этом плавка на штейн имеет свои преимущества по сравнению с плавкой на металлический сплав, так как температура плавления штейна и сульфидно-металлического сплава ниже температуры плавления металлического сплава.

Из приведенных данных видно и при анализе заводских данных это будет подтверждено, что одним из существенных факторов сдвига равновесия кобальта и никеля между штейном и шлаком в сторону обеднения шлака является повышение степени металлизации штейна.

7. В заключение уместно ответить на вопрос, почему мы связали потери кобальта и никеля со шлаками только с распределением железа и рассмотрели соответственно только обменные реакции $\text{MeO} + \text{Fe}^0$ и $\text{MeO} + \text{FeS}$. Между тем в расплав может быть введен в качестве сульфидизатора сульфид кальция; он может также образоваться при взаимодействии CaO шлака и FeS штейна.

В [46] приведены данные по изучению равновесия реакции



и вычислена константа равновесия реакции

$$K_{\text{Ni}/\text{Ca}} = \frac{(\text{Ni}) [\text{Ca}]}{[\text{Ni}] (\text{Ca})}. \quad (5.21)$$

В одной из плавок был получен штейн, содержащий 64,9 % Ni, 8,6 % Fe, 0,71 % Ca, и шлак с 0,61 % Ni, 12,5 % Fe, 22,6 % CaO. Условная константа

$$K_{\text{Ni}/\text{Ca}} = \frac{0,61 \cdot 0,71}{64,9 \cdot 16,1} = 0,0004. \quad (5.22)$$

Константа равновесия $K_{\text{Ni}/\text{Fe}}$, подсчитанная по анализам этой же плавки,

$$K_{\text{Ni}/\text{Fe}} = \frac{0,61 \cdot 8,6}{64,9 \cdot 12,5} = 0,007. \quad (5.23)$$

Малое значение $K_{\text{Ni}/\text{Ca}}$ по сравнению с $K_{\text{Ni}/\text{Fe}}$ показывает, что равновесие реакции (5.20) сильнее сдвинуто в сторону образования сульфида никеля, чем равновесие сопряженной реакции $\text{NiO} + \text{FeS}$,

и что сульфид кальция сульфицирует оксидный никель на порядок полнее, чем сульфид железа. Другими словами, разделение никеля и кальция идет полнее, чем разделение никеля и железа.

Сульфид кальция может сульфицировать не только оксид никеля, но и оксид железа по уравнению



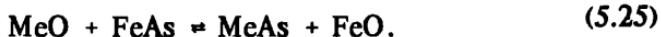
При взаимодействии сульфида кальция с совместно присутствующими оксидами никеля и железа в силикатном расплаве реакции сульфицирование обоих оксидов протекает одновременно и устанавливается равновесие для каждой пары.

Можно представить себе, что в силикатной системе сульфид кальция сульфицирует оксид железа, а образующийся при этом сульфид железа сульфицирует оксид никеля. Следовательно, степень отделения никеля от железа, что является главной задачей плавки, определяется концентрациями никеля и железа и не зависит от присутствия сульфида кальция или распределения кальция между штейном и шлаком. Силикат оксида железа является буфером между оксидом никеля и сульфидом кальция, вследствие чего сильное сульфицирующее воздействие сульфида кальция на оксид никеля не может проявиться в присутствии железа.

Из изложенного видно, что при равновесном распределении кобальта и никеля между металло-сульфидным сплавом и шлаком содержание этих металлов в шлаке определяется степенью перевода железа в штейн (содержанием железа в штейне и в шлаке), степенью металлизации штейна и в некоторой степени температурой; изменение содержания шлакообразующих компонентов, в том числе оксида кальция, мало влияет на сдвиг равновесия.

5.1.3. Системы шпейза—шлак и фосфид—шлак

В основе плавок мышьяково-кобальтово-никелевых материалов лежат обратимые реакции



При плавке на фосфидный сплав протекают реакции, которые схематически можно записать:



Условные константы равновесия этих реакций могут быть выражены уравнением

$$K_{\text{Me}/\text{Fe}} = \frac{(\text{Me}) [\text{Fe}]}{[\text{Me}] (\text{Fe})}. \quad (5.27)$$

При лабораторных плавках в атмосфере азота при 1300 °C на богатую шпейзу (57,6 % Co, 1,9 % Fe, 35,3 % As) был получен шлак, содержащий 15,9 % Co, 34,1 % Fe, 1,3 % As, 13,3 % SiO₂. Условная константа была равна 0,04. При плавке на бедную шпейзу с 1,1 % Co, 55,8 % Fe, 34,1 % As шлак содержал 0,12 % Co, 42,4 % Fe, 17 % SiO₂, константа увеличивалась до 0,14 [63].

По данным Л.В. Зверева [64], константа равновесия $K_{\text{Co}/\text{Fe}}$ для богатых шпейзов равна 0,02, для более бедных — 0,07, $K_{\text{Ni}/\text{Fe}}$ того же порядка. По данным Н.А. Волчкова [65], при лабораторных плавках в восстановительной атмосфере при 1400 °C для шпейзов с 14,1 % Co, 10,9 % Ni были получены очень малые значения констант: $K_{\text{Co}/\text{Fe}} = 0,011$, $K_{\text{Ni}/\text{Fe}} = 0,039$, для шпейзов с 6,6 % Co, 20,5 % Ni константы увеличивались: $K_{\text{Co}/\text{Fe}} = 0,027$, $K_{\text{Ni}/\text{Fe}} = 0,093$.

И.Д. Резник, Т.А. Харлакова и Л.Н. Мосинец определили условные константы равновесия для системы фосфидный сплав—шлак. Для лабораторных опытов был приготовлен сплав с 70,7 % Fe, 28,0 % P, что соответствовало стехиометрическому $\text{Fe}_{1,4}\text{P}$.

В ходе плавок в атмосфере азота при 1380 °C были получены прочные ковкие сплавы с 6–12 % P, хорошо отделявшиеся от шлака, шлаки содержали 10–17 % P₂O₅ (табл. 5.2). Условные константы $K_{\text{Co}/\text{Fe}}$ были равны 0,03–0,08, они мало отличались от константы равновесия при плавках на металл.

5.2. Распределение кобальта и никеля между продуктами плавки на фосфидный сплав

Содержание в сплаве, %					Содержание в шлаке, %						$K_{\text{Co}/\text{Fe}}$	$K_{\text{Ni}/\text{Fe}}$
Co	Ni	Fe	P	Σ	Co	Ni	Fe	P ₂ O ₅	SiO ₂	CaO		
5,42	—	80,1	12,1	97,6	0,10	—	19,8	10,1	26,8	—	0,08	—
6,18	—	77,9	6,5	90,6	0,16	—	35,6	13,7	25,4	4,8	0,06	—
10,9	—	75,4	7,8	94,1	0,11	—	19,0	16,6	26,5	7,9	0,04	—
27,5	—	61,1	6,7	95,3	0,33	—	20,2	14,2	32,9	12,0	0,04	—
38,7	—	52,6	6,4	97,7	0,43	—	24,8	16,3	25,1	—	0,03	—
—	6,48	83,5	6,4	96,4	—	0,08	19,8	14,6	32,6	16,1	—	0,052
—	10,7	80,4	8,1	99,2	—	0,12	22,9	27,3	23,4	22,2	—	0,039
—	18,0	72,7	7,6	98,3	—	0,11	17,9	17,5	31,1	10,5	—	0,025
—	32,1	57,6	6,2	95,9	—	0,10	21,2	17,2	28,0	—	—	0,008
—	36,0	50,6	6,6	93,2	—	0,22	18,4	18,0	35,0	17,3	—	0,017

При плавках с силикатом никеля были получены сплавы, содержащие 6—8 % Р, и шлаки с содержанием пятиокиси фосфора выше 15 % (см. табл. 5.2). Содержание никеля в шлаках колебалось и плохо воспроизводилось из-за недостаточно высокой температуры. Поэтому данные о распределении никеля при плавке на фосфиры следует рассматривать как предварительные.

Условные константы для никеля при плавках на фосфидный сплав были ниже, чем при плавках на штейн, но меньше отличались друг от друга, чем константы по кобальту, поскольку равновесие реакций с никелем менее зависит от степени металлизации штейна.

Попытки вести плавки, вводя одновременно сульфид и фосфид железа, привели к тому, что практически весь фосфор переходил в шлак, а кобальт и никель распределялись между металлизированным штейном и шлаком по своим закономерностям.

Водная растворимость P_2O_5 в полученных шлаках была низкая, кислотная (в 2 %-ном растворе лимонной кислоты) колебалась от 60 до 90 %.

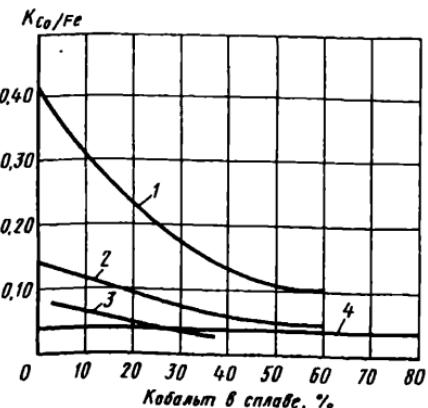
Результаты плавок нанесены на рис. 5.7, из которого видно, что условные константы равновесия $K_{Co/Fe}$ между шлаком и металлическим сплавом имеют наименьшее и неизменное значение, между шлаком и штейном — наибольшее и возрастающее по мере увеличения содержания железа и кислорода в сплаве, значения констант между шлаком и шпейзой и фосфидным сплавом занимают промежуточные положения.

Установление общих закономерностей для процессов плавки на штейн, шпейзу, фосфидный и металлический сплавы позволяет количественно сравнивать извлечение кобальта в этих процессах по значению условных констант равновесия. Соответственно реакция взаимодействия с металлическим железом идет более полно и извлечение кобальта в металлический сплав выше, чем при плавке на штейн, извлечение кобальта в шпейзу и в фосфидный сплав имеет промежуточное значение, приближаясь к показателю плавки на металл.

Таким образом, термодинамические соображения и расчеты, приведенные выше, подтверждены экспериментально.

Рис. 5.7. Условные константы равновесия $K_{Co/Fe}$ при лабораторных плавках на различные сплавы:

1 — на штейн; 2 — на шпейзу; 3 — на фосфидный сплав; 4 — на металлический сплав



5.1.4. Равновесие кобальта и никеля между продуктами плавки в промышленных процессах

Сопоставляя значения констант равновесия, подсчитанные по анализам заводских продуктов плавки различного сырья в шахтных и электрических печах и при конвертировании, а также используя статистические методы обработки данных заводской практики, И.Д. Резник обратил внимание на то, что распределение кобальта и никеля в этих процессах приближается к равновесному [46, 66–68].

На рис. 5.8 показаны области значений условных констант равновесия $K_{Co/Fe}$, подсчитанных по анализам продуктов электроплавки различных кобальтсодержащих материалов на металлический сплав. Сопоставление этих данных с результатами лабораторных равновесных плавок показывает близость значений констант равновесия, отвечающих заводским и лабораторным условиям в широком интервале содержания кобальта в сплаве — от 0,4 до 99 %.

На рис. 5.3 нанесены также области значений условных констант равновесия кобальта, подсчитанных по результатам заводской плавки различных материалов на штейн; области эти лежат вблизи констант, полученных в равновесных лабораторных плавках в восстановительной атмосфере, т.е. при металлизированном штейне.

На рис. 5.4 нанесены области "заводских" констант равновесия никеля за длительные периоды работы печей и конвертеров.

В ранних исследованиях сопоставление заводских констант со значением константы, установленной в лабораторных условиях на штейнах с высоким содержанием никеля, позволило ряду авторов сделать вывод об отсутствии равновесия в заводских условиях. Факт роста константы равновесия при увеличении содержания железа в штейне выявил, что условные константы равновесия, рассчитанные



Рис. 5.8. Зависимость условной константы равновесия $K_{Co/Fe}$ от содержания кобальта в металлическом сплаве по лабораторным плавкам 1 и по заводским анализам электроплавки:

2 — окиси кобальта; 3, 4 — окисленных медно-кобальтовых руд; 5 — конвертерных шлаков; 6 — закиси никеля

по анализу заводских продуктов плавки, оказались близкими к экспериментальным данным, полученным на синтетических продуктах в условиях достижения равновесия.

Близость значений констант равновесия, подсчитанных по результатам разных промышленных процессов плавки, показывает, что распределение кобальта и никеля между продуктами плавки регулируется общими закономерностями и подтверждает, что закон действующих масс в значительной мере управляет распределением кобальта и никеля между продуктами заводской плавки.

Иногда константы равновесия, подсчитанные по заводским анализам, заметно превышают теоретические вследствие получения более богатых шлаков. Расхождения связаны с тремя факторами — влиянием газовой среды или степенью металлизации штейна, различной температурой, ухудшением хода печи и плохим ее обслуживанием, что приводит к росту механических потерь.

Так, условные константы равновесия, подсчитанные по анализам продуктов плавки конвертерных шлаков, имели меньшие значения, чем при шахтной плавке окисленных никелевых руд при сопоставимом содержании железа в штейне.

Это можно объяснить различием в температуре: выходивший из шахтной печи шлак при плавке конвертерного шлака был на 150—200 °C холоднее, чем при плавке никелевого англомерата, соответственно он был и менее металлизирован.

Оценить влияние газовой среды на потери никеля со шлаками можно через степень металлизации штейна. И.Д. Резник и В.А. Кукоев определили, что при общем содержании 60 % Fe в штейне шахтной плавки окисленных никелевых руд содержание металлического железа, определенное путем выщелачивания сульфатом меди, равно 15—30 %, т.е. степень металлизации штейна равна 25—50 %. При подстановке в уравнение константы равновесия содержания металлического железа вместо общего значение константы уменьшилось с 0,040 до 0,010—0,005, т.е. совпало с равновесным.

Анализ продуктов конвертирования никелевых и медно-никелевых штейнов показал, что по мере обогащения при продувке штейна степень металлизации растет, приближаясь к 100 % при содержании менее 1 % Fe [69, 70]. Симбатно уменьшаются значения $K_{\text{Co}/\text{Fe}}$ и $K_{\text{Ni}/\text{Fe}}$, достигая одинаковых значений для штейна и металлического сплава, как это видно из табл. 5.3. [69, 70].

Учитывая роль металлизации штейнов, для оценки результатов распределения металлов при плавке и конвертировании нами предложено подсчитывать две константы равновесия: по содержанию металлического железа в штейне $K_{\text{Me}/\text{Fe}^0}$ и по содержанию всего железа $K_{\text{Me}/\text{Fe}}$.

5.3. Состав продуктов конвертирования при варке файнштейна из никелевого и медно-никелевого штейна

Штейн						Шлак				Условные константы равновесия				
Содержание, %						$\mu = \frac{Fe^0}{Fe}$	Содержание, %				$K_{Ni/Fe}$	K_{Ni/Fe^0}	$K_{Co/Fe}$	K_{Co/Fe^0}
Ni	Cu	Co	Fe	Fe^0	S		Ni	Co	Fe	SiO_2				
Варка никелевого файнштейна (1210–1250 °C)														
45,6	—	0,87	27,5	11,6	25,7	42	0,68	0,15	52,3	27,1	0,008	0,003	0,09	0,04
58,4	—	0,93	13,8	8,1	25,1	59	0,99	0,29	49,8	31,9	0,005	0,003	0,09	0,05
69,2	—	0,80	5,4	3,7	21,3	68	2,01	0,54	48,4	28,3	0,003	0,002	0,08	0,05
75,0	—	0,61	1,8	1,3	21,0	72	7,20	0,58	42,3	—	0,004	0,003	0,04	0,03
75,8	—	0,56	1,1	1,1	20,5	100	7,50	0,67	42,5	—	0,003	0,003	0,03	0,03
Варка медно-никелевого файнштейна (1160–1250 °C)														
13,4	9,6	0,76	42,7	4,9	21,3	11,5	0,92	0,20	47,1	24,4	0,057	0,007	0,22	0,03
16,4	10,3	0,81	41,3	5,0	20,7	12,1	0,47	0,23	50,5	23,2	0,027	0,23	0,23	0,03
30,0	19,0	1,87	22,4	8,7	25,7	38,8	2,21	0,53	46,2	22,1	0,032	0,012	0,12	0,05
32,5	23,5	2,37	16,5	6,0	25,0	36,4	2,06	0,83	45,2	23,5	0,023	0,008	0,11	0,04
38,2	26,8	2,13	7,9	3,2	23,6	40,5	1,51	1,29	44,1	28,6	0,007	0,003	0,09	0,04

Первая константа должна быть близка к 0,03 по кобальту и 0,005 по никелю: отклонения от этих значений характеризуют степень недостижения равновесия в процессе плавки. При этом надо учитывать, что по отдельным замерам, в особенности в заводской практике, константа может заметно колебаться ($\pm 100\%$) из-за погрешностей опробования и разделки проб, так как попадание в пробу шлака случайной частицы штейна резко меняет результат анализа. Однако "кобальтовая" константа всегда значительно больше "никелевой". Такая оценка подразумевает, что распределения кобальта и никеля определяются содержанием металлического железа.

Вторая константа является показателем фактического распределения металлов в реальном процессе, охватывающем многочисленные факторы — степень металлизации, температуру, содержание железа в штейне, неудовлетворительное отстаивание и пр.

На рис. 5.9 и 5.10 приведены результаты парного корреляционного анализа заводских данных по шахтной плавке конвертерных шлаков [66]. Показана прямо пропорциональная зависимость содержания кобальта в шлаке от содержания кобальта в штейне и от содержания железа в шлаке. Аналогичные зависимости известны и для никеля. Эти зависимости хорошо объясняются законом действующих масс: распределение кобальта и никеля между штейном и шлаком идет через установление равновесия между железом и этими металлами.

Следует отметить, что с точки зрения равновесия снижение содержания железа в шлаке за счет разбавления флюсами не способствует заметному изменению степени извлечения кобальта и никеля в штейн, хотя содержание этих металлов в шлаке снижается. Введение флюсов приводит к увеличению выхода шлака и соответствующему уменьшению в нем концентрации железа; при разбавлении шлака флюсами содержание кобальта и никеля в шлаке снижается во столько раз, во сколько увеличивается выход шлака и потери металлов со шлаками остаются неизменными.

Применение понятия о равновесии обменных реакций при плавке позволило подойти к этим процессам с точки зрения отделения никеля и кобальта от железа. Описанные закономерности практически проявляются в том, что никель и кобальт в заметных количествах следуют за железом, в соответствии с законом действующих масс.

Если при плавке ставится задача не разделять никель и железо, а выплавлять их совместно, переводя в шлак лишь пустую породу, то при этом извлечение никеля будет высоким и со шлаком никель почти не потерянется, но содержание никеля в выплавленном сплаве будет тем ниже, чем больше соотношение железа к никелю в сырье, поступившем на плавку.

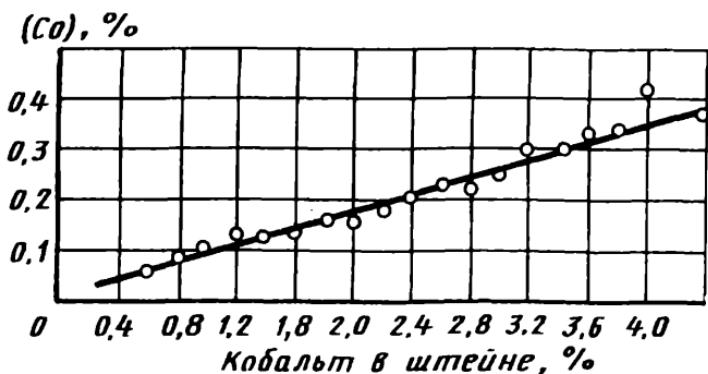


Рис. 5.9. Зависимость между содержанием кобальта в шлаке и в штейне при плавке конвертерных шлаков

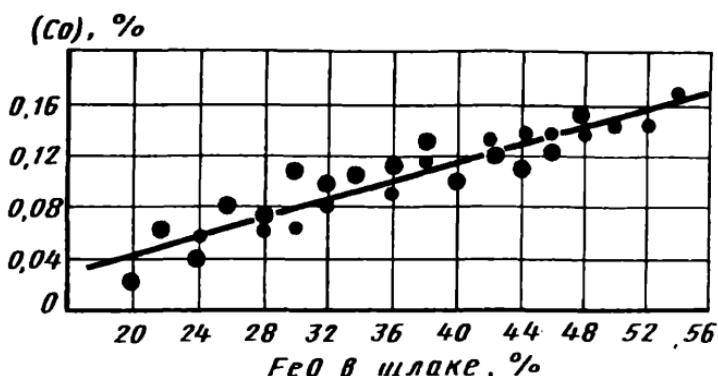


Рис. 5.10. Зависимость между содержанием кобальта и FeO при плавке конвертерных шлаков

Если же ставится задача отделить никель от железа и перевести железо в шлак, то чем больше железа уйдет со шлаком, тем богаче никелем получится сплав, но вместе с железом в шлак уйдет и часть никеля. При плавке на богатый никелем штейн или металлический сплав потери никеля со шлаками будут соответственно высокими, при плавке на бедные сплавы, разбавленные железом, потери никеля со шлаками будут малы, но трудная задача разделения никеля и железа окажется при этом невыполненной и должна быть осуществлена в последующих металлургических переделах, где и возрастают потери никеля. Аналогичные явления происходят при разделении кобальта и железа, меди и железа и т.п.

Исходя из различия значений констант равновесия для кобальта и для никеля на целый порядок, легко предвидеть, что сульфидирование никеля должно идти полнее, чем сульфидирование кобальта, а извлечение никеля в штейн выше, чем извлечение кобальта. На практике действительно при шахтной плавке окисленных никелевых руд извлечение никеля превышает 70 %, а кобальта — не достигает и 50 %.

Рассмотрение заводских данных показывает, что распределение кобальта между продуктами плавки значительно отличается от распределения никеля: если в никелевых штейнах отношение Ni:Co = = 27:1, то в шлаках оно снижалось до 7:1, а в кобальтовых штейнах отношение Ni:Co с (5...15):1 снижалось до (0,5...2,9):1. Различие соотношения Ni:Co в штейнах и шлаках является убедительным аргументом против представлений о механическом запутывании штейна в шлаке, как главном источнике потерь металлов.

На основании изложенных представлений о приближении к равновесию в заводских процессах плавки были выдвинуты следующие положения и рекомендации по повышению извлечения никеля и кобальта.

1. Расслаивание расплавов и отделение штейна или металлического сплава от шлака основано на ограниченной взаимной растворимости и различии в плотностях. При этом никель и кобальт не полностью переходят в штейн или сплав, а частично остаются в шлаке. Распределение никеля и кобальта между жидкими фазами носит обратимый характер и при достижении равновесия подчиняется закону действующих масс.

Для достижения равновесия необходимы перегрев расплава, обеспечивающий снижение вязкости и достаточную жидкотекучесть, а также перемешивание и выдержка, при которых успевают завершиться обменные реакции и расслаивание.

2. Высокое извлечение никеля и кобальта при всех видах плавки возможно за счет взаимодействия шлака со сплавом, содержащим низкую концентрацию никеля и кобальта, т.е. путем плавки на бедный ферроникель или на бедный штейн.

По существу, рекомендация сводится к необходимости отделять никель и кобальт от железа не сразу, а по крайней мере в две стадии. Одним путем осуществления этого принципа повышения извлечения является плавка при первой операции на бедный по никелю и кобальту штейн или сплав с получением бедного отвального шлака, во второй операции — обогащение бедного сплава, отделяя от него железо и направляя в оборот образующиеся железистые продукты, богатые никелем и кобальтом (рис. 5.11, а).

Принципиально другим путем является плавка сначала на богатый штейн и получение богатого шлака, а затем обработка богатого

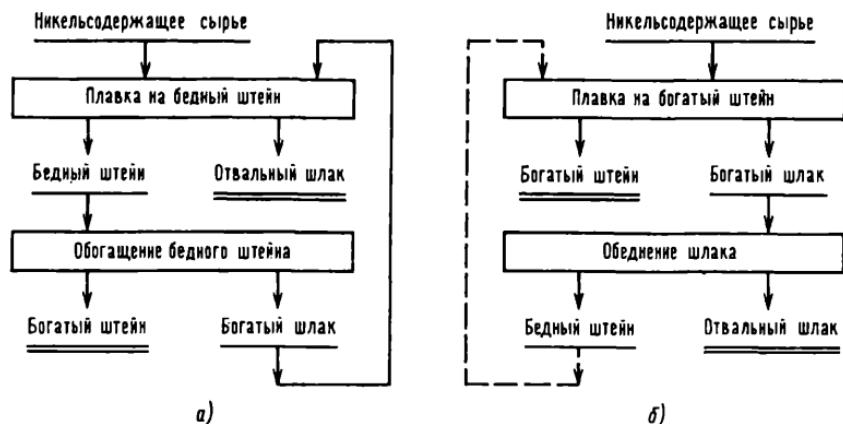


Рис. 5.11. Принципиальные технологические схемы получения бедных отвальных шлаков с первоначальной плавкой на бедный (а) и богатый штейны (б)

шлака с получением бедного штейна, идущего в оборот или используемого для других процессов, и получение при этом бедного отвального шлака (рис. 5.11, б).

3. Можно работать в широком диапазоне состава шлаков при условиях, обеспечивающих их достаточную жидкоплавкость.

Снижение содержания железа в шлаке при неизменной температуре прямо пропорционально уменьшает в нем содержание никеля и кобальта, однако извлечение возрастает только в том случае, если оно достигается выведением части железа из сырья, а не разбавлением флюсами. Введение железистых флюсов снижает извлечение.

Вместе с тем состав шлака не безразличен для результатов плавки, так как добавкой флюсов можно косвенно влиять на распределение металлов за счет изменения температуры в печи, получения более жидкоплавких шлаков и т.п. В частности, повышение содержания железа в шлаке действует двояко. С одной стороны, содержание никеля и кобальта в шлаке возрастает соответственно увеличению содержания железа в шлаке по константе равновесия, с другой стороны, снижение температуры, сопровождающее плавку более железистого сырья, сдвигает равновесие в сторону меньшего содержания никеля и кобальта в шлаке вследствие уменьшения значения константы равновесия при пониженной температуре.

Практически при небольших колебаниях содержания железа в шлаке первый фактор оказывает преобладающее влияние, при существенном изменении содержания железа в шлаке снижение температуры расплава может оказаться решающим фактором.

4. Излишний перегрев шлака вреден, так как повышение температуры сдвигает равновесие в сторону повышения содержания никеля и кобальта в шлаке.

Считают, что для быстрого расслаивания штейно-шлакового расплава необходимо нагреть шлак до температуры, при которой вязкость его ниже 40—20 П. Дальнейшего перегрева шлака следует избегать, если этого не требуется для осуществления каких-либо реакций, например восстановления.

5. Замена одних безжелезистых сульфидизаторов другими практически не сдвигает равновесие и не обеспечивает более высокого извлечения никеля и кобальта вследствие буферного действия присутствующего в расплаве железа.

6. Извлечение никеля при плавке выше, чем извлечение кобальта, а потеря никеля со шлаками меньше, чем потери кобальта, потому, что реакции взаимодействия окислов никеля с металлическим железом или сульфидом железа протекают полнее, чем реакции с оксидами кобальта.

Распределение каждого из этих металлов идет независимо от другого и подчиняется закону действующих масс, выражаемому соответствующими константами равновесия. Значения условных констант равновесия для никеля на порядок меньше, чем для кобальта, что и отражает факт различного извлечения этих металлов при плавке.

7. Практические рекомендации по снижению потерь никеля и кобальта заключаются в разработке технологических схем, в которых путем комбинирования процесса плавки на бедный штейн или ферро-никель с другими операциями можно получить бедный отвальный шлак и извлечь никель и кобальт в богатый продукт для дальнейшей переработки. Получение металлизированных штейнов снижает потери кобальта и никеля со шлаками.

8. Проведенные исследования показали, что рассмотрение процессов плавки с точки зрения закона действующих масс позволяет предвидеть результаты плавки и указывает пути максимального извлечения никеля и кобальта.

5.2. РАСТВОРИМОСТЬ СУЛЬФИДОВ В ЖЕЛЕЗОСИЛИКАТНЫХ ШЛАКАХ И ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ КОБАЛЬТА И НИКЕЛЯ В ШЛАКАХ

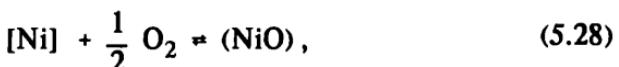
5.2.1. Растворимость сульфидов никеля, кобальта и железа в силикатных шлаках

Большое значение для раскрытия закономерностей распределения никеля между продуктами плавки имеет степень растворимости сульфидов в силикатных расплавах. Еще Фогт в 1903 г. установил, что сульфиды никеля почти нерастворимы в шлаке. Малую раствори-

мость сульфида никеля в шлаке подтвердили Л.Л. Чермак, А.В. Ванюков, В.Я. Зайцев, В.Л. Хейфец, Т.Ф. Ремень и др. Обзор сведений о растворимости никеля в шлаках приведен в [46, с. 140—146, 156—163].

В опытных плавках [71] было показано, что при содержании в штейне 71,5 % Ni, 3,4 % Fe, 22,9 % S был получен шлак с 2,30 % Ni, 23,5 % Fe, 0,10 % S, 33,4 % SiO_2 , 22,2 % CaO, т.е. никель в шлаке был растворен в основном в виде оксида, а общее содержание растворенных сульфидов соответствовало содержанию всего 0,1 % S. При конвертировании никелевых штейнов богатый шлак, образующийся при доводке файнштейна, содержит до 8 % Ni и 0,1—0,2 % S. Очевидно, что основное содержание никеля в силикатном шлаке приходится на оксидную форму, причем растворимость оксида никеля ограничена лишь температурой расплава.

При исследовании [72] была изучена растворимость никеля в шлаках в системе металл—железосиликатный шлак при 1250 °C. Для анализа результатов была использована оксидная схема растворимости



т.е. принималось, что в шлаке никель находится в оксидной форме. Был сделан вывод, что растворимость никеля в шлаке определяется парциальным давлением кислорода газовой среды и содержанием никеля в сплаве.

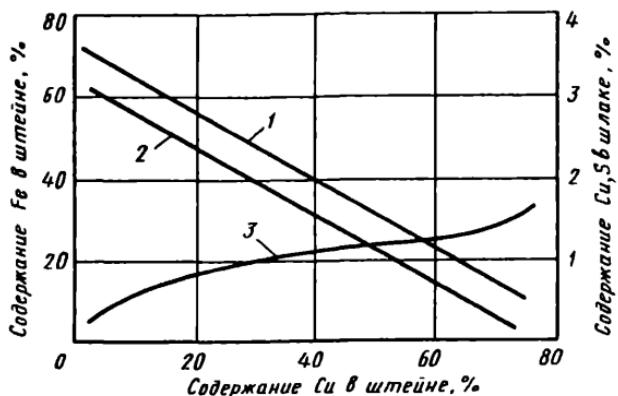
Совершенно по-другому ведет себя сульфид железа. Взаимную растворимость FeS и FeO в расплаве установил Я.И. Ольшанский; присутствие SiO_2 снижает их взаимную растворимость. Тройная диаграмма FeS—FeO— SiO_2 (см. рис. 4.36) уточняет области расслаивания в этой системе: с увеличением количества FeS растет переход FeO в сульфидную фазу, что вызывает повышение содержания SiO_2 в шлаке вплоть до выпадения твердого диоксида кремния; в шлаке типа фаялита растворяется до 15 % FeS. Рост металлизации в определенной мере способствует разделению фаз [73, 74].

При замене 50 % Fe_2SiO_4 на Ca_2SiO_4 содержание растворенного в шлаке FeS снижается до 3,8 %. Таким образом, Я.И. Ольшанским было показано, что при добавке CaO к железосиликатному шлаку растворимость FeS снижается.

Различную растворимость сульфидов никеля и железа в шлаке можно объяснить наличием ковалентных связей между металлами и серой и соответственно разной растворимостью недиссоциированных молекул отдельных сульфидов в расплавленных шлаках.

Рис. 5.12. Зависимость содержания меди и серы в шлаке от содержания меди в штейне (лабораторные плавки при 1300 °C):

1 — содержание серы в шлаке; 2 — содержание железа в штейне; 3 — содержание меди в шлаке



Применительно к никелевым штейнам в серии плавок, упомянутых выше в [71], при снижении содержания никеля и повышении содержания железа в штейне с 3,4 до 60 % Fe содержание серы в шлаке повысилось до 0,80 %.

Применительно к медным штейнам еще в 1959 г. была показана прямая зависимость содержания серы в шлаке от содержания железа в штейне и отсутствие зависимости содержаний серы и меди в шлаке (рис. 5.12) [57].

С.Е. Люмкис и А.И. Чернов [75] пришли к выводу, что FeS в сульфидном расплаве не диссоциирован, а в железосиликатном шлаковом — частично распадается на ионы Fe^{2+} и S^{2-} . Способностью к диссоциации авторы объяснили высокую растворимость FeS в шлаке. Степень диссоциации сульфидов падает в ряду $\text{FeS}-\text{CoS}-\text{Ni}_3\text{S}_2$, что сопровождается снижением их растворимости.

Позднейшими исследованиями К.Фингема и Ф.Д. Ричардсона, А.И. Альмухамедова и А.Я. Медведева и связанными с ними термодинамическими расчетами Н.А. Миклина, А.Д. Васкевича и А.В. Ванюкова [76] установлено, что в силикатном расплаве сера присутствует в виде сульфид-иона S^{2-} в окружении положительных ионов-модификаторов. Следовательно, растворимость серы в шлаках определяется активностью оксидов металлов-модификаторов в шлаке (FeO , CaO и др.). Поскольку в железосиликатных шлаках наибольшую активность имеет FeO , то реакция растворения серы в шлаке принимает вид растворимости FeS :



Установленная малая растворимость сульфида никеля и относительно высокая растворимость сульфида железа в силикатном шлаке позволяет перекинуть мостик между растворимостью и равновесием обменной реакции.

Один путь — принятие того, что весь никель в шлаковом расплаве находится в форме NiO или иона Ni^{2+} , но не сульфида, что позволяет рассчитывать условные константы равновесия по общему содержанию никеля в шлаке.

Другой путь предложил С.Е. Люмикс [77], поскольку сульфиды растворимы в шлаке, то справедливо соотношение, близкое к равновесному:

$$L_{\text{MeS}} = (\text{MeS}) / [\text{MeS}] . \quad (5.30)$$

При полной диссоциации сульфидов в шлаке и отсутствии диссоциации в штейне коэффициент распределения L_{MeS} можно записать

$$L_{\text{MeS}} = \frac{(\text{Me}^{2+})(\text{S}^{2-})}{[\text{MeS}]} \approx \frac{(\text{Me}^{2+})(\text{S}^{2-})}{[\text{Me}]} . \quad (5.31)$$

При неполной диссоциации сульфидов в шлаке значение изменится численно, но характер соотношения останется прежним.

По данным заводской практики были оценены численные значения коэффициентов распределения сульфидов железа, кобальта и никеля. Для начала конвертирования никелевых штейнов было принято содержание в штейне 60 % Fe, 20 % Ni, 1 % Co, в конвертерном шлаке 50 % Fe, 0,1 % Ni, 0,05 % Co, 3 % S. При этом $L_{\text{MeS}} = 2,5$, $L_{\text{CoS}} = 0,15$, $L_{\text{NiS}} = 0,015$. Из расчета видно, что произведение растворимости сульфида железа значительно выше, чем у сульфидов кобальта и никеля. В связи с низким содержанием кобальта и никеля в шлаке содержание серы в шлаке определяется содержанием железа в штейне; по ходу конвертирования и снижения содержания железа в штейне содержание серы в шлаке снижается и при 5 % Fe составляет 0,2 %, а над файнштейном шлак содержит сотые доли процента серы.

Поскольку ион серы в шлаке является общим, из произведения растворимости следует, что содержание кобальта и никеля в шлаке обратно пропорционально содержанию серы, т.е. при маложелезистом сульфидном сплаве в конце процесса конвертирования содержание кобальта и никеля в шлаке должно резко возрасти.

Между выражением для растворимости и константой равновесия реакции сульфидирования имеется прямая взаимосвязь. Разделив L_{MeS} на L_{FeS} , получим

$$\frac{L_{\text{Mes}}}{L_{\text{FeS}}} = \frac{(\text{Me}^{2+}) [\text{FeS}]}{[\text{MeS}] (\text{Fe}^{2+})} = K. \quad (5.32)$$

Таким образом, оба метода определения степени распределения металлов между штейном и шлаком по равновесию обменной реакции и произведению растворимости равноценны.

5.2.2. Растворимость сульфида меди

В.А. Ванюков в известном исследовании, опубликованном в 1916 г. [78], показал высокую растворимость меди в железистых силикатно-кальциевых шлаках (рис. 5.13). Было установлено, что над штейном с 30 % Cu наибольшее содержание меди в шлаке в железистом моносиликатном шлаке составляет 1,1 %, по мере замещения FeO на CaO и повышения кислотности шлака растворимость сульфида меди снижается.

Анализируя варианты перехода сульфидов в шлак, А.В. Ванюков и В.Я. Зайцев [58, с. 184, 187] пришли к выводу, что распределение кобальта между шлаком и штейном почти идеально подчиняется ЗДМ, а константа равновесия обменной реакции мало зависит от содержания SiO_2 в шлаке. Распределение меди между шлаком и штейном не подчиняется ЗДМ в его идеальной форме, а переход

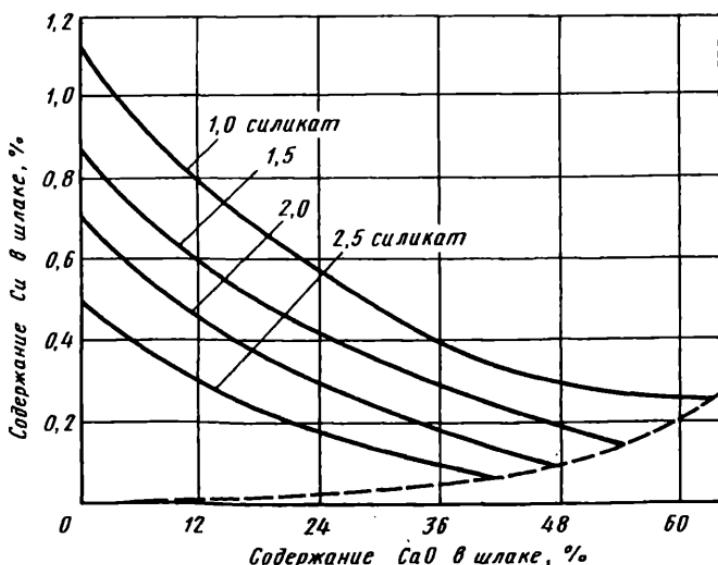


Рис. 5.13. Диаграмма растворимости сульфида меди в шлаке над штейном с 30 % Cu

катионов меди из штейна в силикатный расплав сопровождается одновременным переходом анионов серы, т.е. происходит растворение сульфида меди в шлаке. При этом содержание растворенной меди на порядок выше содержания растворенного никеля при сопоставимых условиях.

При построении изотермы растворимости ценных компонентов в шлаке в зависимости от концентрации кремнезема на кривых наблюдается перелом, соответствующий 43 % мол. SiO_2 . Авторы полагают, что это связано с изменением структуры шлака — переходом цепочечных кремнекислородных анионов в кольцевые.

По результатам своих исследований Т.А. Багрова, А.В. Тараков, В.А. Кукоев и др. [79] оценили долю растворенной меди в шлаках ПЖВ и КФП порядка 80 % от общего содержания в шлаке.

Приведем количественные зависимости перехода меди, никеля и кобальта в шлак при восстановлении конвертерных шлаков различной основности [80].

Как видно из табл. 5.4, при восстановлении 15 % железа конвертерного шлака содержание никеля и кобальта в полученном шлаке снизилось до сотых долей процента, а содержание меди составило 0,32 %, дальнейшее восстановление железа привело практически к полному переводу никеля и кобальта в сплав, а содержание меди в шлаке осталось высоким — 0,27 %, что соответствовало извлечению меди в сплав около 80 %.

5.4. Зависимость состава продуктов восстановления конвертерного шлака от извлечения железа в сплав при 1420 °C

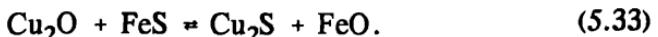
ϵ_{Fe} , %	Содержание в сплаве, %					Содержание в шлаке, %					
	Ni	Co	Cu	Fe	S	Ni	Co	Cu	Fe	S	SiO_2
Исходный шлак № 1						1,1	0,57	0,98	50,2	2,89	24,2
2	27,9	4,0	14,2	32,7	21,3	0,38	0,46	0,53	52,0	1,76	25,2
5	19,9	5,5	11,4	49,7	13,5	0,21	0,37	0,45	50,9	1,72	25,8
10	13,5	5,5	8,6	66,1	6,3	0,09	0,14	0,37	49,3	1,68	26,7
15	10,1	4,5	6,8	74,6	4,0	0,04	0,08	0,32	47,8	1,69	27,5
20	8,1	3,9	5,6	78,1	4,3	0,02	0,06	0,29	46,3	1,92	28,3
25	7,0	3,3	5,0	81,0	3,7	0,01	0,05	0,27	45,0	1,95	29,3

Аналогичные зависимости были получены при восстановлении исходного шлака № 2, содержащего 15,5 % SiO_2 .

По экспериментальным данным были построены кривые на рис. 5.14—5.16.

На рис. 5.14 показано, что условные константы равновесия лежат в пределах 0,002—0,009, снижаясь по мере увеличения выхода сплава и снижения содержания в нем серы, константы $K_{\text{Co}/\text{Fe}}$ лежат в пределах 0,02—0,06, характеризуя приближение к равновесию обменной реакции, независимо от различной основности шлака $\text{FeO}:\text{SiO}_2 = 2,7\text{--}2$ от исходного шлака № 1 до 4,2—3,2 от исходного шлака № 2.

Условные константы для меди $K_{\text{Cu}/\text{Fe}}$, в отличие от предыдущих, растут от 0,02 до 0,1 с повышением степени перехода железа в сплав и степени основности шлака. Относительно большие значения констант равновесия $K_{\text{Cu}/\text{Fe}}$ противоречат термодинамическим расчетам, показывающим глубокий сдвиг обменной реакции вправо:



На рис. 5.15 показано, что коэффициенты распределения между шлаком и сплавом L_{Ni} и L_{Co} снижаются по мере восстановления оксидов железа из шлака, указывая на растущий переход этих металлов в сплав, а L_{Cu} и L_{S} растут, несмотря на увеличение выхода сплава; содержание меди и серы в шлаке остается высоким.

На рис. 5.16 показано, что увеличение основности шлака привело к повышению содержания меди в шлаке и соответственно к увеличению коэффициентов распределения L_{Cu} и L_{S} .

Проведенное исследование подтвердило, что распределение меди между продуктами восстановления резко отличается от поведения никеля и кобальта, что связано с повышенной сульфидной растворимостью меди.

Поведение меди подтверждает высказанное ранее положение, что распределение металлов между сульфидно-металлической и шлаковой фазами зависит от двух факторов — глубины протекания обменной реакции и степени расслаивания продуктов плавки, связанной с растворимостью сульфидов в силикатном шлаке.

При малой растворимости сульфидов никеля и кобальта распределение этих металлов определяется завершением обменной реакции, а повышенная растворимость сульфида меди имеет решающее значение для извлечения меди. Соответственно различиям закономерностей перехода металлов в шлак путем снижения потерь металлов со шлаками различны.

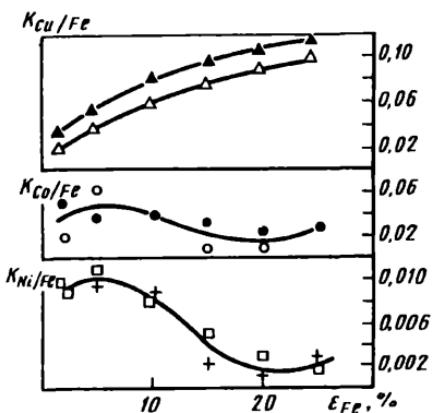


Рис. 5.14. Зависимость условных констант равновесия от извлечения железа в сульфидно-металлический сплав ϵ_{Fe} . Светлые точки — от восстановления исходного шлака №1, темные — от шлака №2

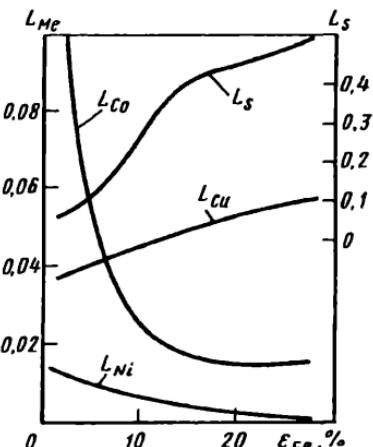


Рис. 5.15. Зависимость коэффициентов распределения никеля, кобальта, меди и серы от извлечения железа в сплав при восстановлении шлака №1

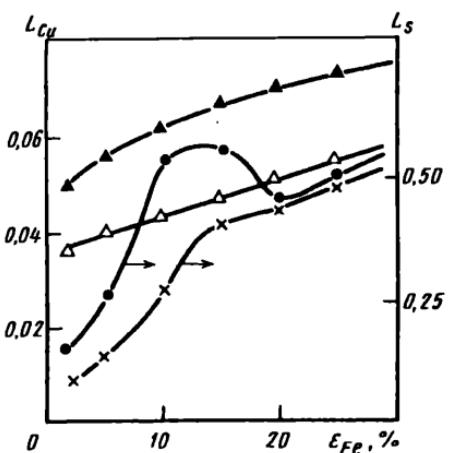


Рис. 5.16. Влияние основности шлака на коэффициенты распределения меди и серы при восстановлении шлаков. Светлые точки — исходный шлак №1, темные — №2

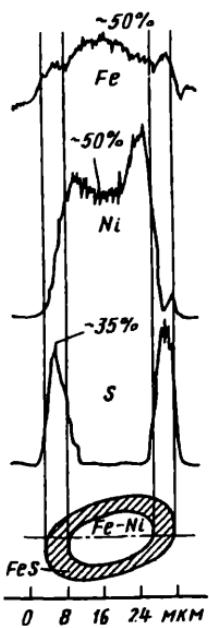


Рис. 5.17. Распределение элементов вдоль диаметра сульфидно-металлического королька в шлаке

5.2.3. Формы нахождения кобальта и никеля в шлаках

Значение форм содержания кобальта и никеля в шлаках представляет определенный интерес для оценки доли механических потерь металлов со шлаками и влияния газовой среды.

Присутствие кобальта в шлаках различных процессов преимущественно в виде оксидов позволяет считать основной причиной потерь кобальта неполноту протекания обменных реакций. Это привело к выводу о применимости ЗДМ при описании закономерностей распределения кобальта между продуктами плавки [58, 81–84].

О характере потерь никеля со шлаками до сих пор нет единого мнения. Одна точка зрения заключается в признании решающей роли приближения к равновесию обменной реакции сульфидирования или взаимодействия с металлическим сплавом в заводских условиях. При этом не исключается присутствие в шлаках механических включений штейна. Другая точка зрения — о преимущественно механическом характере включений сульфида никеля в шлаках — была развита в основном в работах А.В. Ванюкова с сотрудниками, а ранее — Б.В. Липина.

А.В. Ванюков и В.Я. Зайцев в исследованиях 60-х годов определяли, что в отвальных шлаках шахтной плавки окисленных никелевых руд растворено всего 0,004 % Ni, который был принят как оксидный, остальной никель — в сульфидной форме. Признавая наличие равновесия, они предложили в расчете условной константы равновесия принимать только оксидный никель в шлаке, в результате чего $K_{\text{Ni}/\text{Fe}}$ получалась в 20 раз меньшей, чем описано выше. Остальной — сульфидный никель был признан механически запутавшимся, и был сделан ошибочный вывод, что 97–98,5 % никеля в шлаках шахтной плавки следует отнести к механическим потерям в форме тонкой механической взвеси [58].

Формально авторы были правы, что в уравнение константы следует вводить концентрацию никеля в шлаке, находящегося в форме NiO, в соответствии с уравнением обменной реакции. Однако практика подтверждала воспроизводимость результатов при введении в расчет константы всего никеля в шлаке. Кроме того, отношение Ni:Co в штейне и в шлаке было разным, что опровергало превалирующее значение запутавшихся частиц штейна в шлаке.

Для объяснения этого противоречия нами было высказано предположение, что в расплавленном шлаке, находящемся в равновесии со штейном, весь никель находится в форме NiO (или Ni^{2+}), а при охлаждении он сульфидируется и выпадает в виде вторичных сульфидов.

Известен ряд исследований минералогов, которые отмечали присутствие в шлаках сульфидных частиц двух видов. Так, Н.Н. Курцева [85] показала, что в шлаках шахтной плавки окисленных никелевых руд сульфидные включения имеют форму тонкодисперсных частиц размером 1–3 мкм, а также более крупных округлых частиц диаметром десятки микрометров. По внешнему виду и расположению между кристаллами силикатных минералов оба вида включений были отнесены к выделившимся из раствора при медленной кристаллизации шлака. Кроме того, были зафиксированы крупные капли штейна размером сотни микрометров. При этом было установлено, что в кристаллах диоксида растворенных никеля, кобальта и меди не было, а сульфидные включения приурочены к стеклу.

Применение микрорентгеноспектрального анализа позволило уточнить состав сульфидных включений. В.А. Кукоев, И.Д. Резник и др. [86–88] установили, что в медленно охлажденных шлаках шахтной плавки тонкая сульфидная взвесь в стекле содержала до 10 % Ni, относительно крупные корольки (40–100 мкм) имели ферроникелевое ядро с содержанием до 10 % Ni и оболочку из сульфида железа (см. рис. 5.17) [84].

Оба вида включений по содержанию никеля и серы отличались от штейна, получаемого из печи при отборе проб. В силикатных фазах никель не обнаруживался.

Исследование шлифов таких же шлаков, но закаленных при отборе проб показало отсутствие тонких сульфидных включений, меньшее число и меньший размер крупных корольков. По крайней мере 70 % всего никеля, содержащегося в шлаке, было равномерно распределено в силикатном стекле и не было приурочено к содержанию серы.

При изучении поперечного среза пробы отвального шлака было установлено, что слой шлака, прилегающий к холодному пробоотборнику, не содержал сульфидных включений и никель в нем располагался равномерно; по мере удаления слоев шлака от стенки пробоотборника и охлаждавшихся соответственно медленнее в них появлялись сульфидно-металлические корольки, размер которых все возрастал.

Были применены особые приемы закаливания при отборе проб шлака шахтной плавки "Уфалейникеля", взятых из разных точек по движению шлака: непосредственно у внутреннего горна шахтной печи при температуре 1330 °С, из выносного горна Петрова при 1250 °С и из струи шлака перед его грануляцией при 1200–1220 °С.

Микрорентгеноспектральный анализ этих проб показал, что в закаленном от 1330 °С шлаке в растворенной форме находилось 87 % Ni (0,20 % при общем содержании 0,23 % Ni); в шлаке, закаленном

от 1250 °С, было 30—40 % растворенного Ni; в шлаке, закаленном при 1200—1220 °С, — всего 10—20 % Ni. Экстраполируя наблюдения, можно полагать, что во внутреннем горне шахтной печи, где температура шлака выше 1330 °С, растворенного никеля было еще больше. При охлаждении шлака с 1330 до 1200—1220 °С 67—77 % Ni перешло из растворенной формы в ликвационную, но отнести его к механическим потерям нельзя. Проведенные наблюдения с закаливанием проб шлака при тщательно зафиксированной температуре подтвердили, что доля механических потерь никеля со шлаками шахтной плавки окисленных никелевых руд очень мала. Такой же вывод был сделан В.М. Григорьевой и Г.Д. Петровой [89] при минералогическом анализе шлаков шахтной плавки "Южуралникеля".

Наличие сульфидных тонкодисперсных включений в шлаках шахтной плавки окисленных никелевых руд объяснено нами следующим образом. В рудном расплаве находится оксид никеля, который взаимодействует с сульфидным и металлическим железом, образуя первичные сульфидно-металлические частицы. Частицы собираются в капли штейна, проходят через слой шлака и образуют штейновый слой. Процесс протекает до установления равновесия между штейном и шлаком, в том числе между металлическим железом штейна и никелем в шлаке. При этом в шлаке остается равновесное содержание никеля (и аналогично кобальта) и растворенного сульфида железа. При выпуске шлака из печи и выходе его из контакта со штейном и охлаждении расплава равновесие сдвигается, и происходит дальнейшее сульфидирование оксида никеля растворенным сульфидом железа с образованием вторичных сульфидных корольков с повышенным содержанием никеля, а перед затвердеванием выделяется микронная пыль оставшегося в растворе сульфида железа.

В зависимости от скорости закаливания успевает отлить сульфидные частицы, что приводит к получению исследователями различных результатов анализа. Скорость коагуляции и роста частиц так велика, что даже принятие особых мер для улучшения закаливания шлака не позволило нам уловить менее 30 % Ni в сульфидной форме и только в микронных слоях шлака, прилегающих к холодному пробоотборному ломику, удавалось зафиксировать почти полное отсутствие сульфидных частиц.

Наставая на превалирующей роли механических потерь никеля со шлаками шахтной плавки, В.Т. Старых и Н.С. Рудашевский [90] отрицали возможность ликвационного выделения растворенных сульфидов при закаливании шлака в воде. Они утверждали, что рост сульфидных частиц до размера 2 мкм протекает за 1 с, до 10 мкм за 25 с, тогда как длительность охлаждения шлака в воде до затвердевания не превышает 0,5 с. Поэтому, по мнению авторов, при закалива-

ния шлака сульфидные частицы из раствора не могут вырасти крупнее 1 мкм и, следовательно, все сульфидные частицы размером более 1 мкм неликвационного происхождения.

На основании указанного допущения авторы не применяли специальных приемов для быстрой закалки шлаков и изучали шлаки, подвергнутые грануляции при стекании струи с желоба в воду.

Между тем, по расчетам В.А. Кукоева, рост сульфидных частиц происходит на несколько порядков быстрее, чем рассчитали авторы [90], и это способствует образованию крупных сульфидных включений до попадания струи шлака на грануляцию в воду.

Неопределенность условий закаливания привела к непостоянству результатов изучения различных проб. Так, доля механических потерь никеля со шлаками шахтной плавки окисленных никелевых руд в [90] была оценена равной 51 %, в [91] — 93–70 %, в [92] — 50–90 % в [93] — 65–75 %, в [94] — 83 %, кобальт в [91, 92] — 2–50 %, в [93] — 8–13 %.

Рассмотрим доказательства наличия больших механических потерь никеля со шлаками шахтной плавки этими авторами.

В [90] дано определение понятию механических потерь: "...цветные металлы переходят в шлак... в результате запутывания в шлаке корольков штейна или металла (механические потери)". Отрицая возможность ликвации растворенных в шлаке сульфидов, авторы пришли к заключению, что все сульфидные включения в шлаке носят характер механических потерь: корольки, наблюдаемые в закаленных шлаках, представляли собой самостоятельную фазу в силикатном расплаве, т.е. являлись механическими потерями.

Для количественной оценки доли механических потерь никеля и кобальта со шлаками авторы устанавливали массу всех сульфидных включений и с помощью микрозонда определяли их состав; массу никеля в корольках соотносили с общим количеством никеля в шлаках элементным анализом. Таким образом весь никель и кобальт в корольках был отнесен к механическим потерям.

Вместе с тем фактические результаты проведенных этими авторами исследований в ряде позиций опровергали утверждения о наличии больших механических потерь. Так, в [91] было установлено наличие трех видов сульфидных включений: небольшого числа крупных корольков диаметром 500–900 мкм с микроструктурой штейна, содержащего 18 % Ni, 0,5 % Co, 16–20 S, более мелких включений, среди которых было "особенно много" — частиц > 40–50 мкм, содержащих в среднем 42 % Ni, 0,5 % Co, и мелкой вкрапленности пирротина с содержанием 2 % Ni. Хотя включения мелких сульфидных частиц отличались от штейна содержанием никеля и соотношением Ni:Co, они были причислены к механическим потерям, а к

растворенным потерям был отнесен только тот никель, который находился в силикатном стекле.

В [92], подсчитав условные константы равновесия никеля и кобальта между сульфидными корольками и оставшимися в силикатном стекле металлами по уравнению

$$K' = \frac{(Me) [Fe]}{[Me] (Fe)} ,$$

авторы пришли к выводу, что между этими фазами имеет место равновесие, т.е. переход никеля в корольки носит не механический, а физико-химический характер.

Поскольку константы равновесия $K_{Ni/Fe}$, подсчитанные по анализам "донного" штейна, были в 3–5 раз больше, чем по анализам сульфидных корольков, установлено, что в процессе плавки образуются две сульфидные фазы — неравновесная со шлаком штейновая фаза и равновесные со шлаком сульфидные корольки, которые остаются в шлаке.

Константы равновесия $K_{Co/Fe}$ между шлаком и штейном, шлаком и корольками оказались одинаковыми и равными 0,13, т.е. авторы анализируемых работ подтвердили наличие равновесия кобальта между штейном и шлаком.

Расхождение в значениях $K_{Ni/Fe}$ могут быть объяснены тем, что равновесие между штейном и шлаком было достигнуто в расплаве, где весь никель шлака был в оксидной форме, а между сульфидными включениями и шлаком — в результате сдвига равновесия после выпуска шлака и ликвации вторичных сульфидов, которые имеют другой элементный и фазовый состав и находятся в равновесии с оставшимися в силикатной части оксидом никеля.

Формы нахождения кобальта и никеля в конвертерных шлаках отличаются от шлаков шахтной плавки. Еще Н.Н. Курцева при изучении шлаков с 50–85 % фаялита и до 35 % магнетита наблюдала изоморфизм — присутствие никеля в решетке магнезиальных оливинов, замещавшего магний; кобальт в фаялите и в магнетите замещал железо; медь в оливинах не обнаруживалась. В общем виде было отмечено, что по мере уменьшения основности от оливинов к пироксенам — от моносиликатов к бисиликатам — растворимость кобальта и никеля в шлаках уменьшается.

При микрорентгеноспектральном анализе конвертерных шлаков "Южураликеля" В.А. Кукоев, И.Д. Резник и З.Н. Воронина [88] установили интересные особенности. Для исследования были отобраны два типа шлаков: шлак первого слива, полученный над штейном с содержанием менее 25 % Ni, и шлак последнего слива при содеп-

жании в конвертерном шпурштейне более 60 % Ni. Каждый тип шлака охлаждали двумя способами — медленно и с закаливанием в воду. Шлак первого слива содержал 0,5 % Ni, 0,14 % Co, 1,4 % S, 45 % Fe, 25 % SiO₂; шлак последнего слива — 6 % Ni, 3,2 % Co, 0,14 % S, 38 % Fe, 28 % SiO₂.

Изучение образцов показало, что большая часть кобальта и никеля в расплавленных конвертерных шлаках находилась в форме катионов Co²⁺ и Ni²⁺, а не в форме сульфидных комплексов. Охлаждение расплавов не привело к существенному сульфидированию кобальта и никеля: никель кристаллизовался преимущественно с магнезиальными ортосиликатами, кобальт — в равной мере в оливинах и ферритах.

Шлаки первого слива содержали 1,4 % S, которая находилась в расплаве в форме растворенного сульфида железа и частично в виде крупных сульфидно-металлических корольков с более высоким содержанием никеля, чем в шпурштейне. Несмотря на трехкратный избыток серы для полного сульфидирования никеля и кобальта, в остывшем шлаке было менее 10 % просульфидированного никеля. В шлаках последнего слива содержалось всего 0,14 % S, и она вся была связана с железом.

В медленно охлажденных отвальных шлаках шахтной плавки окисленных никелевых руд при содержании 0,19 % Ni и 0,23 % S практически весь никель находился в сульфидной или металлической форме, причем сульфидирование произошло в значительной мере при охлаждении расплава.

Разный характер сульфидирования был предположительно объяснен тем, что в отвальных шлаках, состоящих из пироксенов, никель в решетку не входил, а в решетке ортосиликатов конвертерных шлаков кобальт и никель находятся постоянно.

Была высказана гипотеза, что замедление процесса сульфидирования никеля и кобальта при охлаждении конвертерных шлаков вызвано пространственным разделением ионов Ni²⁺ и Co²⁺ и сульфид-иона, т.е. что ближний порядок атомов никеля, кобальта и серы играет положительную роль при сульфидировании. Другое объяснение может заключаться в различии кислородных потенциалов газовой среды.

В конвертерных шлаках никель и кобальт находятся в виде оксидов потому, что процесс конвертирования идет в окислительной атмосфере, а при шахтной плавке кислородный потенциал газов меньше, чем при конвертировании, и в расплавленном шлаке растворены не только оксиды никеля и кобальта, но и эти металлы в атомарной форме. При охлаждении атомарные никель, кобальт и сульфид железа выпадают в виде сульфидно-металлической взвеси.

Хотя приведенный вариант объяснения отличается от данного нами ранее, основной вывод остается неизменным: преобладающая часть кобальта и никеля в шлаках находится в равновесных растворах, а не в виде механически застрявших частиц, и для расчета условной константы равновесия надо принимать весь никель шлака, а не только часть его, обнаруженную после охлаждения в оксидной форме.

Изучение состава конвертерных шлаков медно-никелевого конвертирования на Норильском ГМК проводилось под руководством В.В. Мечева [95, 96].

Методом магнитной сепарации было установлено, что 35 % кобальта находилось в магнетите, 25 % в фаялите, 24 % в стекле.

Количественный анализ отдельных фаз был изучен с помощью микрозонда.

Основные минералы шлаков — силикаты ряда оливинов и магнетит. Среди них отмечаются включения (размером 10—5 мкм) делафоссита, вюстита, штейна, металлических сплавов и меди.

Помимо механически захваченных капель штейна многочисленны мелкие (при медленном охлаждении 2—50 мкм) каплевидные сульфидные выделения среди силикатного стекла. Число их относительно постоянно, они отличаются по составу от штейна и представлены в основном пирротиновым и халькопиритным твердыми растворами.

Магнетит, выделяющийся из расплава первым (магнетит первой генерации), образует октаэдрические кристаллы размером до 0,1 мм. Магнетит, имеющий форму вытянутых и неправильных зерен, ветвистый скелет, вросший в кристаллы оливиноподобных фаз, является магнетитом второй генерации и кристаллизуется, очевидно, одновременно с ними.

В составе шлаковых магнетитов присутствуют Mg, Ca (0,11 %) и Al (0,4—0,6 %), являющиеся наиболее распространенными элементами-примесями, входящими в решетку природных и искусственных шпинелей. Вюстит содержится в виде редких дендритообразных выделений.

Силикаты в зависимости от условий охлаждения образуют хорошо ограниченные сплошные призматические и пластинчатые кристаллы или кристаллы скелетной формы.

При количественном анализе отдельных силикатов был замечен большой разброс значений интенсивности излучения в различных точках. По кальцию он характеризуется, например, коэффициентом вариации 10,2—19,7 %, для эталона 2,5 %, воспроизводимость в точке 2 %. Еще больший разброс наблюдался при анализе на железо и алюминий, когда колебания интенсивности достигали 50 %. Несколько занижено содержание кремния. Поскольку ввиду исключи-

тельно мелких размеров основной массы силикатных фаз провести точный количественный анализ невозможно, следует оценить лишь пределы концентраций элементов. Самые крупные выделения (50—100 мкм) силикатов являются наиболее железистыми фаялитоподобными образованиями. Содержание железа в них колеблется в пределах 59,7—63,5 %. Высокое содержание железа может указывать на присутствие в них до 7,6 % FeO. От других силикатов они отличаются более высоким содержанием Ni (0,3—2,5 %), Co (до 0,4 %), заметно меньшим содержанием Ca (0,06—0,07 %) и отсутствием алюминия.

Оптические константы фаялитоподобной фазы: $N_g = 1,861$, $N_p = 1,812$.

Фаялитоподобные образования окружены бесформенными выделениями двух разновидностей оливиноподобных фаз, находящихся в эвтектической связи.

Оливиноподобные фазы I и II различаются по содержанию железа, кальция и алюминия (табл. 5.5). Пониженное содержание железа по сравнению с фаялитовыми образованиями связано с замещением Fe^{2+} кальцием и алюминием. Спорадически развиты оливиноподобные образования III, отличающиеся удлиненной формой кристаллов призматического габитуса; более высоким содержанием железа, чем в двух предыдущих фазах, и заметно меньшим, чем в фаялитоподобной фазе; полным отсутствием никеля.

5.5. Элементный состав силикатов конвертерных шлаков НГМК

Минеральная фаза	Количество, % (объемн.)	Концентрация элементов по измерениям на "Комеке", %								
		Fe	Cu	Ni	Co	Ca	Al	Si	S	
Образования:	фаялитоподобные	63,5	0,12	0,30	0,33	—	—	13,67	0	
		62,7	0,10	0,42	0,39	0,07	0	14,81	0	
	оливиноподобные:	44,6	0,5	0,1	0,21	0,30	0,6	14,24	1,5	
		41,9	0,1	0,1	0,083	0,28	0,3	17,09	4,0	
	I	20	40,3	0,1	0,1	0,18	0,21	0,4	16,52	—
		20	40,4	0,2	0,1	0,1	0,60	0,8	14,81	0
		20	40,4	0,1	0,1	0	0,61	0,6	17,55	0
	II	5	47,8	0,01	0	0,3	—	—	14,47	—
		5	43,8	0,2	0	0,1	0,23	0,3	15,04	—
	III	—	—	—	—	—	—	—	—	

Чистые монофракции силикатов из шлака выделить практически невозможно. Поэтому рентгенометрически определяли межплоскостные расстояния всех ассоциирующих минеральных фаз. Они соответствовали фаялиту: 2,82 (10); 2,562 (7); 2,494 (9); 1,775 (8); кирштейниту: 2,93 (10); 2,6 (8); 2,46 (4); окерманиту: 2,89 (10); 2,49 (7); 1,77 (8); 1,44 (5). Фаялит является обычным устойчивым минералом многих искусственных систем. Оливины, в которых катионы представлены Ca и Fe, в природе не встречаются, но установлены в шлаках. В бинарной системе CaSiO_4 – FeSiO_4 фаялит образует серию твердых растворов с промежуточным соединением — кирштейном.

Минералогический анализ конвертерных шлаков НГМК, по данным [97], подтвердил, что в ортосиликатной фазе шлаков содержание никеля от 0,3 до 2,5 %, кобальта от 0,04 до 0,4 % и отсутствовала сера, а в более кислых шлаках никеля и кобальта почти не было.

Формы нахождения кобальта и никеля в отвальных шлаках обеднительной электроплавки изучались неоднократно.

В.К. Пиотровский, Я.Л. Серебряный и др. [98] изучили медленно охлажденные отвальные шлаки "Печенганикеля". В бедных отвальных шлаках, содержащих 0,03–0,05 % Co; 0,03–0,05 % Ni они определили 100 % кобальта и 70 % никеля в растворенной форме, сульфидного никеля, принятого за механические потери, — 30 %. В "средних" шлаках с 0,05–0,10 % Co и Ni они установили 75–95 % кобальта и 50–80 % никеля растворенного; в богатых шлаках с 0,10–0,30 % Co, 0,1–1,4 % Ni, по их данным, 60–80 % кобальта и только 10–15 % никеля было растворенного.

А.Г. Рябко, Л.С. Альтерман, В.Т. Старых и др. [99], изучив 20 проб тонких чешуек гранулированного шлака, пришли к выводу, что 100 кобальта, 60 никеля и 80 % меди находятся в растворенной форме; обнаруженные крупные корольки имели состав, близкий к штейну, условные константы равновесия между корольками и силикатным стеклом были такими же, как между штейном и шлаком.

В.А. Кукоев, Н.Ю. Гусельникова, Р.И. Шабалина и др. [100] при изучении процесса обеднения конвертерных шлаков "Североникеля" в электропечи установили, что заливаемый конвертерный шлак содержит 5–10 % взвешенного штейна, 10–20 магнетита. В конвертерных шлаках содержится растворенных металлов: 0,3–0,6 % Co; 0,3 % Ni; 0,3–0,6 % Cu; от 10 в первых сливах до 4 % FeS в последних. Растворимость кобальта и никеля преимущественно оксидная, медесульфидная.

В процессе обеднения в электропечи через час после восстановления и заливки штейна в закаленных пробах не обнаруживаются суль-

фидно-металлические частицы; содержание цветных металлов в силикатном растворе совпадает с общим содержанием в шлаке, что означает наступление равновесия. Заливка штейна для обеднения после двухчасового восстановления способствует дополнительному растворению в шлаке цветных металлов.

Подводя итоги, следует считать обоснованным представление о нахождении всего кобальта и никеля в расплавленном шлаке в растворенной форме, что позволяет считать ЗДМ основным регулятором потерь этих металлов со шлаками. Присутствие никеля в застывшем шлаке в форме сульфидно-металлической взвеси объясняется развитием вторичных реакций и не противоречит утверждению о решающей роли равновесия обменных реакций сульфидирования и восстановления.

5.3. ВЛИЯНИЕ ОКСИСУЛЬФИДОВ НА РАСПРЕДЕЛЕНИЕ КОБАЛЬТА И НИКЕЛЯ МЕЖДУ ПРОДУКТАМИ ПЛАВКИ

Оксисульфид — один из наименее изученных металлургических продуктов при плавке сульфидных материалов. Участие оксисульфидов в процессах окисления, восстановления и распределения ценных металлов между штейном и шлаком недооценивалось, а возможности их использования не обсуждались.

В настоящей главе сделана попытка обобщить сведения о закономерностях образования оксисульфидов и их влияния на потери кобальта и никеля со шлаками.

5.3.1. Взаимодействие между сульфидом и оксидом одноименных металлов

Вопросам окисления сульфидов железа, меди, никеля и кобальта и образования оксисульфидов посвящен ряд исследований.

Установлено, что начальная стадия процесса окисления сульфидов характеризуется растворением кислорода в расплаве и сопровождается образованием оксисульфидов без существенного выделения SO_2 . Насыщение сульфидного расплава кислородом протекает до определенного предела в зависимости от температуры и состава газовой фазы. Дальнейшее окисление приводит к распадению оксисульфида и протеканию реакции диспропорционирования по уравнению



с образованием металлической фазы.

В процессе окисления сульфида железа первичное накопление кислорода происходит за счет окисления металлического железа в

нестехиометрическом сульфиде. Как показали В.А. Брюквин и Г.Н. Звиададзе [41, с. 46–57], на определенной стадии окисления начинается протекание реакции



с удалением серы в виде SO_2 в газовую фазу.

Образующееся металлическое железо реагирует с кислородом и снова образует FeO и Fe_3O_4 , становясь переносчиком кислорода; образование магнетитовой корки прекращает протекание реакции (5.35). В результате выход металлического железа при температурах 1300–1500 °C весьма мал — не превышает нескольких процентов.

По термодинамическим расчетам Д.М. Кочергинского, Л.М. Сойфера и В.В. Мечева [101], выход металлического железа даже при 2000 °C составляет всего 3–4 %, но при этом магнетит не будет образовываться, а сера будет удаляться в виде элементарной.

По данным В.П. Минциса, Л.М. Лундина, А.Г. Рябко, Л.Ш. Цемехмана и др. [102–104], как видно из рис. 5.18, отношение содержания серы к кислороду в окиссульфидах может изменяться от 8:1 до 1,8:1 при сохранении устойчивости системы $\text{FeS}-\text{FeO}$ при 1200 °C. В окиссульфидах, содержащих до 8 % кислорода, он присутствует в виде вюстита, входящего в эвтектику $\text{FeS}-\text{FeO}$, при более высоком содержании кислорода наряду с вюститом присутствует магнетит. Расслаивание системы не обнаружено, обращено внимание на возможность микронеоднородности.

При окислении FeS с повышением температуры до 1750 °C, по данным В.В. Мечева, Т.П. Бурылева и др. [142], расплав оставался гомогенным до 3 % S и содержал до 2 % Fe^0 , магнетит отсутствовал.

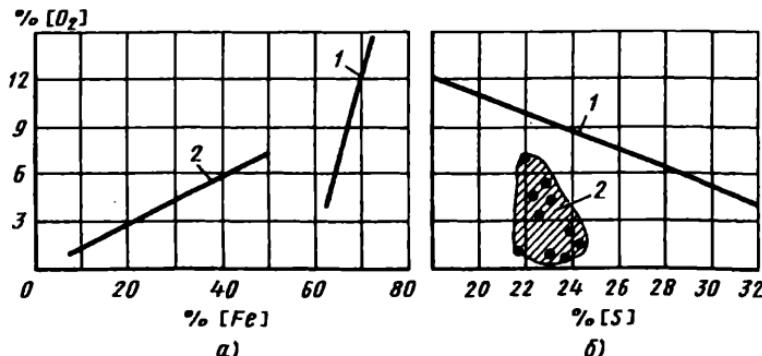


Рис. 5.18. Зависимость содержания кислорода от содержания железа (a) и серы (б):

1 — в окиссульфидах при 1150–1200 °C [103]; 2 — в медно-никелевом штейне автогенной плавки [104]

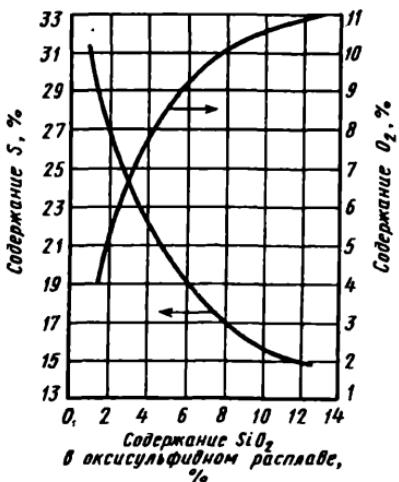


Рис. 5.19. Зависимость содержания S и O от содержания SiO₂ в оксисульфидном расплаве при 1400 °C и P = 0,21 атм (по Я.И. Ольшанскому)

Введение SiO₂ ограничивает растворимость FeS в FeO (рис. 5.19) и при содержании более 12 % приводит к разложению оксисульфида и расслаиванию, что будет рассмотрено ниже.

Взаимодействие сульфида и оксида никеля по уравнению



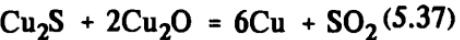
изучалось В.А. Брюквиным, Л.Н. Шехтером, Л.И. Блохиной и др. [41, с. 61–67].

Взаимная растворимость Ni₃S₂–NiO в отличие от FeS–FeO мала, а реакция диспропорционирования (5.36) идет более глубоко — выделяется SO₂ и образуется металлическая фаза. При 1200 °C выход металлической фазы равен 60–65 %, сульфида никеля 15–20 %, оксида никеля 12–15 %. Процесс прекращается вследствие образования твердой NiO. Степень металлизации увеличивается при повышении температуры (рис. 5.20) и снижении окислительного потенциала газовой среды [41].

По данным [106], при 1500 °C и перемешивании расплава нейтральным газом содержание серы может быть снижено до 0,03 %, т.е. весь сульфид никеля может быть переведен в металлическую форму.

Взаимная растворимость в системе CoS–CoO занимает промежуточное положение между системами с железом и никелем.

Взаимодействие сульфида и оксида меди по уравнению



идет практически до конца и является основным способом получения металлической меди [96].

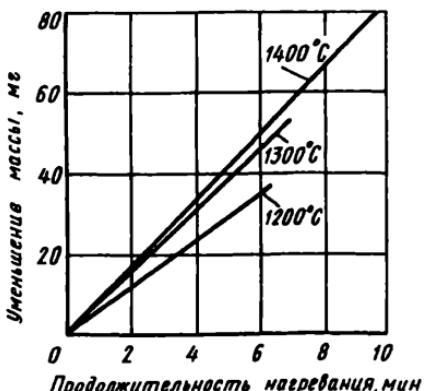


Рис. 5.20. Кинетические кривые изменения массы расплава Ni₃S₂ при взаимодействии с кислородом газовой фазы

В целом приведенные данные показывают, что взаимная растворимость в системах $\text{MeS}-\text{MeO}$, т.е. сохранение гомогенности расплава различно для разных металлов и снижается от $\text{FeS}-\text{FeO}$ к $\text{CoS}-\text{CoO}$, $\text{Ni}_3\text{S}_2-\text{NiO}$, $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Cu}_2\text{O}$.

5.3.2. Растворимость сульфидов меди, никеля и кобальта в бессиликатных оксидно-сульфидных и феррит-кальциевых расплавах

Изучению оксисульфидов, содержащих оксид кальция — $\text{CaO}\cdot\text{FeS}$, посвящен ряд исследований, проведенных под руководством А.И. Окунева и обобщенных в [107, 108].

Установлено, что CaO хорошо растворяется в сульфиде железа, образуя железо-кальциевые оксисульфиды, преимущественно состава $\text{CaO}\cdot\text{FeS}$, и снижая температуру плавления до 820°C .

При окислении железокальциевая оксисульфидная фаза первонациально насыщается кислородом, затем идет окисление оксисульфида и FeS с образованием ферритов кальция $\text{CaO}\cdot\text{FeO}$ и $\text{CaO}\cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ и выделением SO_2 .

Температура первичной кристаллизации системы $\text{FeS}-\text{FeO}-\text{CaO}$ составляет порядка 900°C . При 1300°C система гомогенна вплоть до содержания 30–55 % CaO ; ферриты кальция $\text{CaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ в широком диапазоне имеют температуру плавления ниже 1300°C . Наиболее легкоплавки составы, содержащие FeS .

Гомогенность расплава нарушается при введении сульфида меди [107, с. 96–106]. Как показали лабораторные плавки, в системе $\text{FeS}-\text{FeO}-\text{CaO}-\text{Cu}_2\text{S}$ имеется широкая область расслаивания (рис. 5.21). При содержании более 30 % FeS с любой концентрацией Cu_2S образуется гомогенный оксидно-сульфидный расплав, состоящий

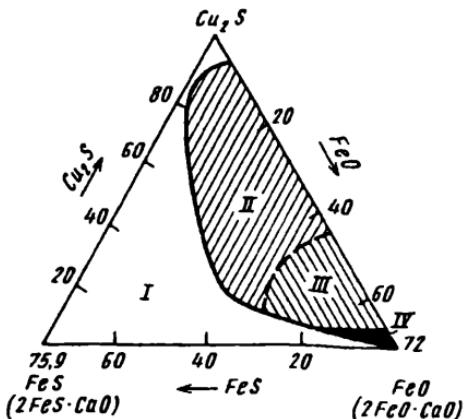


Рис. 5.21. Диаграмма состояния системы $\text{FeS}-\text{FeO}-\text{CaO}-\text{Cu}_2\text{S}$ при 1300°C ($\text{Fe}:\text{CaO} = 2:1$):

I — гомогенный расплав; II — расслаивание на шлак и штейн; III — шлак, штейн, металлическая медь; IV — шлак и медь

из феррит-кальциевого оксисульфида $3\text{CuS} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{FeS}-\text{FeO}$ и $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$. В области, прилегающей к углу FeO при содержании FeS менее 10 % и до 4 % Cu_2S из расплава выделяется металлическая медь (область IV).

С повышением содержания Cu_2S происходит расслаивание расплава на три жидкые фазы — металлическую (медь), сульфидную (штейн) и оксидную (шлак). При этом выход металлической меди был мал и не превышал 3 % по массе, так как окислительная способность расплава за счет введения Fe_2O_3 была невелика.

Наибольшую площадь занимает область II, состоящая из штейна и шлака.

Штейн отличается от обычных штейнов медной плавки пониженным содержанием серы (17–23 %), присутствием 1–6 % CaO , но менее 48 % Cu. Штейн состоит из борнита Cu_5FeS_4 и FeS ; в бедных штейнах присутствуют оксисульфиды кальция и FeO . Растворимость связана с присутствием в штейне FeS ; чем богаче штейн по меди, тем меньше в нем растворено CaO .

Шлак представляет собой феррит кальция (21–30 % CaO , 40–55 % Fe, что близко к стехиометрии $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, в котором растворено 2–16 % Cu_2S , 30 % FeS , т.е. является оксисульфидом).

По мере снижения содержания FeS и обогащения исходной шихты сульфидом меди содержание растворенных в шлаке сульфидов снижалось. Для проверки этого были проведены специальные плавки с сульфидами меди и железа и феррит-кальциевым шлаком, содержащим 28 % CaO , 72 % FeO , при 1300 °C. В табл. 5.6 приведены результаты этих плавок.

Бедные по меди высокожелезистые штейны хорошо растворимы в феррит-кальциевом шлаке с образованием гомогенного оксисульфидного расплава (см. табл. 5.6). Десульфуризация при плавке была равна всего 13–17 %.

При содержании меди 32 % в смеси (опыт 4) наблюдалось расслаивание с выделением трех фаз — штейна с 56 % Cu, небольшого количества металлической меди и шлака с 9,8 % S, обогащенного медью до 8,1 %, который по существу является оксисульфидом. По мере повышения содержания меди вплоть до полного устранения FeS в навеске растворимость сульфидов в шлаке снижалась: при штейне с 78 % Cu содержание меди уменьшилось до 1,6 %, серы — до 3,6 %. Десульфуризация снизилась до 5,1 %. Над металлической медью шлак содержал всего 0,5 % Cu.

Таким образом, авторы исследования зафиксировали принципиальное отличие в характере распределения меди между штейном и феррит-кальциевым шлаком по сравнению с железосиликатным шлаком. Если в силикатных шлаках с повышенным содержанием меди

**5.6. Распределение меди и серы между феррит-кальциевым шлаком и сульфидно-металлической фазой
(количество сульфидов 38,3 %, шлака 66,7 % от их суммы)**

Номер опыта	Состав исходной сульфидной смеси, %			Штейн			Медь, выход, %	Шлак				Распределение меди, %		Распределение железа, %		Распределение серы, %				
	Cu	Fe	S	Выход от на-вески, %		Состав, %			Вы-ход, %	Состав, %			в штейн	в меди	в шлак	в штейн	в шлак	в штейн	в шлак	
				Cu	Fe	S		Cu	Fe	S	Σ									
1	4,0	60,5	35,5	—	—	—	—	98,5	1,3	57,9	10,5	69,7	—	—	—	—	—	87,4	—	
2	8,0	57,3	34,7	—	—	—	—	0,1	98,5	2,6	57,9	9,8	70,3	—	—	—	—	—	83,2	—
3	16,0	50,8	33,2	—	—	—	—	0,3	98,3	5,1	56,2	11,0	72,3	—	—	—	—	—	97,7	—
4	32,0	38,2	29,8	1,9	56,1	21,0	20,1	2,0	95,3	8,1	52,5	9,8	70,4	9,8	17,8	72,4	0,7	99,2	3,7	94,0
5	48,0	25,4	26,6	13,4	57,9	17,0	10,2	3,7	82,3	5,5	52,3	7,5	65,3	48,5	23,3	28,2	5,0	94,8	29,0	68,2
6	64,0	12,8	23,2	21,0	68,8	7,8	19,7	4,8	73,5	3,0	53,7	4,5	61,2	67,8	21,9	10,3	4,0	95,8	53,4	43,1
7	80,0	0	20,0	22,3	78,0	4,1	17,1	8,4	68,3	1,6	52,5	3,6	57,7	65,3	30,6	4,1	2,5	97,3	57,2	36,9
8	100	1	0	—	—	—	—	33,1	66,8	0,5	65,4	—	55,9	—	99,0	1,0	—	100,0	—	—
9°	32,0	38,2	29,8	10,6	52,2	44,7	2,7	—	88,7	5,0	52,6	8,8	66,4	54,2	—	45,5	9,2	90,8	3,3	86,4
10°	32,0	37,2	29,8	13,3	43,2	50,9	3,5	—	86,1	3,8	53,7	7,0	64,5	63,6	—	36,4	12,8	87,2	5,5	72,6
11°	32,0	38,2	29,8	22,0	25,8	61,7	3,6	—	77,5	3,4	52,5	6,8	62,7	68,1	—	31,9	25,0	75,0	10,3	68,2

* Добавка чугуна к плавкам в количестве 9, 16,8 и 23 % от сульфидной смеси.

в штейне содержание меди в шлаке растет, то в феррит-кальциевом — снижается.

Добавление чугуна (см. табл. 5.6) привело к резкому увеличению выхода сплава с пониженным содержанием меди и серы, извлечение меди в сплав увеличилось. Выход шлака уменьшился, содержание в нем меди снизилось, но даже при 25,8 % Cu в сплаве оно составило 3,4 %; шлак, по существу, являлся окисульфидом с 9,8—6,8 % S.

Сопоставляя приведенные данные, следует отметить, что полученный феррит-кальциевый шлак с 1,6 % Cu над штейном с 78 % Cu не беднее, чем при автогенной плавке на силикатные шлаки. Кроме того, сопоставление с силикатными шлаками по извлечению меди не совсем правомерно: при рассматриваемых плавках содержание меди в штейне повышали за счет уменьшения доли FeS в исходной плавке, т.е. удаляли железо из системы до опыта; при конвертировании содержание меди в штейне повышают за счет окисления собственного FeS и перевода железа в силикатный шлак, т.е. железо оставалось в системе, повышая потери со шлаками.

Тем не менее получение относительно бедных по меди феррит-кальциевых шлаков, в особенности при автогенных процессах с получением богатых медных штейнов и металлической меди, привело к широкому проведению опытных плавок различных материалов на феррит-кальциевые шлаки [103, 110 и др.].

Анализируя приведенные результаты исследований, необходимо прежде всего сделать вывод о невозможности получения и слива конвертерного шлака из конвертера со штейна, содержащего менее 32 % Cu, без введения SiO₂ вследствие образования гомогенного окисульфидного расплава, а шлак, образующийся над штейном с 32—48 % Cu, будет содержать 8,1—5,5 % Cu. При этом распределение меди между штейном и шлаком не отвечает известному распределению при силикатных шлаках. Резкое повышение содержания меди может быть объяснено тем, что рассматриваемый шлак представляет собой особый metallurgicalский продукт — окисульфид, т.е. оксидный расплав с растворенным в нем FeS, отличающийся повышенной растворимостью меди.

По мере обогащения штейна медью вплоть до белого матта образующийся шлак приближается по содержанию меди и серы к конвертерным шлакам, что позволяет вести автогенную плавку на богатый штейн и феррит-кальциевые шлаки без излишних потерь меди.

Образование окисульфидов при опытах по обогащению никелевого штейна сульфатом кальция отметили Е.Н. Селиванов, В.М. Чумарев, Е.С. Корепанова [111]. Приводим в качестве примера одну лабораторную плавку из этого исследования, проведенную при 1300 °C в отсутствие SiO₂. При расходе 19 % CaSO₄ к заводскому

штейну с 12,9 % Ni, 0,45 % Co, 65,3 % Fe, 20,3 % S был получен обогащенный штейн с 21,0 % Ni, 0,6 % Co, 50,4 % Fe, 23,7 % S и шлак с 3,2 % Ni, 56,2 % Fe, 14,8 % S. Выход штейна от исходного 43,6 %, шлака 70 %. Если пересчитать состав шлака на 100 %, добавив кислород, он содержал 4,1 % NiO, 44,3 % FeS, 38,9 % FeO и 12,7 CaO, соотношение FeS: FeO = 1:1,07, т.е. шлак представлял собой оксисульфид на основе $\text{FeS}\cdot\text{FeO}$.

По расчету в оксисульфидный слой перешло 22 % Ni, 41 % Co, 65 % Fe, 50 % S. Условная константа равновесия $K_{\text{Ni}/\text{Fe}}$ равна 0,136, что не соответствует закономерности распределения никеля между штейном и шлаком.

Л.М. Лундин, Т.П. Яровая, Л.Ш. Цемехман и др. [107] при изучении штейнов автогенной плавки комбината "Североникель" установили, что при 20,5 % Ni + Cu, 48,9 % Fe и 22 % S штейн содержал 7,2 % кислорода, а в более богатых штейнах содержание кислорода снижалось до 0,9 %, независимо от почти постоянного содержания серы, равного 22–24 %.

Сопоставление этих данных с системой FeS—S—O (см. рис. 5.18) показывает, что присутствие никеля и меди и пониженное содержание железа в штейне снижает содержание кислорода, а отсутствие связи между серой и кислородом в штейне показывает, что эти штейны не могут быть классифицированы как оксисульфиды.

В продолжение исследования [112], описанного ранее, Н.А. Миклин, А.Д. Васкевич и др. [113] изучали равновесное распределение меди и никеля между металлическим сплавом и феррит-кальциевым шлаком. Показано, что при прочих равных условиях растворимость никеля в железосиликатном и феррит-кальциевом шлаке с 14–18 % CaO, 19–24 % FeO, 54–32 % Fe_3O_4 была примерно одинакова и составляла 0,88–2,97 % Ni. Растворимость меди в феррит-кальциевом шлаке была меньше и составляла 70 % от растворимости в железосиликатном шлаке. Этот вывод был подтвержден А.В. Ванюковым [114], рекомендовавшим вести второй период конвертирования медных штейнов на феррит-кальциевый шлак.

При лабораторном исследовании В.Г. Леонтьевым, В.А. Брюковым, Е.Я. Гуревичем и др. [115] были проплавлены смеси сульфидов никеля, меди, железа и кобальта с вьюститом, что обеспечило получение оксисульфидного сплава. В табл. 5.7 приведены результаты плавок с добавкой различного количества металлического железа [115].

5.7. Влияние металлизации на состав продуктов плавки (1400 °С, нейтральная

Сульфидно-металлический сплав, %							
Ni	Cu	Co	Fe	S	O	Ni	Cu
26,5	17,6	1,20	30,0	20,8	3,9	3,6	4,8
31,6	17,5	1,83	32,7	14,4	2,0	3,2	5,3
35,0	14,6	1,90	36,1	11,2	1,2	2,6	6,4
32,0	12,0	1,90	45,4	7,6	1,0	2,2	6,4
29,6	11,0	1,77	50,7	6,0	0,9	2,0	6,3
28,1	10,6	1,70	54,0	4,8	0,8	1,7	6,2
24,3	9,5	1,42	61,2	3,0	0,6	1,4	6,0
19,3	8,5	1,30	68,4	2,0	0,4	1,1	5,5
17,5	7,8	1,0	71,6	1,8	0,3	0,8	4,9

По мере увеличения расхода металлического железа содержание серы в штейне снижалось и сплав из сульфидного превращался в металлический; содержание в нем никеля, меди, кобальта и серы снижалось, железа — возрастало. Сплав с 30 % Fe содержал 20,8 % S; 3,9 % O (по разности), сплав с 71,6 % Fe — 1,8 % S, 0,3 % O.

Оксисульфиды над сульфидно-металлическими сплавами различного состава отличались относительно постоянным содержанием железа (63—68 %), высоким содержанием серы и относительно постоянным соотношением серы и кислорода: в среднем 13:13 = 1:1, в пересчете на атомные массы — равным 0,5:1. По мере повышения степени металлизации и снижения содержания никеля в сульфидно-металлическом сплаве содержание никеля в шлаке снижалось с 3,6 до 0,8 %, однако в окисульфиде оно было выше, чем равновесное для силикатных шлаков ($K_{Ni/Fe}$ равно 0,050 и 0,005 соответственно); содержание кобальта было ближе к равновесному: $K_{Co/Fe} = 0,07$ вместо 0,03. Повышенные значения констант равновесия для никеля и кобальта подтверждают различия в распределении этих металлов при окисульфиде и силикатном шлаке. По-другому распределялась медь — ее содержание в окисульфиде было высоким и колебалось от 4,6 до 6,3 %, несмотря на снижение содержания меди в сплаве с 17,6 до 7,8 %; соответственно коэффициенты распределения меди и серы существенно ухудшались.

Приведенные сведения показали, что при окислении расплавленных медных и никелевых штейнов в отсутствие диоксида кремния образуются окисульфиды на основе растворов $FeS-FeO$, а при введении оксида кальция — окисульфиды на основе $FeS-FeO-CaO$.

Оксисульфид, %				Условные константы равновесия		Отношение S:O в окисульфиде	
Co	Fe	S	O	$K_{Ni/Fe}$	$K_{Co/Fe}$	%	% (ат.)
0,56	63,3	8,9	18,8	0,064	0,22	0,47	0,24
0,43	65,0	10,8	14,7	0,051	0,12	0,73	0,37
0,29	65,1	12,7	13,0	0,041	0,08	0,98	0,49
0,20	65,2	12,9	13,1	0,048	0,07	0,98	0,49
0,20	66,7	11,7	13,1	0,059	0,09	0,89	0,45
0,15	65,1	13,4	13,3	0,050	0,07	1,01	0,50
0,11	66,2	13,4	13,0	0,044	0,07	1,05	0,52
0,09	66,9	13,5	13,0	0,056	0,07	1,06	0,53
0,07	68,2	12,4	13,7	0,047	0,07	0,91	0,46

При бедных штейнах, содержащих более 30 % FeS, образуется гомогенный окисульфидный расплав; по мере окисления FeS и обогащения расплава медью или никелем происходит расслаивание с образованием двух фаз — штейна и окисульфида или штейна — феррит-кальциевого шлака.

Содержание никеля в железосиликатных и в феррит-кальциевых шлаках при одинаковом содержании железа в штейне примерно одинаково; содержание меди в феррит-кальциевых шлаках несколько ниже.

Малая десульфуризация при плавке на окисульфид, поглощающий FeS до содержания 5–15 %, позволяет рассматривать его в качестве потенциального сульфидизатора [116].

5.3.3. Влияние диоксида кремния на распределение никеля и кобальта между фазами расплава, содержащего окисульфиды

Как показал Я.И. Ольшанский [117], в системе Fe—FeS—FeO—SiO₂ возможен непрерывный переход от чистого расплавленного железа к силикатной жидкости: при добавлении к железу расплавленной серы образуется FeS, в котором растворяется FeO; по мере увеличения содержания FeO в расплаве растет растворимость SiO₂. При нарушении определенных соотношений образуются две фазы — сульфидная и силикатная.

В табл. 5.8 приведено несколько результатов лабораторных плавок, проведенных Х.Поповым, И.Гроздановым и П.Бакарджиевым [118].

5.8. Состав продуктов расслаивания, %, в системе FeS—FeO—SiO₂—CaO

Исходная навеска				Сульфидная фаза				Силикатная фаза			
FeS	FeO	SiO ₂	CaO	FeS	FeO	SiO ₂	CaO	FeS	FeO	SiO ₂	CaO
39,4	39,4	19,7	1,5	69,3	30,2	0,3	0,2	8,2	52,9	36,2	2,7
37,2	44,6	11,2	7,0	48,2	46,7	2,6	2,5	7,7	48,0	28,8	15,5
22,5	40,5	27,0	10,0	58,6	38,7	1,9	0,8	5,2	42,1	38,2	14,5
21,2	38,3	25,5	15,0	54,8	41,4	2,6	1,2	5,6	36,7	36,2	21,5
12,7	53,3	17,0	15,0	19,5	64,2	9,3	7,0	9,9	51,2	20,6	18,3

При расплавлении навески, содержащей FeS и FeO в различных соотношениях, в присутствии флюсов образовывался сульфидный слой, представляющий раствор FeS—FeO, т.е. оксисульфид, и силикатный слой, в который переходили из навески практически полностью SiO₂ и CaO, но содержащий до 10 % FeS (см. табл. 5.8).

В.М. Парецкий, Р.И. Шабалина, В.А. Кукоев, З.И. Воронина и др. провели полупромышленные плавки по обеднению феррит-кальциевого шлака от автогенной плавки никелевого штейна с помощью никелевого штейна и кокса [139]. Исходный шлак содержал 7,5 % Ni, 0,33 % Co.

При опытах без кварцевого флюса были получены два продукта — металлический и оксидно-сульфидный сплавы. Донный сплав содержал 38 % Ni, 1,2 % Co, 60 % Fe; в него перешло 95 никеля, 77 кобальта, 32 % железа. Оксидно-сульфидный сплав содержал 0,8 % Ni, 0,14 % Co, 49 % Fe, 20 % CaO, 4 % SiO₂, 9,6 % S. Фазовый анализ показал присутствие в оксисульфиде 60—70 % виостита, 10 % FeS, по 10 % оксидов железа и кальция.

При введении кварца образовалось три слоя: металлический (54 % Ni, 1,7 % Co, 44 % Fe, 1 % S), оксисульфидный с 0,9 % Ni, 0,18 % Co, 64 Fe, 5 % CaO, 11,8 % S (отношение виостит, троилит или FeO:FeS = 1:1), и шлак с 0,03 % Ni, 0,02 % Co, 34 % Fe, 19 % SiO₂, 26 % CaO, 2,8 % S. Извлечение в сплав было высокое — 98 % никеля, 89 % кобальта, 33 % железа; в оксисульфиде перешло 2 % никеля, 7 % кобальта, 19 % железа, почти вся сера. Опыты подтвердили, что при обеднении на металлический сплав в него извлекается много никеля и кобальта, однако оксисульфидный сплав по содержанию цветных металлов не был отвальным.

Исследования условий образования оксисульфидов при никелевых плавках были продолжены И.Д. Резником, Е.Н. Селивановым, А.И. Окуневым, Е.Я. Гуревичем, Т.А. Харлаковой, Ю.А. Сасовских [119].

Моделирование процесса конвертирования осуществляли плавкой смесей никелевого штейна с файнштейном, Fe₂O₃ в качестве окис-

лителя и флюсами — доменным шлаком и кварцем. Состав шлака изменили в пределах основности ($B = \text{CaO}:\text{SiO}_2$) от 0,1 до 1,0. Результаты плавок приведены в табл. 5.9 и на рис. 5.22.

При высокой основности шлака $B = 0,8\text{--}0,9$ и малой степени окисления исходного штейна (расход $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 10\%$ к штейну) формировались два слоя — шлак и оксисульфидный сплав, в котором содержалось 14,1—16,9 % S и немногим более 10 % кислорода (плавки № 1, 2).

С увеличением степени окисления и получении штейна с 13,1 % Ni образовались три слоя (плавка № 3) — обогащенный штейн, шлак и между ними оксисульфидный сплав. По мере обогащения штейна никелем выход оксисульфида уменьшался, а при 40,4 % Ni остались только два слоя — штейн и шлак (плавки № 4—6) (см. рис. 5.22).

По мере обогащения штейна никелем переход никеля и кобальта в штейн возрастал за счет снижения количества их в оксисульфидном сплаве; переход железа в оксисульфидный сплав также снижался за счет перехода его в шлак (рис. 5.23).

С снижением основности шлака до 0,3 (плавки № 7—10) выход оксисульфидной фазы при равных концентрациях никеля в штейне был меньше, чем при шлаке с основностью 0,8—1,0, что обусловлено более ранним и полным разложением оксисульфида. И наконец, при концентрации никеля в штейне 34,2 % наступал полный распад оксисульфида и оставались две фазы.

С переходом к шлаку с основностью 0,1 оксисульфидный слой отсутствовал даже при бедных по никелю штейнах. Суммарный переход никеля и кобальта в шлак и в оксисульфидную фазу превышал потери с обычным конвертерным шлаком, получаемым при использовании только кварцевого флюса.

Из экспериментальных данных следует, что для получения силикатно-кальциевого конвертерного шлака с основностью близкой к единице без образования оксисульфида следует в процессе конвертирования сливать шлак со шпурштейна, содержащего не менее 35—40 % Ni, т.е. вести набор на богатой массе.

Процесс обеднения железосиликатных шлаков был смоделирован путем лабораторных плавок штейнов с различным содержанием никеля со шлаком, который был приготовлен сплавлением конвертерного шлака от никелевого конвертирования с оксидами кальция и кремния и имел основность $B = 1,04$ (20,7 % CaO; 19,9 % SiO₂). Плавки вели в атмосфере воздуха при 1300 °C [143].

В табл. 5.10 приведен состав исходных материалов, в табл. 5.11 — выход и состав продуктов плавки.

5.9. Результаты окисления никелевых штейнов с получением шлаков

Номер плавки	Основность В	Штейн						Шлак		
		Доля по массе, %	Содержание, %					Доля по массе, %	Содержание, %	
			Ni	Co	Fe	S	Σ		Ni	Co
1	0,8	0,0	—	—	—	—	—	31,6	0,80	0,05
2	0,9	0,0	—	—	—	—	—	39,5	3,25	0,12
3	0,9	20,2	13,1	0,45	60,8	19,3	93,6	41,5	1,45	0,03
4	0,9	30,8	26,5	0,55	50,2	19,8	97,0	28,4	0,60	0,03
5	0,8	50,5	37,7	0,44	41,6	21,4	101,1	28,9	0,43	0,03
6	1,0	50,7	40,4	0,37	27,0	21,8	89,6	49,3	2,18	0,05
7	0,3	24,0	16,5	0,50	57,7	20,8	95,5	49,2	0,55	0,04
8	0,3	16,8	18,2	0,57	57,1	19,0	94,9	59,6	1,15	0,07
9	0,3	41,2	34,2	0,40	38,1	21,9	94,6	58,8	0,45	0,06
10	0,3	41,8	46,5	0,37	24,6	23,1	94,6	58,2	2,98	0,07
11	0,1	31,9	13,3	0,40	60,3	22,9	96,9	68,1	1,25	0,03
12	0,1	32,3	13,3	0,45	60,6	23,0	97,3	67,7	0,44	0,03
13	0,1	15,1	17,1	0,59	56,1	21,5	95,3	84,9	1,82	0,07

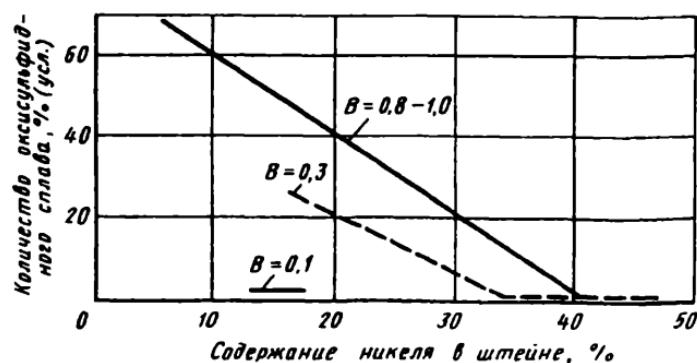


Рис. 5.22. Влияние основности шлака B и содержания никеля в штейне на выход окисульфидной фазы при окислении штейна (1300 °C)

		Оксисульфид						Условные константы равновесия штейн—шлак	
CaO	SiO ₂	Доля по массе, %	Содержание, %						$K_{Ni/Fe}$
			Ni	Co	Fe	S	CaO	SiO ₂	
11,6	14,7	68,4	5,80	0,17	63,6	14,1	—	—	—
11,6	13,0	60,5	8,20	0,25	63,2	16,9	—	—	—
20,9	22,6	38,3	2,99	0,11	64,7	—	1,9	9,4	0,225
16,0	18,4	40,8	3,27	0,09	64,5	—	2,0	1,0	0,030
14,7	18,6	20,6	3,05	0,08	68,1	—	2,8	1,0	0,014
10,1	10,5	0,0	—	—	—	—	—	—	0,029
6,2	19,8	26,8	3,33	0,10	66,6	—	0,8	2,0	0,037
3,9	14,1	23,6	2,69	0,10	68,8	—	0,7	1,7	0,067
4,8	16,4	0	—	—	—	—	—	—	0,010
4,5	16	0	—	—	—	—	—	—	0,029
1,3	20,7	0	—	—	—	—	—	—	0,101
2,3	20,1	0	—	—	—	—	—	—	0,046
1,2	14,2	0	—	—	—	—	—	—	0,103
									0,12

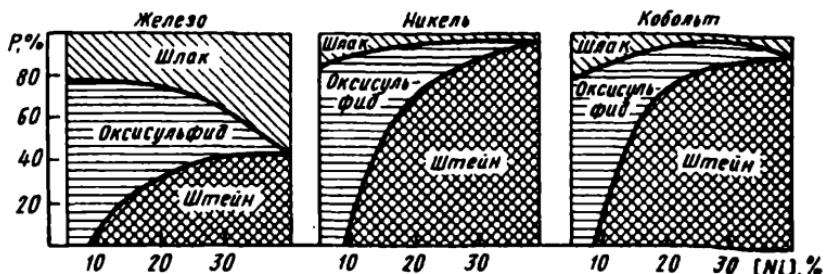


Рис. 5.23. Влияние содержания никеля [Ni] в штейне на распределение металлов по продуктам плавки при основности шлака $B = 0,8 \dots 0,9$

5.10. Состав исходных материалов, %

Материал	Ni	Co	Fe	В том числе Fe ⁰	S	Σ	CaO	SiO ₂
Шлак	1,1	0,64	38,6	—	1,8	—	20,7	19,9
Штейн для плавки № 1	1,05	0,80	67,6	8,1	25,8	95,2	—	—
" № 2	4,9	—	70,8	28,3	18,8	94,5	—	—
" № 3	12,0	0,29	53,3	15,0	24,4	90,0	—	—
" № 4*	42,0	0,84	3,5	3,5	22,7	95,0	—	—
" № 5	75,0	0,39	0,20	0,2	20,7	96,3	—	—

* Штейн медно-никелевой плавки.

5.11. Выход и состав продуктов плавки

Продукт	Плавка				
	1	2	3	4	5
Штейн					
Выход от навески, %	0	5,7	7,3	88,1	21,7
Содержание, %:					
Ni	—	23,2	29,0	40,0	65,5
Co	—	—	2,6	0,83	1,14
Fe	—	58,1	39,3	3,0	8,4
S	—	9,2	25,5	21,8	16,4
Σ	—	90,6	96,4	65,6*	91,4
Оксисульфид					
Выход от навески, %	37,4	27,6	29,0	0	0
Содержание, %:					
Ni	2,56	1,8	3,2	—	—
Co	1,08	—	0,65	—	—
Fe	62,6	65,8	59,8	—	—
S	14,0	13,4	13,0	—	—
CaO	—	3,3	0,98	—	—
SiO ₂	—	1,9	2,9	—	—
Кислород (по разности)	19	14	19	—	—
Шлак					
Содержание, %:					
Ni	0,22	0,09	0,17	2,50	1,37
Co	0,38	—	0,26	0,57	0,41

Продукт	Плавка				
	1	2	3	4	5
Fe	33,4	32,8	30,8	27,0	37,0
S	2,1	2,1	1,7	1,0	0,6
CaO	24,9	22,8	26,3	26,0	22,1
SiO ₂	23,9	22,1	25,1	0	22,1
Условная константа равновесия					
Штейн—шлак:					
$K_{Ni/Fe}$	—	0,007	0,007	0,007	0,005
$K_{Co/Fe}$	—	—	0,13	0,08	0,08
Штейн—оксисульфид:					
$K_{Ni/Fe}$	0,160	0,070	0,070	—	—
$K_{Co/Fe}$	0,66	—	0,16	—	—

* Не учтена медь медно-никелевого штейна.

Бедный исходный штейн с 1,05 % Ni, с малой металлизацией (8,1 % Fe⁰, степень металлизации $\mu = F^0 \cdot Fe = 12\%$) при плавке со шлаком с основностью $B = 1$ (плавка № 1) не образовывал отдельного сульфидного слоя; в оксисульфидный сплав перешло 87,5 % никеля, 63 % кобальта, 52,8 % железа, 80 % серы (см. табл. 5.10 и 5.11). Десульфуризация составила всего 4,6 %. Условные константы равновесия между оксисульфидом и шлаком велики, что подтверждает переход в оксисульфидную фазу большого количества никеля и кобальта.

Штейн с 4,9 % Ni (плавка № 2) был более металлизирован ($\mu = 40\%$), что способствовало выделению королька штейна и получению бедного шлака. В оксисульфидный слой перешло 26,7 % никеля, 41,9 % железа, 66 % серы. Десульфуризация отсутствовала. Условные константы равновесия между штейном и шлаком были обычными для металлизированного штейна, между оксисульфидом и штейном — велики.

Разделение расплава на три фазы сопровождалось концентрацией оксида кальция в шлаке — 22,8 %, в оксисульфиде было 3,3 % CaO и 1,9 SiO₂. При контрольной плавке того же штейна, но со шлаком с пониженным содержанием оксида кальция (13,8 % CaO и 26,5 % SiO₂; основность 0,52) были получены два слоя — штейн и шлак, содержащий 14 % CaO; 24,4 % SiO₂.

Сопоставление двух плавок показало, что образование оксисульфидного слоя связано с дополнительным введением оксида кальция.

Однако из анализов видно, что практически весь оксид кальция сосредоточен в шлаке. Для объяснения этого явления оксисульфид от плавки № 2, содержащей 1,8 % Ni; 65,8 % Fe; 13,4 % S; 1,9 % SiO₂ и 3,3 % CaO, был проанализирован методом ядерной гамма-резонансной спектроскопии (ЯГРС) на формы железа.

По данным ЯГРС, железо в оксисульфиде было распределено по следующим формам, %:

FeS	17,6
FeO	53,4
Fe ₃ O ₄	2,7
Fe ₃ O ₄ вторичный	12,7
CaFeSiO ₄	0
α-Fe	1,9

Всего: 88,3 %

Таким образом, было установлено, что полученный оксисульфид состоял в основном из FeS (17,6 %) и оксидных соединений железа (68,8 %), т.е. представлял собой твердый раствор FeS—FeO_n с малым содержанием оксида кальция (3,3 %) и диоксида кремния (1,9 %).

Можно предположить следующий механизм образования оксисульфида: в результате замещения оксида железа в шлаке более сильным основанием — оксидом кальция с образованием железокальциевого ортосиликата активность FeO в шлаке возрастает. В контакте с бедным штейном "освободившийся" FeO взаимодействует с FeS штейна с образованием оксисульфида. Введение диоксида кремния связывает FeO, препятствует образованию оксисульфида или разлагает его. По мере обогащения штейна никелем и снижения в нем содержания FeS выход оксисульфида снижается.

При плавке № 3 со штейном с 12 % Ni и меньшей металлизацией ($\mu = 28 \%$) также образовалось три слоя; в оксисульфидный слой перешло 29,3 % никеля, 34,8 % кобальта, 43,5 % железа, 56 % серы. Как и в предыдущей плавке большие значения условных констант равновесия между оксисульфидом и штейном подтвердили переход в оксисульфид большого количества никеля и кобальта.

При более богатых исходных штейнах с 42 и 75 % никеля оксисульфиды не образовывались (плавки № 4 и 5).

Проведенные плавки подтвердили, что непременным условием для образования оксисульфида является наличие штейна с содержанием никеля менее 40 % и шлака с соотношением CaO:SiO₂, близким к единице; повышенная металлизация исходного штейна способствует образованию сульфидно-металлической фазы и переходу в нее никеля и кобальта.

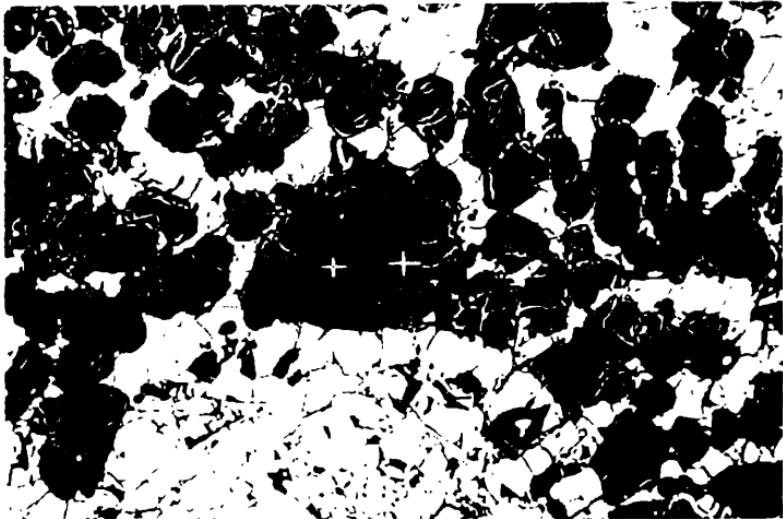


Рис. 5.24. Изображение участка поверхности шлифа оксисульфида в обратно-рассеянных электронах

Изучение состава оксисульфида и определение форм нахождения в нем никеля и кобальта было продолжено с помощью анализатора Комибакс [143].

Рассмотрение шлифа оксисульфида плавки № 2 показало наличие четырех фаз: черной, темной, светло-розовой, светлой. На рис. 5.24 изображен участок шлифа размером 256×256 мкм, позволяющий наблюдать фазовый контраст.

В табл. 5.12 приведены усредненные анализы фаз в отдельных точках шлифа. Как видно из таблицы, черная фаза состояла в основном из кальция, железа, кремния и кислорода и может быть идентифицирована как силикатная с соотношением компонентов, близким к соединению $\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ с некоторым избытком кислорода; в ней отсутствуют никель и кобальт; содержание серы незначительно — 0,48 %.

В темной фазе содержались железо и кислород в пропорции, близкой к FeO или Fe_3O_4 . Фаза практически не содержит диоксида кремния и серы; содержание оксида кальция равно 0,94 %, никеля 0,05 %. Эта фаза может быть определена как вюститная, что было доказано методом ЯГРС.

Светло-розовая фаза состоит в основном из железа и серы в пропорции, близкой к FeS . В ней содержится заметное количество никеля и кобальта — соответственно 1,71 и 0,82 %.

**5.12. Атомный состав фаз окисульфида, %
(усреднено по трем-пяти точкам)**

Эле- мент	Черная фаза	Темная фаза	Светло- розовая фаза	Свет- лая фаза	Эле- мент	Черная фаза	Темная фаза	Светло- розовая фаза	Светлая фаза
Fe	5,00	42,2	44,81	43,58	Zn	0	0	0	0
S	0,48	0,05	46,81	0,10	Sn	0	0	0	0,05
Ca	16,80	0,67	0,04	0	Mg	0	0,30	0,34	0,41
Si	10,30	0,02	0	0,04	Al	0	0	0	0,02
Ni	0,02	0,05	1,71	48,39	K	0,01	0	0	0
Co	0,01	0,07	0,82	6,71	Na	0,02	0,07	0,05	0,03
Cu	0,01	0,02	0,31	0,44	As	0	0,05	0,09	0,16
Pb	0	0	0	0	Кисло- род по разно- сти	67,40	56,65	5,47	0

Светлая фаза представляет собой богатый ферроникель со средним содержанием никеля 48,4 %, кобальта 6,7 %. Расположен он на контакте с FeS и, может быть, выделился из него при охлаждении. Размер включений 10–30 мкм.

Фазы, содержащей CaS или FeS–CaS, не было обнаружено; весь кальций сосредоточен в силикатной фазе.

Таким образом, установлено, что однородный расплав окисульфида при охлаждении распадается на четыре фазы – сульфидную, вюститную, металлическую и силикатную. Никель и кобальт концентрируются в основном в металлическую фазу и в небольшом количестве в сульфидную.

Как было показано выше, бедные никелевые штейны содержат до 10 % кислорода; при этом они сохраняют ряд свойств, характерных и для бескислородных, более богатых штейнов. Наряду со штейном и в равновесии с ним и со шлаком может находиться окисульфидный слой с содержанием до 20 % кислорода, который по свойствам существенно отличается от штейна.

Для различия этих продуктов можно предложить следующую условную терминологию:

если в продукте отношение содержания серы к кислороду (определенному по разности $100 - \sum N; Co, Fe, S$) превышает единицу и он содержит более 4 % Ni, его можно называть штейном;

если отношение серы к кислороду меньше единицы, а содержание никеля ниже 4 %, продукт следует называть окисульфидом.

Подводя итоги подробному рассмотрению материалов изучения оксисульфидов и их взаимодействия со штейнами, следует отметить следующее.

При окислении расплавленных медных и никелевых штейнов и при обеднении конвертерных шлаков с добавлением сульфидизаторов могут образовываться оксисульфиды на основе раствора $\text{FeS}-\text{FeO}$ или $\text{FeS}-\text{FeO}-\text{CaO}$.

При окислении бедных штейнов, содержащих более 30—50 % FeS , без введения SiO_2 образуется гомогенный оксисульфидный расплав. По мере окисления FeS и накопления FeO происходит расслаивание на две фазы — штейн и оксисульфид (или на три фазы — металлическая медь, штейн и оксисульфид). Оксисульфид растворяется в себе увеличенное по сравнению с железосиликатным шлаком количество меди, никеля, кобальта. По мере обогащения расплава сульфидом меди или никеля выход оксисульфида снижается, переход в него меди, никеля и кобальта также падает, содержание в нем серы и цветных металлов снижается, и по свойствам он приближается к шлакам. Металлизация расплава улучшает расслаивание фаз.

Содержание никеля в феррит-кальциевом и железосиликатном шлаках при одинаковом содержании железа в штейне одинаково, меди — в феррит-кальциевом шлаке несколько ниже. В присутствии железосиликатного шлака оксисульфиды образуются над бедными никелевыми штейнами лишь при введении в шлак оксида кальция. При этом возможно образование трех слоев — штейна, оксисульфида и шлака. Выход оксисульфида тем выше, чем больше основность шлака (отношение $\text{CaO}:\text{SiO}_2$) и чем больше FeS в штейне. Однако при этом основная часть CaO сосредотачивается в шлаке, а оксисульфид содержит менее 4 % CaO .

При содержании в штейне свыше 40 % Ni оксисульфид разлагается на штейн и силикатно-кальциевый шлак.

Изучение раскристаллизованного оксисульфида, полученного при обеднении никелевого конвертерного шлака с добавкой CaO , показало наличие четырех фаз: вьюститной, небольшого количества силиката кальция, в которых никель и кобальт отсутствуют, сульфидной с повышенным содержанием никеля (1,7 %) и кобальта (0,8 %) и зерен ферроникеля размером 30—40 мкм, содержащих около 50 % Ni, 7 % Co.

В процессах окисления штейнов и обеднения шлаков в присутствии оксисульфида десульфуризация и переход серы в газовую фазу резко уменьшается.

Приведенные подробные сведения об оксисульфидах могут быть использованы для объяснения некоторых закономерностей и для выдачи рекомендаций.

Так, в предыдущих главах было показано, что условные константы равновесия $K_{\text{Ni}/\text{Fe}}$ и $K_{\text{Co}/\text{Fe}}$ растут по мере снижения содержания никеля и кобальта в штейне. Однако четкого объяснения этому до сих пор не было, хотя и отмечался симбатный рост содержания кислорода в штейне. Теперь это явление находит объяснение: бедные штейны по своим свойствам приближаются к оксисульфидам, отличающимся повышенной растворимостью никеля, кобальта и меди.

Повышенная способность свободного FeO или железокальциевого силикатного шлака растворять FeS и образовывать оксисульфид объясняет причины ускоренного конвертирования, уменьшения массы штейна при обеднении и снижении десульфуризации.

Образование оксисульфидов при конвертировании никелевых штейнов в рамках существующих технологий вредно, так как увеличивает потери никеля и кобальта со шлаками. Для предупреждения образования оксисульфидов следует снижать основность шлаков — добавлять SiO_2 , сливать конвертерный шлак со штурштейна с содержанием не менее 40 % Ni. При обеднении шлаков добавлять диоксид кремния для разложения оксисульфидов.

Вместе с тем способность оксисульфидов "экстрагировать" FeS из штейнового расплава без десульфуризации открывает возможности создания оригинальных способов его использования.

5.4. ФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЗАВОДСКИХ ШЛАКОВ И ОКСИСУЛЬФИДОВ

Оксид кальция является наиболее распространенным и доступным флюсом при плавках с железистым шлаками, содержащими кобальт и никель.

Согласно диаграмме плавкости $\text{CaO}-\text{FeO}-\text{SiO}_2$, самые легкоплавкие шлаки с эвтектической температурой 1100 °C содержат

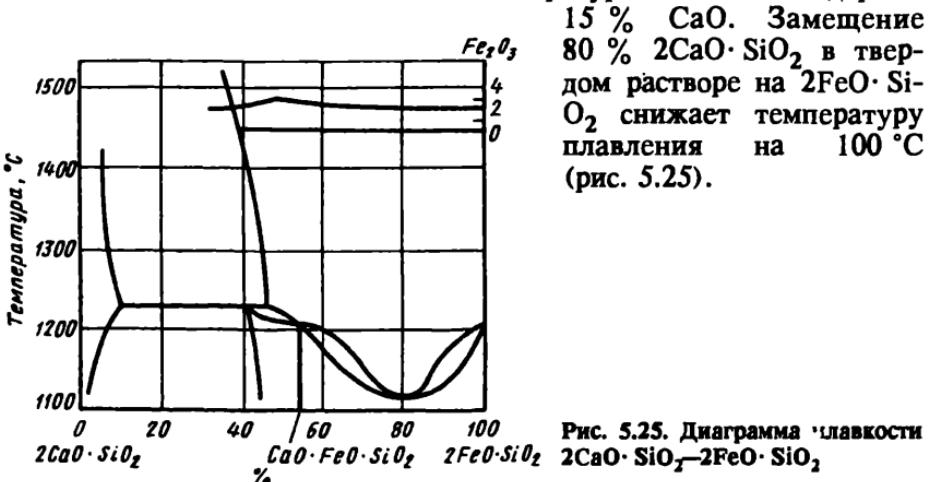


Рис. 5.25. Диаграмма плавкости $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2-2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$

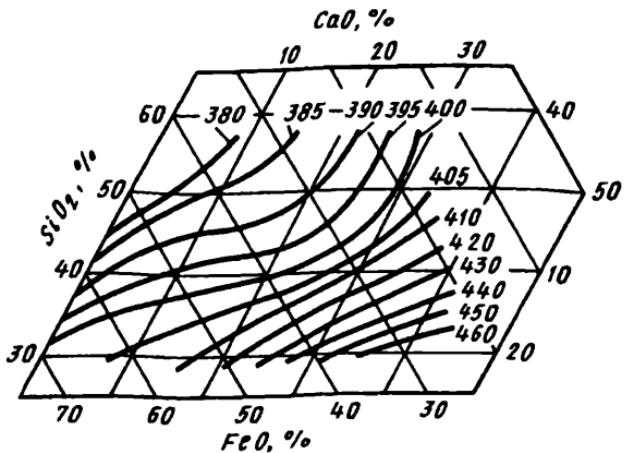


Рис. 5.26. Влияние состава шлака на поверхностное натяжение в системе $\text{FeO}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ при 1350°C

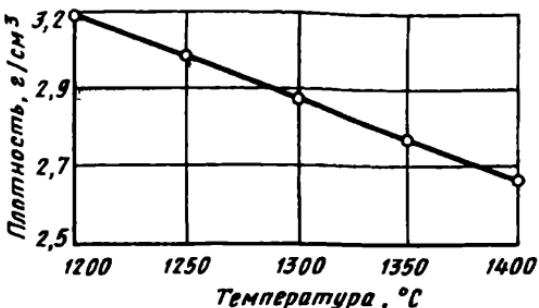
Рис. 5.27. Изменение плотности шлаков никелевого производства с повышением температуры

По сводным данным А.В. Ванюкова и В.Я. Зайцева [58], повышение содержания CaO мало влияет на плотность шлака при 1300°C ; поверхностное натяжение растет (рис. 5.26, 5.27).

Вязкость шлаков шахтной плавки окисленных никелевых руд (рис. 5.28) имеет минимумы при 37 % SiO_2 и 22 % CaO и растет с повышением содержания этих компонентов [58]. На рис. 5.29 приведены аналогичные данные для шлаков рудно-термической электроплавки медно-никелевых руд с повышенным содержанием железа [58].

По данным А.Г. Рябко, С.Е. Вайсбурда и др. [120], замена SiO_2 на CaO до 20 % CaO повышает плотность и поверхностное натяжение шлаков, снижает вязкость и электропроводность.

Из приведенных данных видно, что при $1250-1300^{\circ}\text{C}$ во всем интервале изученных составов вязкость шлаков обеспечивает достаточную жидкотекучесть и сведение к минимуму механических потерь кобальта и никеля со шлаками.



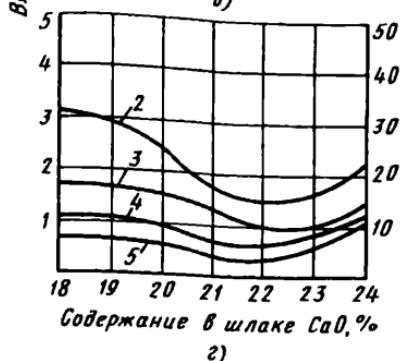
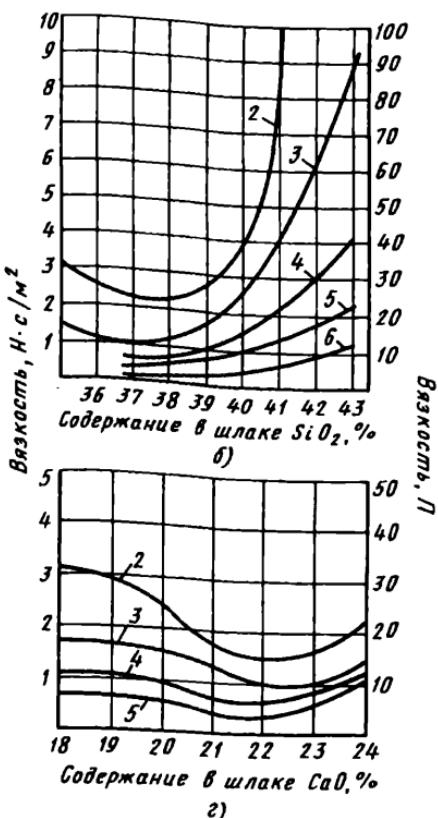
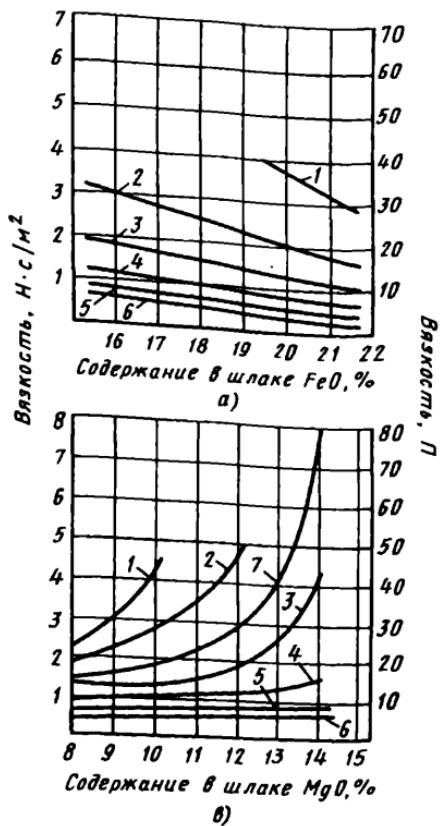


Рис. 5.28. Изотермы вязкости шлаков шахтной плавки окисленных никелевых руд с исходным содержанием 40,5 % SiO₂; 18 % FeO; 21 % CaO; 11 % MgO; 9,5 % Al₂O₃:

1 – 1100 °C; 2 – 1150 °C; 3 – 1200 °C; 4 – 1250 °C; 5 – 1300 °C; 6 – 1350 °C;
7 – 1175 °C

Физико-химические свойства окисульфидных расплавов изучались Е.Н. Селивановым, А.И. Окуневым, М.Д. Галимовым, С.Н. Шином [121]. Температура первичной кристаллизации расплавов окисульфидов CaO–FeS при повышении содержания оксида кальция в интервале 4,0–21,8 % CaO снижается до 1100 °C (у чистого FeS – 1112 °C). Вязкость этих расплавов равна ($4,3\text{--}13,9 \cdot 10^{-3}$ $H \cdot c / m^2$) ($0,4\text{--}1,4 \Pi$); выше 1100 °C она мало зависит от температуры и значительно отличается от вязкости сульфидов железа и никеля. Как видно из рис. 5.30 и 5.31, повышение содержания CaO до 35 % повышает вязкость до 25 Π, а при 1100 °C – до 50 Π.

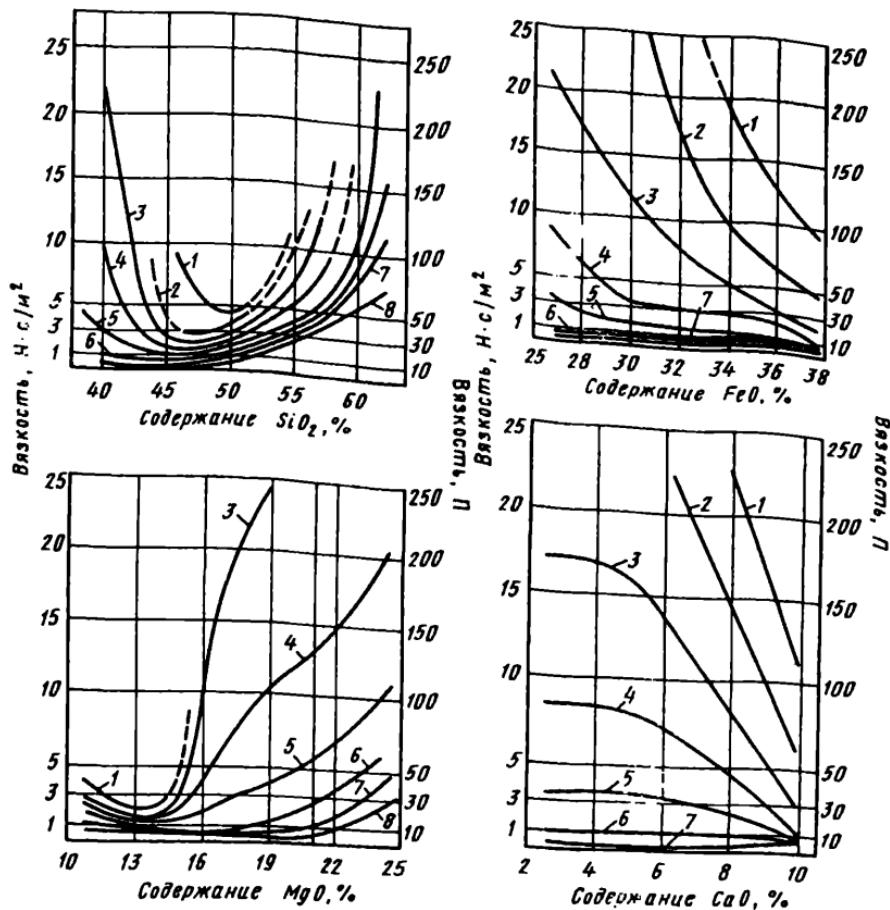


Рис. 5.29. Влияние изменения содержания компонентов на вязкость шлаков медно-никелевой электроплавки:

1 — 1250 °С; 2 — 1275 °С; 3 — 1300 °С; 4 — 1325 °С; 5 — 1350 °С; 6 — 1375 °С;
7 — 1400 °С

Температура кристаллизации расплавов $\text{CaO}-\text{FeO}-\text{FeS}$ при 13,8—21,2 % CaO не превышает 1100 °С; они обладают малой вязкостью — порядка 0,06—0,09 П.

Свойства окисульфидных расплавов на основе систем с железом и никелем были изучены С.Е. Вайсбурдом, А.Г. Рябко и др. [122]. Ими исследованы расплавы в гомогенной области, где не было расслаивания (рис. 5.32—5.34).

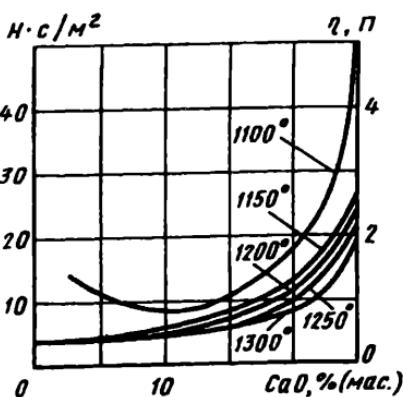


Рис. 5.30. Изотермы вязкости расплавов CaO-FeS

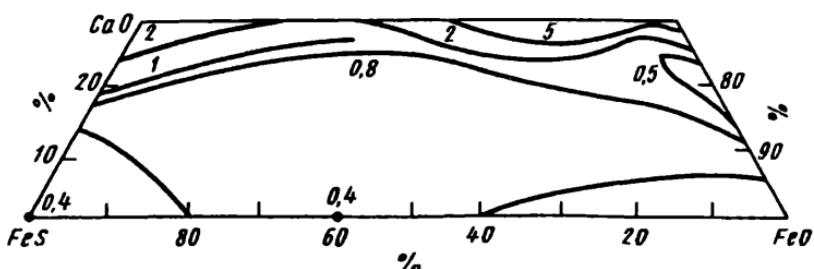


Рис. 5.31. Диаграмма вязкости расплавов системы CaO-FeO-FeS при 1300 °С. Числа у кривых — значения вязкости $\eta \cdot 10^2$, $\text{Н} \cdot \text{см}^{-3}$

Установлено, что плотность окисульфида FeS-FeO при 1350 °С равна 4,4 г/см³; введение сульфида никеля увеличивает плотность до 4,9 г/см³ при 35 % Ni₃S₂.

Поверхностное натяжение расплава FeS-FeO при 1250—1400 °С равно в среднем 410 мН/м (дин/см); введение Ni₃S₂ мало влияет на это значение. Кинематическая вязкость окисульфида FeS-FeO снижается при введении Ni₃S₂ с 11 до 6 м²/с·10⁷. Повышение содержания FeO приводит к

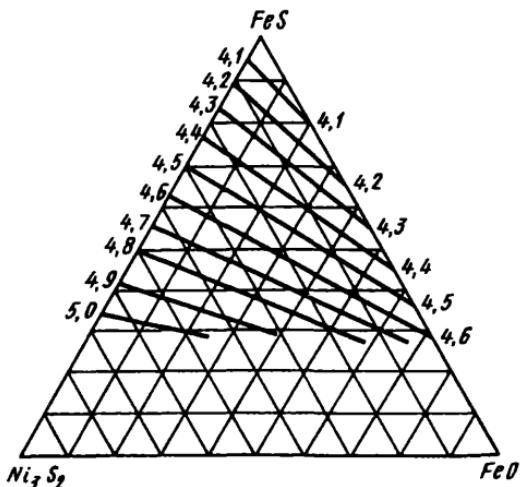


Рис. 5.32. Диаграмма изоденс окисульфидных расплавов FeS-FeO-Ni₃S₂ при 1350 °С; числа у изолиний — плотность, $\text{кг}/\text{м}^3 \times 10^{-3}$

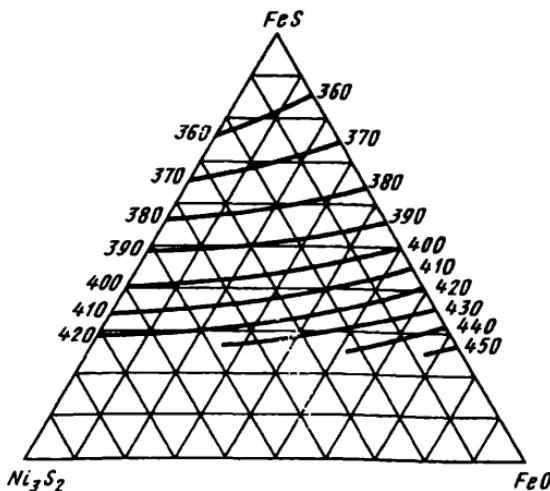


Рис. 5.33. Диаграмма изотенз окисульфидных расплавов FeS—FeO—Ni₃S₂; числа у изолиний — поверхностное натяжение, мН/м

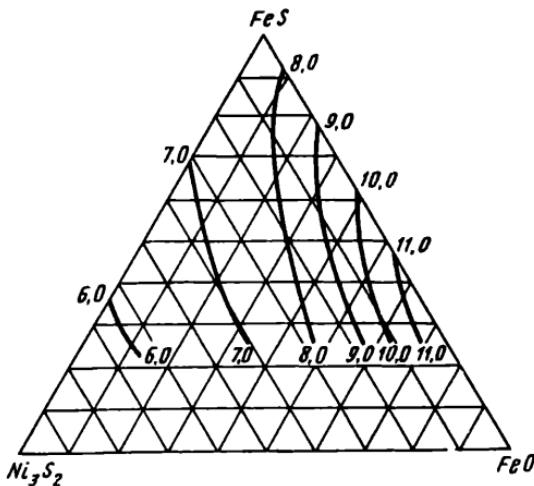


Рис. 5.34. Диаграмма изоком окисульфидных расплавов FeS—FeO—Ni₃S₂ при 1400 °C; числа у изолиний — вязкость, м²/с · 10⁷

увеличению плотности, поверхностного натяжения и вязкости окисульфидов.

Приведенные данные показывают, что окисульфиды на основе FeS—FeO и CaO—FeS—FeO отличаются низкой температурой плавления и малой вязкостью. По указанным свойствам окисульфиды занимают промежуточное положение между штейном и шлаком.

Феррит-кальциевые шлаки легкоплавки, эвтектика с 20 % CaO имеет температуру плавления 1205 °С.

Следует отметить высокую агрессивность расплавленных феррит-кальциевых шлаков, разъедающих футеровку [123].

5.5. СКОРОСТЬ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА ТВЕРДЫМ УГЛЕРОДОМ В РАСПЛАВАХ

Как показано выше, решающим условием обеднения шлаков, т.е. вытеснения кобальта и никеля из шлака является наличие металлического или свободного железа в сульфидно-металлическом сплаве.

При плавке на штейн металлическое железо появляется в результате восстановительных реакций.

При шахтной плавке окисленных никелевых руд штейн содержит до 30 % Fe⁰, степень металлизации его $\mu = \text{Fe}^0:\text{Fe}$ достигает 50 %. Это следствие того, что расплав в шахтной печи проходит зону раскаленного до 1500–1600 °С кокса. При взаимодействии такого металлизированного никелевого штейна с конвертерным шлаком обменная реакция происходит мгновенно и обеднение шлака до 0,03–0,07 %. Со достигается за несколько минут, необходимых для осаждения штейна после перемешивания расплава. Именно так ведется процесс обеднения на комбинате "Южуралникель" и частично на Уфалейском никелевом комбинате.

При электроплавке сульфидных медно-никелевых руд содержание Fe⁰ в штейне составляет всего 5 %, а степень металлизации $\mu = 8–10\%$. Получаемый штейн обладает малой обеднительной способностью. Для достижения даже такой малой металлизации в шихту рудной плавки вводят 3 % восстановителя.

Несколько больший эффект достигается при обеднительной электроплавке конвертерных шлаков. В этом процессе, например, на комбинате "Североникель" содержание Fe⁰ в штейне достигает 10–15 %, а степень металлизации 25 %. Восстановление требуемых для этого 4–5 % оксидов железа при температуре процесса 1200 °С достигается добавкой в шихту 4–5 % восстановителей и выдержкой расплава в печи в течение трех часов [100, 121].

Для достижения более высокой степени металлизации надо поднимать температуру расплава, повышать длительность выдержки для восстановления, т.е. снижать производительность обеднительной электропечи.

Одним из способов ускорения восстановительных процессов при обеднении конвертерных шлаков может служить введение в состав шлака оксида кальция и повышение основности шлака, под которой подразумеваем величину, определяемую уравнением

5.13. Влияние добавки оксида кальция на скорость восстановления оксида железа из шлака твердым углеродом при 1300 °С

Состав исходного шлака, %			Основность B	Константа скорости, моль/(см ² · с)
FeO	CaO	SiO ₂		
77,8	4,8	16,7	0,285	6,8 · 10 ⁻⁸
74,3	9,1	16,0	0,570	9,6 · 10 ⁻⁸
71,1	13,1	15,3	0,854	14,2 · 10 ⁻⁸

$$B = \text{CaO} : \text{SiO}_2.$$

Так, по данным З.Н. Петровой и Н.И. Граня [125], повышение основности шлака в 3 раза (табл. 5.13) увеличило скорость восстановления железа более чем в 2 раза. Введение оксида кальция снизило энергию активации с 41,1 до 28,2 ккал/моль.

У менее железистого шлака с 62,2 % FeO; 24,8 % SiO₂; 13,0 % CaO ($B = 0,52$) повышение температуры с 1200 до 1300 °С привело к увеличению константы скорости с $7,2 \cdot 10^{-8}$ до $12 \cdot 10^{-8}$.

Для маложелезистых силикатно-кальциевых шлаков с 8–20 % FeO с ростом основности от 0,33 до 1,66 при 1600 °С также обнаружено монотонное возрастание скорости восстановления оксида железа [126].

В ряде исследований была обнаружена экстремальная зависимость скорости восстановления оксида железа от основности шлака.

Так, по данным Борджианни [127], максимум скорости при 1400 °С наблюдали при восстановлении высокожелезистых шлаков с основностью 1,2; при повышении основности до 2,2 скорость восстановления снижалась в 1,7 раза. По данным А.Сато [128], при взаимодействии шлака с чугуном при 1520 °С с ростом основности от 0,5 до 1,5 константа скорости восстановления увеличивалась с $4,6 \cdot 10^{-8}$ до $23 \cdot 10^{-8}$ моль/(см²· с), а при дальнейшем увеличении основности до 2,0 снижалась до $6,9 \cdot 10^{-8}$ моль/(см²· с). В точке максимума $B = 1,5$ активность FeO была максимальная, а вязкость шлака — минимальна.

Изменение скорости восстановления оксида железа в зависимости от основности можно объяснить изменением активности FeO. В табл. 5.14, составленной Е.Я. Гуревичем по данным [36], показана зависимость коэффициентов активности FeO от содержания FeO и основности шлака.

В железистых шлаках, содержащих 40 % FeO и более, имеются два максимума значений γ_{FeO} : при $B = 1,2 \dots 1,4$ и при $B = 1,8 \dots 2$ (см. табл. 5.14).

**5.14. Коэффициенты активности FeO (γ_{FeO}) в шлаковых системах
FeO—CaO—SiO₂**

Содержание FeO, % (мол.)	Основность B										
	0 (FeO—SiO ₂)	0,4	0,6	0,8	1,2	1,4	1,6	1,8	2,0	2,4	3,0
70	0,86	1,14	1,21	1,23	1,29	1,29	1,23	1,32	1,31	1,27	1,23
60	0,73	1,05	1,30	1,33	1,42	1,42	1,33	1,48	1,48	1,38	1,33
50	0,72	1,29	1,40	1,46	1,62	1,62	1,40	1,70	1,65	—	—
40	—	1,32	1,52	1,60	1,70	1,80	1,50	2,0	1,75	—	—
30	—	1,37	1,57	1,73	2,07	2,10	—	—	—	—	—
20	—	1,35	1,60	1,80	2,10	2,38	—	—	—	—	—
10	—	—	1,60	2,00	2,40	2,60	—	—	—	—	—

В маложелезистых гомогенных шлаках наблюдается монотонный рост коэффициента активности с увеличением основности. При всей относительности сопоставления скорости восстановления с активностью FeO данные таблицы подтверждают существенную корреляцию при переходе от железосиликатного к железокальциево-силикатному шлаку.

Приведенные данные в определенной мере противоречивы. С одной стороны, оптимальная основность с точки зрения максимальной скорости восстановления у разных авторов различна. С другой стороны, нет полного совпадения изменения активности FeO со скоростью восстановления. Это может быть объяснено различными условиями эксперимента, в которых преобладал кинетический или диффузионный характер взаимодействия, различными температурами, при которых одни шлаки оставались в зоне гомогенности, другие — уходили в область гетерогенных составов.

Однако во всех случаях прослеживается общая закономерность: введение оксида кальция до основности 1–1,5 приводит к значительному (в 2–3 раза) ускорению процесса восстановления оксидов железа.

Приведем примеры из цветной металлургии.

Г.Б. Григорян и А.А. Цейлер [129] при изучении скорости восстановления оксидов меди и цинка из шлака твердым углеродом установили, что восстановление идет по кинетическому закону реакции первого порядка:

$$x = a(1 - e^{-RT}),$$

где x — уменьшение концентрации металла к моменту времени t ; a — исходная концентрация металла; R — условная константа скорости реакции.

Экспериментально было показано, что изменение основности с 0,1 до 1 увеличивает скорость восстановления оксида меди в 2,8 раза, оксида цинка — в 5 раз. Максимальная скорость восстановления этих оксидов была при исходном составе шлака 22 % SiO_2 , 10 % CaO ; 44 % FeO ; $B = 0,5$.

По данным И.А. Монтильо и Г.И. Алимбаева [130], при восстановлении шлаков медного конвертирования природным газом при 1160—1230 °С было показано увеличение скорости восстановления шлака при добавке 30 % CaO к шлаку с 64 % FeO , что отвечало росту показателя основности с 0,14 до 0,9; при дальнейшем росте основности скорость восстановления снижалась. При восстановлении отвальных шлаков оптимальная основность была определена равной 1,4.

Таким образом, можно считать установленным, что введение оксида кальция в железосиликатные шлаки способствует ускорению восстановления оксидов железа и цинка. Оптимальное содержание CaO при различных условиях определяется основностью шлака в интервале 0,9—1,5.

5.6. ВЛИЯНИЕ ОКСИДА КАЛЬЦИЯ НА ПОТЕРИ КОБАЛЬТА И НИКЕЛЯ СО ШЛАКАМИ

Под руководством В.В. Шмелева, В.В. Мечева и др. в 1971 г. были проведены кратковременные испытания по повышению содержания CaO в шлаке при рудной электроплавке на Норильском горно-металлургическом комбинате [132].

Было отмечено снижение потерь кобальта на единицу железа в отвальном шлаке и отсутствие влияния на потери никеля. При этом выход штейна увеличился, а содержание кобальта и никеля в нем снизилось. Как видно из табл. 5.15, кальциевистый шлак обладал повышенной электропроводностью.

5.15. Зависимость электропроводности шлаков РТП от содержания SiO_2 и CaO

Шлак	Содержание, %			Удельная электропроводность, $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при температуре, °С	
	SiO_2	Fe	CaO	1240—1260	1330
I	46,0	22,5	4	0,127	0,74
II	41,1	20,4	5	0,113	0,143
III	32,6	27,4	17,6	0,432	0,530

По расчету авторов, переход со шлака II на шлак III потребует снижения напряжения с 350 до 210 В для сохранения неизменной снимаемой мощности.

Более обстоятельные промышленные испытания были проведены на НГМК на 10 лет позднее В.С. Берманом, Г.М. Шмелевым, В.Г. Распопиным, К.И. Мосиондзом, Н.И. Гранем [133]. Они стали возможны после замены трансформаторов на РТП, поскольку кальциевистые шлаки с пониженным содержанием SiO_2 обладают повышенной электропроводностью. Показатели плавок приведены в табл. 5.16 [133].

5.16. Влияние CaO в шлаках на извлечение никеля и меди в штейн при рудно-термической плавке

Показатель	Шлак		
	обычный с 6 % CaO	с 12 % CaO	с 20 % CaO
Рабочая мощность, МВт	30,4	30,0	28,8
Удельный расход энергии, кВт·ч/т	469	434	477
Температура шлака, °С	1235	1138	1134
Выход от массы агломерата, %:			
штейна	40,0	40,9	43,0
шлака	116,4	114,4	117,5
Извлечение в штейн, %:			
никель	98,0	97,9	98,4
меди	96,8	96,4	97,5
кобальт	82,4	81,3	88,5
Состав штейна, %:			
Ni	16,1	14,6	12,9
Cu	9,6	9,6	8,6
Co	0,48	0,46	0,45
Fe	46,5	46,7	51,9
Fe ⁰	6,8	6,8	9,1
S	24,8	23,7	25,1
Состав шлака, %:			
Ni	0,10	0,10	0,07
Cu	0,11	0,12	0,09
Co	0,042	0,037	0,027
Fe	33,4	31,8	26,3
S	0,78	0,95	0,90
SiO_2	37,4	34,7	32,9

Показатель	Шлак		
	обычный с 6 % CaO	с 12 % CaO	с 20 % CaO
CaO	6,5	11,8	19,5
MgO	3,9	3,6	3,5
Al ₂ O ₃	6,5	5,9	5,8
Потери на 1 т железа в шлаке, кг:			
никеля	3,00	3,12	2,66
кобальта	1,23	1,16	1,03
Условные константы равновесия:			
$K_{Ni/Fe}$	0,009	0,010	0,011
K_{Ni/Fe^0}	0,003	0,002	0,002
$K_{Co/Fe}$	0,12	0,12	0,12
K_{Co/Fe^0}	0,02	0,02	0,02

Как видно из таблицы, при повышении содержания с 6,5 до 11,8 % CaO температура шлака понизилась, снизился расход электроэнергии; извлечение металлов почти не изменилось.

При плавке на шлак с 20 % CaO (в шихте соотношение песчаник : известняк : восстановитель 3 : 7 : 1) температура шлака снизилась до 1134 °C, однако расход электроэнергии увеличился. Выход штейна увеличился, металлизация его возросла с 15 до 18 %, выход шлака также увеличился. Извлечение кобальта повысилось с 82,4 до 88,5 %, никеля — осталось неизменным. Неизменность условных констант равновесия по кобальту показала, что повышение извлечения в штейн и снижение содержания кобальта в шлаках связано со снижением содержания железа в шлаках, увеличенным выходом более бедного штейна и ростом его металлизации.

Проведенные испытания показали, что при плавке на шлак с 20 % CaO по сравнению с плавкой на шлак с 6 % CaO извлечение кобальта несколько выросло за счет большого перехода железа в штейн вследствие лучшей восстановимости оксидов железа шлака.

Работы по применению известковых шлаков на НГМК были продолжены Н.А. Миклиным, А.Д. Васкевичем, С.Н. Володченко и др. [134]. Признав, что их предыдущая рекомендация вести конвертирование 1-го периода с кварцевым флюсом и 2-го периода с кальциевым практически неосуществима, они провели промышленные опыты по конвертированию медного никельсодержащего богатого штейна с применением обожженного известняка.

От использования природного известняка отказались, так как при его загрузке в конвертер происходило вспенивание, а конвертер охлаждался.

При загрузке извести конвертер шел горячо, известь хорошо усваивалась, вспенивание не происходило.

Наблюдения вели при продувке медного штейна, начиная с 54 % Cu. Данные по сливам по одной плавке на кальциевистый и на силикатный шлак приведены в сокращенном виде в табл. 5.17.

Авторы пришли к выводу, что применение оксида кальция в качестве флюса позволяет снизить отношение Cu:Ni в конвертерном шлаке.

Рассмотрение результатов не позволяет согласиться даже с единственным осторожным выводом: отношение Cu:Ni выше или одинаково при обоих шлаках. Содержание металлов в шлаках несопоставимо, так как пробы штейнов и сливаляемых шлаков не привязаны друг к другу и при силикатных шлаках отбирались на более поздней стадии: так, кальциевистые шлаки сливали при 9,6–5,8–4,6 % Fe в штейне, а силикатные — при более богатых штейнах с содержанием 4,3 и 3,3 % Fe.

Авторы опровергли утверждение об обратной зависимости содержания меди в кальциевистом шлаке от содержания в штейне; по их данным, при 54 % Cu в штейне кальциевистый шлак содержал 1,6 % Cu, при 66 % — 2,9 % Cu.

Плавка на шлак с высоким содержанием оксида кальция была проверена на Рязанском опытно-экспериментальном заводе (РОЭМЗ) и на медеплавильном заводе НПО "Джезказганцветмет" под руководством В.С. Пыжова и др. [135, 136].

Отвальный шлак рудной электроплавки содержал 0,19 % Cu; 2 % Fe; 40 % SiO₂; 40 % CaO, что позволяет использовать его в составе закладочных смесей, заменяя часть портландцемента.

По сравнению с рядовым отвальным шлаком с 13 % Fe; 50 % SiO₂; 15 % CaO новый состав шлака привел к повышению тугоплав-

5.17. Состав (%) конвертерных шлаков от продувки богатого медного штейна

Слив	Ni	Cu	Co	SiO ₂	CaO	Fe	Cu:Ni
Кальциевистый шлак							
1-й	0,48	1,58	0,10	10,0	18,2	47,6	3,3:1
2-й	1,16	2,91	0,16	8,4	19,8	46,2	2,5:1
Силикатный шлак							
1-й	1,16	3,11	0,09	17,4	2,3	52,8	2,7:1
2-й	2,74	7,41	0,20	17,8	2,2	47,9	2,7:1

кости на 50–80 °С и увеличению расхода электроэнергии на 20 %. Однако это полностью окупается созданием безотходной технологии. Использование известняка и получение высококальциевистых шлаков стало возможным благодаря низкому содержанию железа в медных концентратах.

Несколько особняком стоят исследования М.И. Усевича, Е.И. Ежова, А.В. Кондратьева и др. [137] по плавке оффлюсованного агломерата из окисленных никелевых руд в промышленных шахтных печах. Было отмечено, что при введении известняка в шихту агломерата до содержания 10 % CaO при шахтной плавке на шлаки с 14–15 % CaO и 18–20 % FeO в них содержалось на 8 % больше никеля и на 15 % больше кобальта по сравнению с плавкой, при которой известняк вводился в качестве отдельного флюса. Это было объяснено образованием в агломерате безникелевого кальцийсодержащего силиката и переходом никеля в трудновосстановимые ферриты.

Приведенные данные не позволяют сделать вывод о положительном влиянии оксида кальция в шлаке на снижение потерь никеля и кобальта при плавке, в отличие от медной плавки, где применение феррит-кальциевых шлаков уменьшает переход в них меди.

Рассмотрим некоторые работы по обеднению никельсодержащих кальциевых шлаков.

Г.С. Викторович, С.Диац, Л.Тимберг [138], ссылаясь на практику "Мицубиси" ведения конвертирования на черновую медь с получением железокальциевых шлаков, объяснили успешность обеднения этих шлаков малым содержанием никеля в штейне.

Авторы предложили и испытали процесс непрерывного конвертирования никельсодержащего медного штейна с кальциевистым флюсом. При взвешенной плавке на черновую медь шлак содержал 13–24 % Cu, 2,2 % Ni, 37–42 % Fe, 16 % CaO; при непрерывном конвертировании до черновой меди на опытной установке шлак содержал 19–22 % Cu, 1,7–3,4 % Ni, 33–40 % Fe, 12–22 % CaO, 1–3 % SiO₂, 1,5–4 % MgO.

Шлаки охлаждали со скоростью 3 °С/мин, дробили, измельчали и подвергали магнитной сепарации. Выход магнитной фракции был велик и содержание в ней металлов низкое — 9–10 % Cu, 3,5–8 % Ni (в форме шпинели), извлечение меди 22–34 %, никеля 95 %. В немагнитную фракцию с 30 % Cu и 0,3–0,6 % Ni переходило 70–80 % меди, 4–9 % никеля. Поскольку медь распределяется между обеими фракциями, особых преимуществ процесс не имеет.

Представляют интерес показатели кислородно-факельной плавки никелевого штейна на феррит-кальциевый шлак [131], более подробно описанной в отчете Гинцветмета [139]. В табл. 5.18 приведены данные двух режимов плавки в полупромышленной печи.

5.18. Состав продуктов плавки никелевого штейна

Продукт	Режим	
	1	4
Содержание в штейне, %:		
Ni	67,5	76,5
Co	1,0	0,50
Fe	7,2	1,8
S	—	19,3
Содержание в шлаке, %:		
Ni	3,4	6,5
Co	0,33	0,54
Fe	41,7	47,7
CaO	30,0	22,0
SiO ₂	2,5	3,8
S	3,7	0,62
Извлечение в штейн, %:		
никеля	84	68
кобальта	26	12

ной печи с добавкой никелевого штейна, восстановителя и кварца, а также без кварца.

Проведенные плавки носили предварительный характер и не позволили авторам составить материальные балансы. В табл. 5.19 приведены результаты двух плавок, причем распределение металлов дано ориентировочно.

5.19. Состав продуктов обеднения ферритно-кальциевых шлаков никелевым штейном и восстановителем

Продукт	Обеднение		Продукт	Обеднение	
	без кварца	с кварцем		без кварца	с кварцем
Содержание в донном продукте, %:			Содержание в окисульфидной фазе, %:		
Ni	38,4	34,3	Ni	0,78	0,90
Co	1,21	1,73	Co	0,14	0,18
Fe	60,4	44,0	Fe	48,9	64,0

Плавка характеризовалась получением богатых шлаков, содержащих никеля и кобальта не меньше, чем при получении силикатных конвертерных шлаков при конвертировании никелевых штейнов. Условные константы равновесия $K_{\text{Co}/\text{Fe}} = 0,04 \dots 0,06$; $K_{\text{Ni}/\text{Fe}} = 0,006$.

Исследования показали, что оксидные никель и кобальт в решетку двухкальциевого феррита $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ почти не внедряются (0,3 % Ni, 0,02 % Co), а в полукальциевом феррите $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ могут рассматриваться как твердые растворы $(\text{Fe}, \text{Ni}, \text{Co}) \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$; был обнаружен феррит никеля. Оксисульфиды не образовывались.

Полученные шлаки были подвергнуты электропечному обеднению в полупромышленной печи с добавкой никелевого штейна, восстановителя и кварца, а также без кварца.

Продукт	Обеднение		Продукт	Обеднение	
	без кварца	с кварцем		без кварца	с кварцем
S	9,6	11,8	Распределение, %:		
CaO	19,6	5	в донный продукт:		
Содержание в шлаке, %:			никель	95	—
Ni	—	0,03	кобальт	77	—
Co	—	0,02	железо	32	—
Fe	—	33,8	в окисульфид:		
S	—	2,8	никель	5	—
CaO	—	25,6	кобальт	23	—
SiO ₂	—	18,7	железо	68	—

При плавке без кварца были получены две фазы: донный продукт — металлический сплав и окисульфидный сплав с 19,6 % CaO и 9,6 % S, содержащий вюстит, сульфиды железа и кальция, оксид кальция, окисульфиды кальция и железа; никель и кобальт были растворены в форме металлов. Отвального шлака не было, а в окисульфид перешло ориентировочно 23 % кобальта, 68 % железа, 100 % серы. Металлический сплав имел соотношение Ni:Co = 38:1,2 и для кобальтового производства не годился.

При плавке с кварцем был получен бедный отвальный шлак, а металлический сплав содержал 54,3 % Ni, 1,73 Co, соотношение Ni:Co = 31:1.

Оксисульфидная фаза состояла из 55 % вюстита, 20—25 % троилита (FeS), 20 % SiO₂ и 5 % CaO. Отчетливые данные по извлечению кобальта не получились (по отчету [139] в окисульфид перешло 45 % кобальта). Было отмечено существенное ускорение процесса восстановления.

Приведенные данные интересны тем, что при высоком содержании CaO в системе при плавке на штейн с 67,5—76,5 % Ni окисульфид не образовывался, а при обеднительных плавках на сплав с 38,4—54,3 % Ni появлялась окисульфидная фаза. В отсутствии диоксида кремния она содержала 20 % CaO, при наличии кремнезема она содержала всего 5 % CaO, а остальной оксид кальция переходил в шлак.

В целом образование окисульфидной фазы приводило к размазыванию кобальта по продуктам плавки.

При обеднении на укрупненно-лабораторной установке медно-свинцовых шлаков карботермическим способом П.Ф. Панфилов, В.В. Шумаков [140] установили, что при добавке 16 % извести оксисульфиды не образовывались. Сплав содержал 22,6 % Cu, 21,4 % Pb, 41,1 % Fe; шлак — 0,31 % Cu, 0,30 % Pb, 31,8 % Fe, 22–28 % SiO₂, 15–22 % CaO, 2,5–3,5 % Al₂O₃.

При восстановлении шлака тем же расходом кокса (8 %), но без извести процесс шел медленнее, а шлаки были богаче.

По данным С.М. Кожахметова, В.Г. Шуровского и др. [141], отсутствие образования оксисульфидов было установлено длительными опытно-промышленными испытаниями по обеднению богатых шлаков кивцэтной плавки, содержащих 38–45 % SiO₂, 18–25 % CaO и 7–10 % Fe. При добавке пирита и коксика был получен штейн с 29 % Cu и шлаки с 0,22–0,29 % Cu, 0,2–0,6 % Pb, 0,5–0,7 % Zn, 45–50 % SiO₂, 25–28 % CaO, 6–8 % Fe.

Высокое содержание диоксида кремния и основность шлака порядка 0,5 позволили получить из шлака хорошую шлаковату и достаточно прочное литье.

Рассмотрение полупромышленных и промышленных испытаний показало, что введение в шихту плавок оксида кальция и получение силикатно-кальциевых железистых и феррит-кальциевых шлаков не снижает потери никеля и кобальта. При определенных условиях — бедных штейнах и малокремнистых шлаках — введение оксида кальция способствует образованию оксисульфидного продукта — третьего слоя, в который переходит много кобальта, никеля и железа.

В итоге рассмотрения различных сторон взаимодействия продуктов плавки можно отметить следующее.

1. Основные потери кобальта и никеля со шлаками при различного рода плавках связаны с протеканием обменных реакций, равновесие которых может быть выражено через условные и идеальные константы равновесия.

2. Ведение процессов плавки на штейн при 1250–1350 °C обеспечивает низкую вязкость шлаков и удовлетворительное расслаивание продуктов плавки без больших механических потерь в виде запутавшихся в шлаке частиц штейна.

3. Расслаивание продуктов плавки между железосиликатными шлаками и сульфидно-металлическими расплавами обеспечивается очень малой растворимостью металлических никеля и кобальта, сульфидного никеля в шлаках.

4. Сульфид железа обладает способностью растворяться в оксиде железа и в силикатно-кальциевых железистых шлаках, образуя окси-сульфид железа.

При наличии бедных штейнов с высоким содержанием железа и бессиликатных шлаков или шлаков высокой основности оксисульфид выделяется в отдельную фазу, увлекая большое количество кобальта и никеля. Имеется достаточно сведений для сознательного регулирования процесса образования и разложения оксисульфидов.

5. Введение оксида кальция в силикатно-железистые шлаки значительно ускоряет процесс восстановления оксидов железа до металла, что способствует получению более бедных по кобальту и никелю шлаков.

ГЛАВА 6

Практика плавки кобальтсодержащего сырья и обеднения шлаков

При плавке кобальтсодержащего сырья кобальт концентрируется в металлическом или металлоксульфидном сплаве, штейне или шпейзе. Ниже рассмотрена практика этих плавок.

6.1. ИЗВЛЕЧЕНИЕ КОБАЛЬТА И НИКЕЛЯ ПРИ ПЛАВКЕ НА МЕТАЛЛИЧЕСКИЙ СПЛАВ

Кобальт в металлический сплав переводят восстановительной плавкой окисленных кобальтовых руд и кобальтсодержащих шлаков, а также попутно при выплавке ферроникеля.

6.1.1. Плавка окисленных никелевых руд на ферроникель

Плавка окисленных никелевых руд на ферроникель в рудно-термических электропечах (РТП) получила широкое распространение в мире. При этой плавке оксиды кобальта восстанавливаются вместе с никелем и частью железа и переходят в черновой ферроникель. Данные об извлечении кобальта в этом процессе весьма ограничены.

В табл. 6.1 приведены результаты полупромышленных плавок побужской никелевой руды на ферроникель различного состава, по данным Б.П. Онищчина, Б.Ф. Вернера, В.Г. Вычерова [144]. Плавки были проведены в герметичной электропечи ОХМК с площадью пода $3,46 \text{ м}^2$ и трансформатором 1000 кВ·А. Исходная руда содержала, %: 0,86 % Ni, 0,06 Co, 26,1 Fe, 37,2 SiO₂; в качестве восстановителя использовали антрацитовый штыб.

6.1. Влияние расхода восстановителя на извлечение кобальта и никеля в ферроникель

Расход вос- становителя от сухой руды, %	Содержание в ферроникеле, %			Содержание в шлаке, %			Извлечение в фер- роникель, %			Константы равновесия	
	Ni	Co	Fe	Ni	Co	Fe	Ни- кель	Ко- бальт	Желе- зо	$K_{Ni/Fe}$	$K_{Co/Fe}$
5	29,5	1,28	66,9	0,25	0,037	33,6	69	42	2	0,017	0,06
4	20,5	1,40	78,2	0,21	0,035	34,1	86	68	10	0,023	0,06
3,5	22,5	0,94	72,1	0,23	0,027	34,3	82	61	9	0,021	0,06
3,5	20,8	0,78	72,4	0,21	0,024	29,3	82	65	13	0,025	0,08
5,0	7,3	0,42	92,2	0,04	0,007	20,5	95	91	52	0,025	0,07
10	3,7	0,24	85,5	0,05	0,012	15,4	92	84	66	0,075	0,28
13	3,7	0,26	84,5	0,03	0,004	15,2	93	88	65	0,045	0,09
14	3,8	0,23	90,3	0,03	0,003	15,8	96	89	70	0,045	0,07

Несмотря на большой разбег данных и получение неравновесных шлаков, в особенности по никелю, видна прямая зависимость содержания кобальта и никеля в шлаках от степени восстановления железа: при переходе в ферроникель 70 % железа руды извлечение никеля составляло 96 %, кобальта 89 %. Ферроникель содержал 0,23 % Co, 3,8 % Ni, 90 % Fe, шлак — 15,8 % Fe; рис. 6.1 подтверждает высокое извлечение кобальта и никеля [144].

Извлечение меди, содержащейся в руде в малых количествах, составило: в ферроникель 75 %, в шлак 16 %.

Изучение шлаков показало, что никель в шлаках с 0,04—0,05 % Ni находится частично в форме металлических корольков размером 4—15 мкм, в несколько раз более богатых никелем, чем выплавляемый ферроникель с 4—5 % Ni. При плавке на ферроникель с 10 % Ni шлаки содержали 0,14 % Ni в форме корольков такого же состава, как выплавленный ферроникель.

При магнитной сепарации и флотации шлака, содержащего (%): 0,07 Ni; 0,013 Co; 10,5 Fe; 51 SiO₂; 23 CaO; 6 MgO; 6 Al₂O₃, было извлечено 32 % Ni и 9,6 % Co.

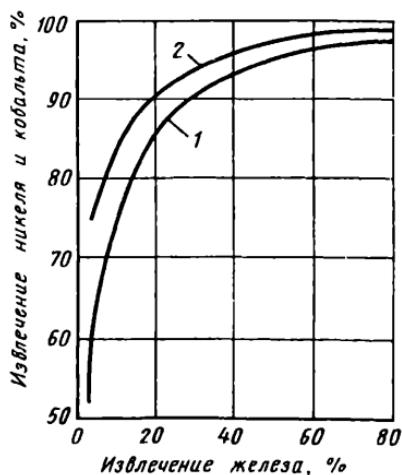


Рис. 6.1. Зависимость извлечения кобальта (1) и никеля (2) в сплав от извлечения железа

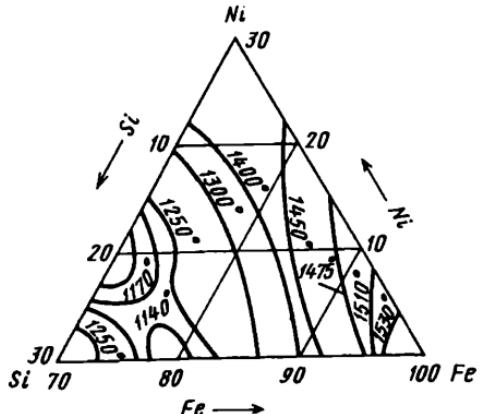
6.2. Показатели плавки горячего огарка побужской руды с разной степенью восстановления. Показатели отнесены на 1 т сухой руды, содержащей 0,78–1,00 % Ni; 0,06–0,07 % Co; 22,6–30,8 % Fe

Показатель	Плавка на ферроникель			Показатель	Плавка на ферроникель			
	бед- ный	сред- ний	бога- тый		бед- ный	сред- ний	бога- тый	
Содержание в ферроникеле, %:					Извлечение в ферроникель, %:			
Ni	4,50	11,2	29,5	никель	93,5	92,4	68,8	
Co	0,22	0,66	1,28	кобальт	92,6	80,1	46,4	
Fe	80,3	86,2	66,9	железо	67,8	23,5	4,8	
Si	5,2	0,42	Следы	Расход восста- новителя, %	14	7	7	
Cr	2,48	0,03	Следы	Использованная мощность, кВт	600	500	500	
S	0,36	0,25	0,27	Линейное на- пряжение, В	240	162	139	
Содержание в шлаке, %:					Удельный про- плав, т/(м ² · сут)	6,5	2,9	3,2
Ni	0,035	0,12	0,27	Удельный рас- ход электроэнергии, кВт· ч/т	620	800	820	
Co	0,004	0,024	0,037	Температура, °С:				
Fe	13,2	30,6	33,6	феррони- келя	1320	1500	1530	
SiO ₂	55,6	40,2	37,0	шлака	1440	1560	1580	
MgO	4,9	3,7	2,6					

Неравновесный состав шлаков был объяснен неполнотой протекания восстановления в откосах шихты в электропечи.

В табл. 6.2 приведены более подробные данные о результатах плавки побужской руды на РТП ОХМК на ферроникель разного состава [152]. При плавке на бедный ферроникель с 4,5 % никеля извлечение никеля составило 93,5 %, кобальта 92,6 %, но при этом в ферроникель перешло 67,8 % железа; содержание кремния составило 5,2 %, хрома 2,5 %. Температура расплавов была относительно низкой: ферроникеля 1320, шлака 1440 °С. При плавке на богатый ферроникель с 29,5 % никеля в ферроникель перешло всего 4,8 %

Рис. 6.2. Изотермическое сечение поверхности ликвидуса системы Fe—Si—Ni



820 кВт·ч/т, а удельный проплав руды уменьшился с 6,5 до 3,2 т/(м²·сут).

Важным вопросом является температура плавления продуктов плавки, поскольку железо плавится при 1532 °C, а маложелезистые шлаки тугоплавки. Присутствие примесей в черновом ферроникеле существенно снижает температуру плавления, причем главную роль в этом играют кремний и углерод.

Как видно из рис. 6.2 [145, Г.И. Гродинский], в тройной системе Fe—Si—Ni при содержании более 10 % Si температура плавления сплава ниже 1300 °C. По опытным плавкам (табл. 6.3) [145], ферроникель, содержащий от 4,6 до 20 % Ni, 3—4 % Si, 2 % C, плавился при 1200—1260 °C, а температура плавления ферроникеля с 3,5 % Ni и 14 % Si была равна 1170 °C. Влияние углерода показано на диаграммах в п. 4.1.1. Присутствие никеля и кремния снижает растворимость углерода в ферроникеле, хрома — повышает.

6.3. Состав и температура плавления чернового ферроникеля

Содержание, %							Температура плавления, °C
Ni	Co	Fe	Cr	Si	S	C	
21,6	0,40	77,1	0,10	0,15	0,25	0,40	1310
20,0	0,25	72,7	1,60	3,40	0,07	1,99	1235
15,4	0,26	77,9	1,60	3,75	0,07	1,99	1227
15,2	0,31	83,4	1,20	0,50	0,20	1,24	1260
9,4	0,22	83,1	1,62	3,70	0,09	1,95	1210
5,5	0,26	88,2	1,82	5,20	0,25	1,86	1220
4,6	0,54	84,6	1,30	7,00	0,17	1,84	1195
3,5	0,52	79,3	1,60	13,9	0,17	1,05	1170

Рис. 6.3. Влияние состава шлака на температуру выпускаемого шлака (1) и на выбор рабочего напряжения (2)

По результатам исследований было установлено, что содержание кремния в ферроникеле является функцией основности шлака и температуры. С повышением содержания CaO в шлаке снижается температура плавления, что уменьшает восстановление SiO_2 , растет электропроводность шлака (рис. 6.3) [144].

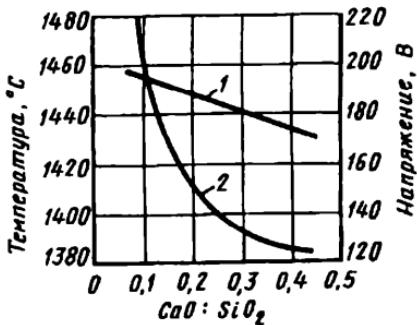
На основе данных рис. 6.3, авторы указывают, что при напряжениях, лежащих в области выше кривой 2, будет происходить намораживание сплава и, наоборот, применение низких напряжений приведет к резкому повышению температуры нижней части ванны.

В ходе опытных плавок было обнаружено явление вспенивания. Оно вызывалось интенсивным выделением газов в процессе восстановления, но только при определенном составе шлаков. Как видно из рис. 6.4, при лабораторных плавках синтетических шлаков в графитовых тиглях интенсивное вспенивание в течение первых 30 мин происходило со шлаками, содержащими 25–30 % FeO; оно уменьшалось и замедлялось при 20 % FeO и полностью отсутствовало при 10 % FeO [144].

Из рис. 6.5 видно, что при содержании 17–22 % FeO вспенивание происходило при любом содержании CaO; при увеличении содержания CaO до 18–22 % (основность $\text{CaO}:\text{SiO}_2 = 0,4–0,5$) процесс выделения газов ускорялся [144].

Анализируя причины вспенивания, Н.И. Грань, Б.П. Онищук и Е.И. Майзель [152] пришли к выводу, что основной причиной пенобразования является скорость и количество выделяющихся газообразных продуктов восстановления, а физико-химические свойства шлаков и температура имеют второстепенное значение. Приведя на рис. 6.6 [152] результаты плавок побужской руды на РТП ОХМК, они прокомментировали их следующим образом.

Отсутствие пенобразования у шлаков, содержащих менее 12 % Fe, связано со сравнительно малой скоростью реакций восстановления в ванне электропечи. Рост содержания железа в отвальных шлаках сверх 12,5 % приводит к резкому снижению проплава вследствие вспенивания (область II), так как увеличение содержания оксидов железа в шлаке способствует ускорению реакций восстановления и интенсификации выделения CO. Режим плавки с устойчивым легким вспениванием расплава при содержании более 32 % Fe



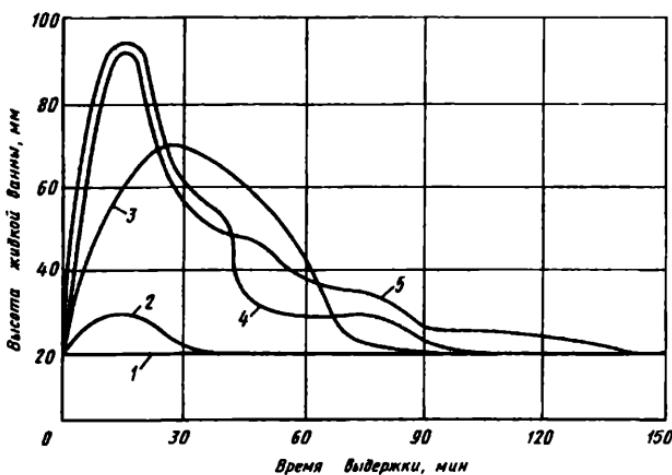
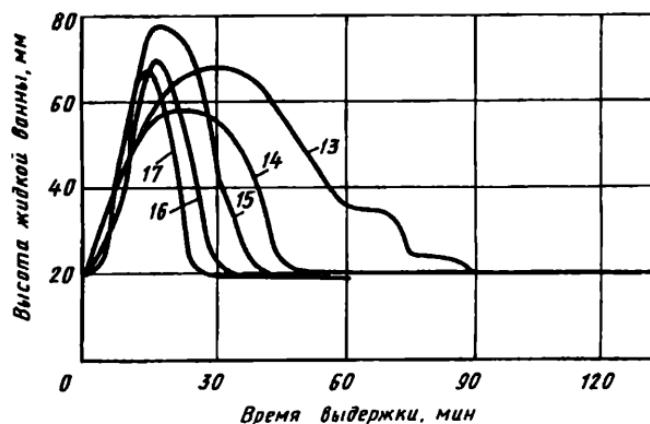


Рис. 6.4. Зависимость высоты жидкой ванны от отношения $\text{SiO}_2:\text{FeO}$ в шлаке при 1370°C :

№ кривой	Состав шлака, %				
	SiO_2	FeO	Al_2O_3	MgO	CaO
1	66	10	12	7	5
2	61	15	12	7	5
3	56	20	12	7	5
4	51	25	12	7	5
5	46	30	12	7	5



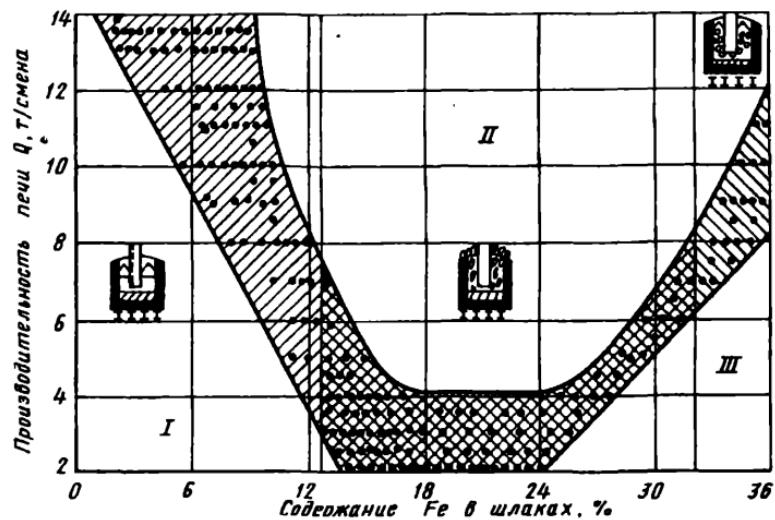


Рис. 6.6. Зависимость производительности РТП от содержания Fe в шлаке (проплав дан на сухую руду):

I — нормальный режим плавки; *II* — вспенивание шлака; *III* — устойчивое легкое вспенивание

(область *III*) характерен для железистых руд, перерабатываемых на богатый ферроникель. В данном случае, несмотря на большие скорости реакций восстановления, количество газов мало, так как для выплавки богатого ферроникеля расходуется существенно меньше восстановителя.

На основании проведенных исследований, подтвержденных практикой, было рекомендовано для достижения высокого извлечения никеля и во избежание вспенивания вести плавку на шлаки, содержащие не более 10–12 % FeO. Для этого требовалось избыточное количество оксидов железа руды восстановить и перевести в ферро-

— Рис. 6.5. Зависимость высоты жидкой ванны от отношения SiO₂:CaO в шлаке при 1370 °С:

№ кривой	Состав шлака, %				
	SiO ₂	FeO	Al ₂ O ₃	MgO	CaO
13	52	21	11	11	5
14	50	20	10	10	10
15	48	19	9	10	14
16	46	18	9	9	18
17	43	17	9	9	22

никель. Именно поэтому плавка железистых руд приводит к получению бедного ферроникеля.

Приводим некоторые данные о плавке окисленной никелевой руды на Побужском никелевом заводе.

Электропечь (РТП) плавит горячий огарок, полученный нагреванием в трубчатой печи шихты, состоящей из смеси руды, известняка, антрацитового штыба и оборотной пыли. В шихту периодически загружают или заливают обратный конвертерный шлак.

РТП имеет размеры $9,5 \times 24,7 = 200 \text{ м}^2$. Подина печи и стеки на уровне ферроникеля футерованы угольными блоками, выше — графитированными блоками, над расплавом — шамотом; свод герметичный из охлаждаемых водой секций. Футеровка снаружи орошается водой, под — обдувается. Трансформаторная установка состоит из трех трансформаторов по 16,5 МВт каждый. Напряжение низкой стороны 297—600 В и 171—346 В.

Расход антрацитового штыба 100 кг/т сухой руды, известняка 325 кг/т. Состав шлака поддерживается на уровне основности $B = (CaO + MgO):SiO_2 = 0,54—0,58$; 52—55 % SiO_2 ; 20—24 % CaO ; 5—15 % MgO ; 8—12 % FeO . Температура шлака 1350—1550 °C, выпускаемого ферроникеля 1290—1350 °C. Ферроникель содержит, %: 3,5—6 (Ni + Co); 2—8 % Si; 2—2,7 C; 1,2—2,7 Cr; не более 0,25 S.

Приводим в табл. 6.4 материальный баланс промышленной плавки побужской руды на РТП.

6.4. Материальный баланс плавки на РТП Побужского никелевого завода

Продукт	Масса, усл.т	Никель		Кобальт		Железо	
		β	ϵ	β	ϵ	β	ϵ
Поступило							
Сухой руды	100	0,83	2	0,05	—	22,2	—
Получено							
Черновой ферроникель	17	4,3	88,5	0,22	76,0	86,2	66,1
Отвальный шлак	83	0,043	4,3	0,005	8,5	7,7	28,8
В пыль и неучтенные	—	—	7,2	—	15,5	—	5,1
Всего	—	—	100	—	100	—	100

* Условная т-масса вещества, которую разделили на произвольно выбранный коэффициент, одинаковый во всех таблицах.

Удельный проплав сухой руды 4,6 т/(м²· сут), 200 т/100 кВ· А. Активная мощность 32 МВт, удельная мощность РТП 160 кВт/м². Расход электроэнергии 790 кВт· ч/т сухой руды. Отходящие газы содержат до 75 % CO.

При повышении содержания FeO в шлаке выше 13 % происходит вскипание, сопровождающееся заплескиванием загрузочных течек, нарушением электрического режима и другими аварийными ситуациями. Методы устранения вскипания сводятся в основном к снижению интенсивности процесса за счет понижения напряжения и повышения основности шлака.

Полученный черновой ферроникель подвергают окислительному рафинированию, рассмотренному ниже.

Извлечение в товарный ферроникель из руды 84,6 % никеля, 51,65 % железа; из вторичного сырья 96 и 75 % соответственно; а в целом извлечение железа составило 52,7 %. Извлечение кобальта несколько ниже, чем извлечение никеля.

На зарубежных предприятиях плавят в электропечах руду с более благоприятным соотношением Ni:Fe, что позволяет выплавлять ферроникель с 20 % никеля и богаче. Как правило, содержание кобальта отдельно не сообщается.

Упомянем, что на заводе в Дониамбо (Новая Каледония) до полного перехода на выплавку ферроникеля в электропечах часть руды плавили в низкошахтных герметичных печах с получением малосернистого штейна и ферроникеля [146, 147].

Руда содержала 2,8 % Ni, 0,06 % Co, 13 % Fe. Выплавляемый в шахтных печах ферроникель содержал 25 % Ni + Co, 0,5 % S, 3 % C, 1,5 % Cr; шлак — 0,30 % (Ni + Co), 18–12 % FeO, 10–15 % CaO, 25–30 % MgO, 5 % Al₂O₃ + Cr₂O₃, 45–50 % SiO₂. Шахтную плавку прекратили из-за отсутствия местного кокса и сооружения собственной гидростанции, обеспечивавшей электроплавку. Извлечение никеля + кобальта составляло 90–93 %.

Электроплавка на ферроникель в Дониамбо осуществляется в восьми электропечах фирмы "Элкем" диаметром 12,5 м с площадью пода 123 м² и удельной мощностью 89 кВт/м² и трех прямоугольных печах фирмы "Демаг" с площадью пода 430 м² и удельной мощностью 77 кВт/м². Руду предварительно прокаливают в трубчатых печах и загружают в РТП в виде горячего огарка. Расход мазута на прокаливание и частичное восстановление руды 6–9 % на 1 т огарка; расход коксовой мелочи на восстановление 3,1–3,7 %, расход электроэнергии на плавку 600 кВт· ч/т сухой руды. Удельный проплав руды около 4 т/(м²· сут), 32–36 т/1000 кВ· А установленной мощности.

Ферроникель выпускают при температуре 1510 °С, шлак — при 1590 °С. Черновой ферроникель содержит, %: 20—23 (Ni + Co); 68—70 Fe; 2—4 Si; 1,8—2,2 C; 1,6 Cr; 0,3 S; несколько больше Si и меньше С, чем при шахтной плавке.

Часть ферроникеля переводят в файнштейн для извлечения кобальта. С этой целью ферроникель продувают в конвертере воздухом с жидкой серой, доводя расплав до малосернистого штейна с 8—10 % S. Полученный штейн продувают в конвертере на полупродукт с 60 % Ni; 4,1 % Co; 25 % Fe, 10 % S и вторично конвертируют до файнштейна [145].

На Режском никелевом заводе плавят в 6-тонных электропечах лом никелевых аккумуляторов и другое вторичное сырье и получают ферроникель с 22—24 % Ni; 0,3 % Co, шлак содержит 1,2—2,5 % Ni; 0,01—0,04 % Co. Извлечение никеля 97 %, железа 70 %. Расход электроэнергии 860 кВт·ч/т шихты и 1500 кВт·ч/т ферроникеля [145].

Приведенные данные о поведении кобальта при плавке окисленных никелевых руд на ферроникель показывают высокое извлечение кобальта, зависящее от степени восстановления железа.

Потребление ферроникеля с полноценным использованием содержащегося в нем кобальта пока ограничено.

Одним из путей извлечения кобальта из ферроникеля является перевод последнего в штейн вдуванием серы с последующим конвертированием и концентрацией кобальта в конвертерном шлаке или в файнштейне; другой путь — гидрометаллургическая переработка ферроникеля с выделением кобальта.

6.1.2. Электроплавка конвертерных шлаков

Электроплавка конвертерных шлаков на металлический сплав на комбинате "Североникель" велась около 15 лет, на Норильском ГМК — до 1972 г. Отказ от этого способа был связан с малой производительностью электропечей, не успевавших перерабатывать весь конвертерный шлак, периодичностью процесса плавки, сложностью дальнейшей переработки сплава, заканчивавшейся электролизом выплавленных анодов. Поскольку часть кобальта переходила непосредственно в файнштейн и выделялась в цехе электролиза никеля в виде железокобальтового кеска, было решено упразднить технологическую цепочку выделения кобальта через металлический сплав и извлечь кобальт по единой схеме — через обеднение конвертерных шлаков с получением штейна в обеднительных электропечах (ОЭП).

В настоящее время разработаны более совершенные и интенсивные способы плавки на металлический сплав и его переработки, а

извлечение в сплав выше, чем в штейн, что дает основание рассмотреть заново целесообразность использования этого процесса.

Как уже отмечалось, на "Североникеле" на электроплавку направляли конвертерные шлаки последних сливов, обогащенные кобальтом. Плавку вели на круглой трехфазной электропечи с магнезитовыми стенками и подом и динасовым сводом мощностью 4500 кВ·А, диаметр печи 3,75 м, площадь 11 м², удельная мощность 409 кВ·А/м². Запланированное сооружение трех электропечей мощностью 7500 кВ·А каждая не было осуществлено [66, 148, 149], (А.с. № 112307 СССР).

Шихта состояла из дробленого конвертерного шлака, известняка и 3—4 % коксики. Плавка шихты с набором конвертерного шлака и сливом отвального шлака обычно длилась 2—3 сут, напряжение на электродах поддерживали на уровне 200—240 В, снимаемая мощность 4 МВт. Образовавшийся металлический сплав настывал на подине печи. По окончании набора шлак сливали, оставляя слой не более 50 мм, добавляли известняк, напряжение снижали до 120 В (мощность 2—2,5 МВт), за 3—4 ч расплавляли подовую настыль и выпускали сплав.

Выход сплава составлял 10—15 % от массы загруженного шлака, проплав шлака 3—5 т/(м²· сут), расход электроэнергии 900—1200 кВт·ч/т шлака, в том числе на расплавление расходовалось до 600 кВт·ч/т.

Полученный сплав переливали в 0,5-тонную сталеплавильную печь и после переплавки разливали в аноды.

Первоначально плавку вели на сплав с 4 % Со, 15—17 % Ni, 10 % Cu, 6,5 % S, 0,1 % C и получали отвальный шлак с 0,15—0,20 % Со. При содержании в исходном конвертерном шлаке 0,5 % Со в сплав извлекали 60—65 % кобальта. Попытки повысить расход восстановителя с целью выплавить более бедный сплав не удавались вследствие накопления в печи непрореагировавшего коксики. Впоследствии отказались от добавки известняка и при получении более кремнистых шлаков с 26—30 % SiO₂ удалось поднять расход коксики до 7 % и снизить содержание кобальта в сплаве до 2,5 %; соответственно содержание кобальта в отвальном шлаке упало до 0,10—0,12 % и извлечение кобальта возросло до 75—85 %.

На основе статистической обработки анализов заводских продуктов электроплавки Б.В. Липин показал, что между содержанием кобальта в сплаве и в шлаке имеется прямо пропорциональная зависимость (рис. 6.7) [148], потери кобальта со шлаком растут при повышении содержания серы в сплаве (рис. 6.8) [148].

Были проведены испытания по вдуванию газовых восстановительных смесей в жидкий конвертерный шлак. Предполагалась возмож-

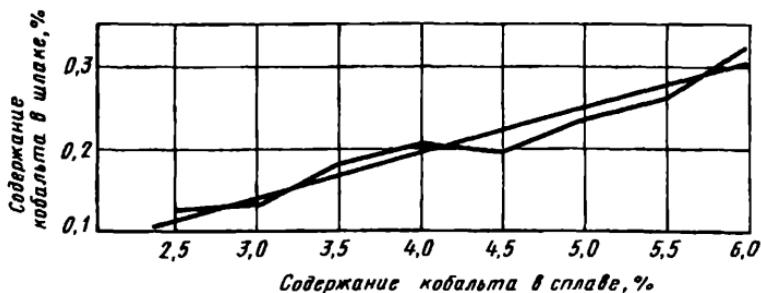


Рис. 6.7. Зависимость содержания кобальта в шлаке от его содержания в металлическом сплаве

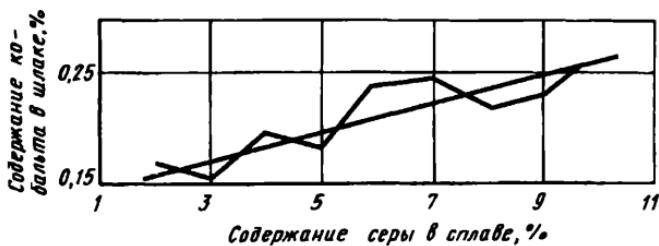


Рис. 6.8. Зависимость содержания кобальта в отвальном шлаке от содержания серы в сплаве

ность селективного восстановления оксидов кобальта и никеля с получением богатого сплава. Однако в промышленных условиях осуществить процесс не удалось. Образовавшиеся мелкодисперсные частицы не коагулировали и оставались во взвешенном состоянии, а шлак загустевал. При прекращении продувки начиналась обратная реакция и шлак снова обогащался кобальтом. Аналогичные результаты были получены при продувке шлака мазутно-воздушными смесями.

Под руководством Н.И. Граня в 1956 г. была осуществлена продувка сплава в конвертере на сплав с 9 % Co; 30 % Ni; 13 % Cu, в оборотный виоститтный шлак переходило до 20 % кобальта; работы прекратились в 1957 г. в связи с прекращением восстановительной электроплавки [54].

Л.М. Мушкатиным, Л.Ш. Цемехманом и др. [202] были проведены опыты по обеднению богатых конвертерных шлаков "Североникеля" чугуном и ферроникелем, насыщенным углеродом. Плавки проведены на 10-тонном вертикальном конвертере Новотульского металлургического завода.

Плавки вели при температуре 1300—1400 °С. Исходный конвертерный шлак содержал, %: 5,2 Ni; 1,24 Co; 3,9 Cu; 48 Fe; 28 SiO₂;

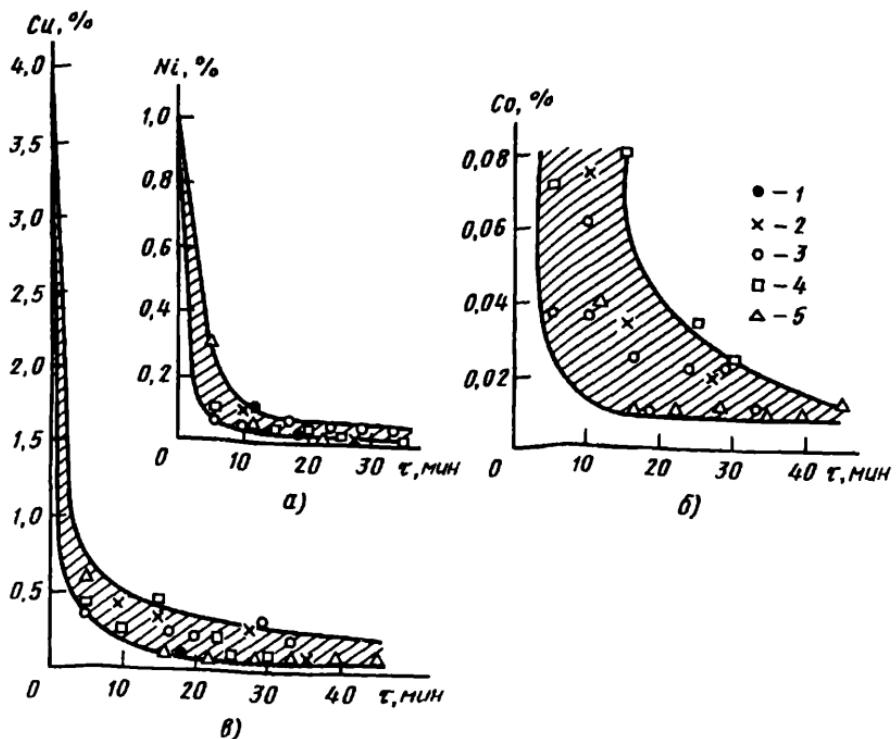


Рис. 6.9. Содержание никеля (а), кобальта (б), меди (в) при обеднении конвертерных шлаков чугуном в вертикальном конвертере НТМЗ. 1—5 — номера плавок

1,6 S; чугун 4,25 C; 0,04 S. Результаты обеднения приведены на рис. 6.9.

Соотношение чугун:шлак колебалось от 10:1 до 4:1. Пробы отбирали из конвертера без выдержки для отстаивания.

Снижение содержания никеля до 0,01—0,03 % достигалось за 20—25 мин, сплав содержал при этом 1 % Ni; при доведении содержания никеля до 7 % шлак богаче не становился.

Содержание кобальта также снижалось до 0,01 % при сплаве с 0,2—0,3 % Co, но процесс обеднения затягивался до 40 мин.

Из рис. 6.9 видно, что наиболее бедные шлаки и с наибольшей скоростью обеднения получались при плавке 5, которую вели при температуре выше 1400 °C; при этом содержание железа в шлаке за счет восстановления снижалось до 43 %, содержание углерода — до 3,7 %, содержание серы возрастало до 0,4—0,7 %.

Проведенные опыты интересны тем, что при плавках с температурой около 1300 °C металлическая фаза была жидкой вследствие высокого содержания углерода, но обеднение шло сравнительно

медленно и не доходило до равновесного, несмотря на хорошее перемешивание от кипения.

На Норильском ГМК [151, с. 217—222; Г.М. Патюков, В.Ф. Борбат, В.К. Пиотровский и др.] конвертерные шлаки подвергали первичному обеднению рудным штейном в конвертерах; штейн от обеднения возвращали на никелевое конвертирование, обедненный шлак шел частично на восстановительную электроплавку (55—60 %), частично его заливали в рудные электропечи.

Для восстановительной электроплавки были сооружены две 30-тонные сталеплавильные печи диаметром 6 м, площадью 28 м^2 с электродами диаметром 450 мм и трансформаторами по 13 750 кВ·А.

Шлак подвергали дроблению до 8—10 мм, шихтовали с 7—10 % угля и 7—10 % песчаника, загружали на откосы электропечи и плавили под напряжением 275 В и силе тока 21 000 А; снимаемая мощность 10—11 МВт.

Цикл наплавки, 10-минутного отстоя и слива шлака длился 1 ч, затем начинали набор следующей порции шихты. Температура выпускаемого шлака 1330—1450 °С. Через 20 ч набора и слива очередной порции шлака печь ставили на разогрев подовой настыли — чернового сплава до 1400—1500 °С (дуговой режим 150 В, 15 000 А) и переливали в "анодную" электропечь.

Восстановительные электропечи плавили по 150—180 т/сут шлака при средней нагрузке 400 кВт/м². Удельная производительность 5—6 т(м²· сут), удельный расход электроэнергии — 750—800 кВт· ч/т шлака.

Заливаемый шлак содержал 0,11—0,17 % Co, 0,21—0,45 % Ni, 0,45—0,57 % Cu, 21—27 % SiO₂, 47—51 % Fe. Черновой сплав содержал 0,9—1,5 % Co, 5—8 % Ni, 80—85 % Fe, отвальный шлак — 0,04 % Co, 0,04—0,08 % Ni, 0,24—0,45 % Cu, 41—46 % Fe, 2,5 % S, 31—37 % SiO₂. Выход чернового сплава 5—6 % от исходного шлака.

Черновой сплав переливали в 15-тонную электропечь для обогащения сплава, как описано в следующей главе. Обогащенный "анодный" сплав с 6—7 % Co отливали в аноды и направляли в отдельную ветвь электролиза.

Извлечение из конвертерного шлака в анодный сплав составляло 75 % кобальта, 85 % никеля, 50 % меди.

Одной из главных причин отказа от плавки конвертерных шлаков на металлический сплав была низкая производительность электропечей.

Проведенные в последние годы исследования показали возможность интенсификации процесса восстановления на целый порядок за счет перехода на кальциевые шлаки, как это показано в п.5.5.

Другим еще более интенсивным методом может оказаться процесс плавки конвертерных шлаков на металлический сплав в печи вспененной ванны.

6.1.3. Электроплавка медно-cobальтовых руд и конвертерных шлаков

В Нкана (Замбия) на электроплавку направляли гранулированный шлак от конвертирования медно-cobальтового штейна, содержащий, %: 5–10 Co; 2–3 Cu; 20–25 SiO₂; 40 Fe. Трехфазная печь диаметром 1,9 м имела трансформатор 2500 кВ·А [150, 153].

Плавку вели периодически, подгружая в печь смесь шлака с коксиком. Жидкий шлак сливали раз в час, загружая следующую порцию шихты. После слива последней порции шлака и очистки поверхности расплава металла печь наклоняли и сплав гранулировали. Сплав содержал 40 % Co; 15 % Cu; 45 % Fe. Производительность печи 36 т в шлака в сутки, что соответствует удельной производительности 1,3 т/(м²· сут).

В связи со снижением содержания кобальта в рудах и получением более бедных кобальтовых концентратов процесс плавки прекратили и направили их на сульфатизирующий обжиг.

На заводе "Панда" (Заир) плавили окисленные медно-cobальтовые руды и концентраты Катанги, содержащие 8 % Co; 10 % Cu, и богатые шлаки от огневого рафинирования черновой меди с добавкой в шихту извести и кокса [150].

В результате плавки образуются два жидкых металлических слоя: верхний — более легкий, так называемый белый сплав, %: 40–50 Co; 15–25 Cu; 30–33 Fe; 1,6–2,5 Si и нижний красный сплав с 90–93 Cu; 3–5 Co; 3–5 Fe. Разделению сплавов способствует присутствие восстановленного из руды кремния и растворенного в сплаве углерода. Отвальный шлак содержал, %: 0,4 Co; 0,3 Cu; 3 FeO; 40 SiO₂, 41 CaO; 5 MgO; 10 Al₂O₃.

Из разливочного ковша белый сплав сливали в изложницы или гранулировали. Слитки белого сплава нагревали до 900 °С для придания хрупкости и дробили в горячем состоянии. Красный сплав выпускали через дно ковша и направляли на окислительное рафинирование. Полученная черновая медь шла в дальнейший передел, а рафинировочный шлак, содержащий до 15 % Co, возвращали на электроплавку.

Плавку вели в трехфазных круглых печах с трансформаторами мощностью 2000–3000 кВт, напряжение 120 В, расход электроэнергии 600–750 кВт· ч/т шихты.

Из приведенных примеров видно, что отечественное кобальтовое сырье настолько беднее африканских медно-кобальтовых руд, что развитие отечественной технологии производства кобальта вынужденошло оригинальными путями.

6.2. ИЗВЛЕЧЕНИЕ КОБАЛЬТА И НИКЕЛЯ ПРИ ПЛАВКЕ НА ШТЕЙН

При плавке никелевых и медно-никелевых руд на штейн кобальт переходил в него вместе с никелем. Важным достоинством плавки на штейн является возможность отделить никель от железа при конвертировании и вывести кобальт из никелевой ветви производства через конвертерный шлак. Кроме того, плавку на штейн можно вести при более низких температурах, чем при плавке на металлический сплав.

Хотя извлечение кобальта при плавке на штейн ниже, чем при плавке на сплав, извлеченный в никелевый штейн кобальт является основным источником получения кобальта в России.

При плавке сульфидных руд получение штейна является естественным и наиболее простым способом отделения пустой породы и части железа от ценных металлов. При выборе методов плавки окисленных никелевых руд для проектировавшихся уральских заводов в 30-х годах также была выбрана плавка на штейн, позволявшая получить металлический никель и извлекать кобальт.

Поскольку плавка как сульфидных, так и окисленных руд ведется на штейн, практика обеднения конвертерных шлаков также была привязана к получению штейна.

6.2.1. Шахтная плавка окисленных никелевых руд

При шахтной плавке образование штейна происходит за счет введения в шихту сульфидизаторов — серного колчедана, пирита, гипса. Получаемый штейн металлизирован вследствие восстановления части оксидов железа руды до металла. Поэтому плавку окисленных никелевых руд считают восстановительно-сульфидирующей. При обогащении дутья кислородом восстановительные процессы в шихте почти сократились, но расплав фильтруется через куски раскаленного кокса, что способствует металлизации штейна и благоприятно для извлечения кобальта. Однако доля кобальта в руде так мала, что технология шахтной плавки целиком подчинена извлечению никеля, а переход кобальта в штейн идет попутно. Поскольку плавка на штейн подробно описана во многих монографиях и учебниках, мы можем ограничиться рассмотрением специфических для кобальта особенностей и проблем.

Отметим только, что комбинат "Южуралникель" плавит агломерат на дутье с 24,3 % O₂, "Уфалейникель" — брикеты из подсущенной руды на дутье с 23,5 % O₂, а Режский никелевый завод (РНЗ) плавит брикеты на воздушном дутье.

Шахтная плавка ведется на штейны, содержащие 12—17 % Ni, причем наблюдается стремление к снижению содержания никеля в целях повышения извлечения. Состав отвальных шлаков зависит от состава перерабатываемых руд; при избытке SiO₂ в руду вводится в качестве флюса известняк. Шлаки содержат, %: 18—23 FeO; 43—48 SiO₂; 15—21 CaO; 6—10 MgO, 6—9 Al₂O₃. Температура выходящего шлака 1290—1320 °C.

В табл. 6.5 приведены анализы продуктов шахтной плавки и значения констант равновесия. Условные константы $K_{Ni/Fe}$ и $K_{Co/Fe}$ подсчитаны по содержанию всего железа в штейне, для расчета констант $K_{Ni/Fe}^0$ и $K_{Co/Fe}^0$ было принято содержание Fe⁰ в штейне от 20 до 15 %. Одинаковые значения констант показывают общность закономерностей распределения никеля и кобальта на всех трех заводах. Исключение составляет $K_{Co/Fe} = 0,21$ на "Уфалейнике". По-видимому, фактическое содержание кобальта в уфалейском штейне выше, чем получено по балансу, что связано с плавкой на шахтных печах большого количества неопробированных конвертерных шлаков [155].

6.5. Содержание и распределение никеля и кобальта между продуктами шахтной плавки (β — содержание, %; ϵ — извлечение, %)

Предприятие	Штейн		Шлак		Пыль и потери	Константы равновесия	
	β	ϵ	β	ϵ		$K_{Me/Fe}$	$K_{Me/Fe}^0$
Никель							
"Южуралникель":							
1	17	79	0,15	15	6	0,035	0,012
2	16	66	0,17	14	20	0,042	0,012
"Уфалейникель"	15	76	0,16	14	10	0,036	0,011
РНЗ	13	88°	0,12	9	3	0,042	0,010
Кобальт							
"Южуралникель":							
1	0,74	51	0,028	42	7	0,15	0,05
2	0,6	45	0,025	40	15	0,16	0,05

Предприятие	Штейн		Шлак		Пыль и потери	Константы равновесия	
	β	ϵ	β	ϵ		$K_{\text{Me}/\text{Fe}}$	$K_{\text{Me}/\text{Fe}^0}$
"Уфалейникель"	0,33	44	0,020	48	8	0,21	0,06
РНЗ	0,6	61°	0,020	36	3	0,15	0,04

* В шихту входит вторичное сырье.

Примечание. "Южуралникель": 1 — данные за 1990 г. с вычетом обратной пыли, остальные данные по [46].

Большие значения условных констант $K_{\text{Ni}/\text{Fe}}$ и $K_{\text{Co}/\text{Fe}}$ при плавке на штейн по сравнению с плавкой на сплав (см. табл. 6.1) подтверждают, что плавка на металлический сплав шла с меньшими потерями никеля и кобальта. Если же сопоставить данные табл. 6.1 с константами табл. 6.5, подсчитанными на металлическое железо штейна, то видно, что распределение кобальта и никеля при плавке на металлизированный штейн приближалось к равновесию даже ближе, чем при плавке на сплав.

При рассмотрении вопроса о приближении к равновесию требуется оговорка, связанная с новыми исследованиями окисульфидов. При анализе показателей плавки за равновесное распределение мы принимали такое, при котором $F_{\text{Ni}/\text{Fe}^0} = 0,005$, $F_{\text{Co}/\text{Fe}^0} = 0,03$. Присутствие серы в металлическом расплаве и окисульфида в штейне сдвигает это равновесие и соответственно значения констант. Поэтому увеличение условных констант не всегда свидетельствует о наличии механических потерь, которые при нормальном ходе печей минимальны.

Сопоставим значения констант равновесия с извлечением металлов в промышленной практике. Как видно из табл. 6.5, извлечение кобальта в штейн значительно ниже, чем извлечение никеля. На "Южуралникеле" и "Уфалейникеле" извлечение кобальта в штейн находилось в пределах 44—51 %, со шлаками терялось 42—48 % кобальта и только 14—15 % никеля. Показатели Режского завода несколько выше благодаря загрузке в печи вторичного сырья, вносящего до 30 никеля и 50 % кобальта.

Малое извлечение кобальта в существенной степени связано с низким содержанием его в руде. На "Южуралникеле" оно составляет 0,04 %, а при увеличенном расходе буруктальской руды достигает 0,06 Co. На "Уфалейникеле" содержание кобальта в руде еще ниже.

Из сравнения величин извлечения кобальта и никеля в штейн (см. табл. 6.6) с извлечением в сплав (см. табл. 6.1) можно сделать вывод о большом преимуществе плавки на сплав. Однако высокое

извлечение при плавке на сплав достигалось только при восстановлении и переходе в штейн более половины железа, а ферроникель при этом содержал всего 4–7 % Ni и 0,2–0,4 % Co. При шахтной плавке на штейн переходит в штейн только 20 % железа, т.е. процесс отделения никеля и кобальта от железа идет полнее, чем при плавке на ферроникель, что и вызывает большие дополнительные потери со шлаками.

Основными факторами регулирования потерь кобальта со шлаками, в соответствии с законом действующих масс, являются содержание кобальта и железа в штейне, железа в шлаке, металлизация штейна.

Оптимальная степень перевода железа в штейн определяется расчетом извлечения кобальта и никеля по всей технологической цепочке. Здесь мы рассматриваем вопрос более узко — только с точки зрения прямого извлечения в штейн при шахтной плавке.

Для снижения содержания никеля и кобальта в штейне и повышения степени металлизации штейна нужно увеличивать расход кокса и температуру расплава.

Опытно-промышленные испытания и практика работы "Южуралникеля" и "Уфалейникеля" показали, что обогащение дутья кислородом до 24–26 % O₂ или подогрев дутья до 400 °C с соответствующим снижением удельного расхода кокса не оказывают прямого влияния на потери кобальта и никеля с отвальным шлаками. При этом известно, что при снижении расхода кокса ниже определенного предела потери со шлаками резко возрастают.

Косвенное влияние интенсификаторов плавки заключается в том, что их применение может повысить содержание никеля в штейне и соответственно привести к повышению содержания никеля и кобальта в шлаке. Однако этому противодействуют повышение температуры и связанное с этим повышение степени металлизации штейна.

Наиболее распространен способ регулирования состава штейна расходом сульфидизатора. При этом всегда отмечалось отсутствие пропорциональности между степенью снижения содержания никеля в штейне, особенно ниже 12 %, и обеднением шлака, что выражалось также ростом условных констант равновесия.

Теперь мы имеем возможность объяснить это накоплением в штейне окисульфида, сдвигающим равновесие никеля и кобальта в неблагоприятную сторону, тем больше, чем беднее штейн.

Большое значение имеет высокое содержание диоксида кремния. Оно является регулятором температуры шлака в печи, способствует разложению окисульфида, снижению потерь со шлаками.

Как отмечалось ранее, потери металлов со шлаками тем меньше, чем меньше железа вносится в шихту шахтной плавки. С этой точки

зрения направление на рудную шахтную плавку конвертерных шлаков является вредным мероприятием. Дополнительное введение с ними железа и кобальта повышает содержание кобальта в шлаках, а так как выход шлаков при плавке бедной никелевой руды превышает 100 %, потери кобальта с отвальным шлаками заметно возрастают. Между тем на "Южуралникеле" и на "Уфалейникеле" до 35 % конвертерных шлаков возвращают на рудную плавку. Снижение оборота конвертерных шлаков является одним из резервов повышения извлечения кобальта при шахтной плавке и в технологической схеме в целом.

6.2.2. Шахтная плавка сульфидных медно-никелевых руд

Шахтная плавка кусковых медно-никелевых руд велась в течение многих лет до перехода на электроплавку, которая теперь постепенно заменяется различными видами автогенной плавки.

Шахтная плавка была прекращена на Норильском ГМК в 1961 г. на "Североникеле" — в 1965 г. На НГМК шахтную плавку прекратили в связи со сложностью приготовления собственного кокса и освоением рудно-термической электроплавки; на "Североникеле" — в связи с увеличением массы концентратов, требовавших окускования, получением дешевой электроэнергии от гидростанций Кольского полуострова, а также осложнениями при плавке вследствие наличия в руде наряду с легкоплавкими сульфидами тугоплавких магнезиальных силикатов.

На "Североникеле" шахтную плавку руды вели на шахтных печах с площадью сечения в области фирм $8,4 \text{ м}^2$, шириной печи 1350 мм, высотой 5,5 м. Печь имела 39 фирм диаметром 100 мм. Расплав выпускали в передний горн вместимостью 24—30 м^3 .

Плавку вели по типу "полупиритной с оборотом". Расход воздуха составлял $50\text{--}60 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{мин})$. При высоте сыпи 2,3 м упругость дутья была равна 1000 мм вод.ст. (1 мм вод.ст. = 9,80665 Па).

Плавка описана в ряде изданий, например в учебнике А.А. Цейдлера за 1958 г. [168], однако сведений о поведении кобальта почти нет.

По сообщению И.Э. Царакова [179, с. 30—35], первоначально в шихту вводили много конвертерных шлаков для растворения магнезиальных составляющих. В последующем постепенно переходили на все более тугоплавкие шлаки, повышая содержание MgO и SiO_2 и

сокращая расход флюсов. В 1961 г. при увеличении доли печенгской руды количество оборотных конвертерных шлаков резко сократили и полностью отказались от загрузки флюсов. Показатели плавок за характерные годы приведены в табл. 6.6.

6.6. Показатели шахтной плавки руды на комбинате "Североникель"

Показатель	1946 г.	1963 г.	Показатель	1946 г.	1963 г.
Состав шихты, %:			Содержание в штейне, %:		
руды	100	100	Ni	11,1	9,6
оборотные шлаки	110	20	Cu	6,8	5,4
флюсы и пр.	76	1	Содержание в шлаке, %:		
Проплав, т/(м ² · сут):			Ni	0,21	0,12
руды	22,1	41,4	Cu	0,19	0,07
шихты	65,2	49,9	Co	0,08	0,027
Расход кокса, % от массы:			SiO ₂	34,1	41,6
руды	44,2	30,5	Fe	14,8	21,2
шихты	14,3	25,3	MgO	7,0	15,8
			CaO	5,5	3,6
			Al ₂ O ₃	5,5	7,5
			S	1,4	0,3

И.Д. Резник снимал баланс шахтной плавки на "Североникеле" в 1946 г., который ранее не публиковался. Приводим в табл. 6.7 данные за 10 сут наблюдений.

Из табл. 6.7 видно, что, несмотря на окислительный характер плавки (расход кокса 16,1 % к массе шихты), был получен относительно бедный штейн — 16,3 % (Ni + Cu). Десульфуризация составила всего 46 %, что характерно для плавки пирротинов.

6.7. Материальный баланс (%) шахтной плавки на комбинате "Североникель"

Продукт	Сухая масса, т	Ni		Cu		Co		Fe		S		SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃
		β	ε	β	ε	β	ε	β	ε	β	ε	β	β	β	β
Загружено															
Руда	1650	4,28		1,96		0,25		43,0		28,1		6,3	0,4	4,7	2,5
Конвертерный и оборотный шлак	1746	4,55	—	3,25	—	0,34	—	45,5	—	9,4	—	19	3,7	2,9	8,4
Железный кек	32	16	—	8,8	—	0,20	—	10,0	—	—	—	—	—	—	—
Кварцит	565	—	—	—	—	—	—	2,0	—	—	—	70	2	—	—
Известняк и апатит	251	—	—	—	—	—	—	3,0	—	—	—	10	30	—	—
Получено															
Штейн	1250	10,6	82,2	5,7	75,2	0,69	81,4	49,3	38,8	25,5	48,9	0,5	0,2	—	—
Отвальный шлак	2405	0,25	3,9	0,29	76,0	0,08	18,6	37,1	58,0	1,4	5,3	33,4	4,5	7,1	6,4
Обороты	29	6,8	1,0	4,0	1,3	0,4	1,0	44,0	0,7	—	—	20	3,0	—	—
Пыль и невязка	—	—	12,9	—	15,9	—	1,0	—	2,5	—	45,8	—	—	—	—

Извлечение кобальта было высоким — 81,4 %; балансы никеля и меди сведены с невязкой, по-видимому, из-за неточного учета по ковшам.

Шахтную плавку сульфидной медно-никелевой руды и агломерата, получаемого из сульфидных концентратов, вели на заводе "Фолконбридж" с 1930 по 1978 гг.

С целью утилизации диоксида серы шахтную плавку заменили обжигом концентратов в печах КС и плавкой горячего огарка в электропечах. Богатые конвертерные шлаки плавили в отдельной шахтной печи [146, 190].

6.2.3. Электроплавка медно-никелевых руд и концентратов

Электроплавка медно-никелевых сульфидных руд и концентратов — плавка в руднотермических печах РТП — применяется на всех северных комбинатах России, на заводах "Томпсон" и "Фолконбридж" в Канаде.

Особенностью плавки в РТП является низкий окислительный потенциал и соответствующая малая десульфуризация. Поэтому для получения относительно богатых штейнов концентраты подвергают окислительному обжигу. На "Печенганикеле" концентрат окатывают, окатыши обжигают на конвейерной машине, на Никелевом заводе Норильского ГМК концентрат агломерируют, на "Североникеле" наряду с рудой также используют обожженные окатыши. На заводах "Томпсон" и "Фолконбридж" концентраты обжигают в печи КС и плавят горячий огарок. В какой-то степени окислителем является заливаемый в РТП конвертерный шлак.

Поскольку на плавку поступает не только концентрат, но и руда, выплавляемый штейн беднее, чем при шахтной плавке. Кроме того, содержание железа в штейне понижено вследствие присутствия меди. Оба эти фактора способствуют снижению потерь никеля и кобальта, более высокому их извлечению в штейн.

Ввиду относительно малой удельной производительности [7—17 т/(м²· сут)] твердой шихты РТП сооружают больших размеров: на "Североникеле" старые электропечи имеют площадь 58 м², но работают в очень напряженном электрическом режиме — 520 кВ·А/м², более новые печи "Печенганикеля" и НГМК — по 126—157 м², что позволило снизить удельную мощность до 300 кВ·А/м²; за рубежом печи работают с еще меньшей нагрузкой. Удельный расход электроэнергии 520—750 кВт·ч/т шихты.

Характерной особенностью плавки в РТП является поддержание в печи высокого слоя шлака — от 1200 до 1800 мм. Высокий слой обеспечивает устойчивость электрического режима и теплового

состояния печи: устраниет возможность коротких замыканий на штейн, поддерживает постоянство электрических параметров благодаря меньшим колебаниям состава шлака при загрузке шихты и заливке конвертерного шлака, уменьшает колебания температуры; считается также, что большая высота слоя шлака способствует лучшему отстаиванию штейна. Последнее можно подвергнуть сомнению, поскольку наш собственный опыт по обеднению шлаков в электророне с загрузкой колчедана и коксики показал, что даже в тонком слое шлака высотой 300 мм происходит достаточно полное расслаивание на штейн и шлак. Кроме того, большое соотношение массы шлака к его поверхности в печи уменьшает степень металлизации штейна за счет восстановления оксидов железа шлака плавающим на нем восстановителем.

Шлак плавки в РТП обычно содержал, %: 22–32 FeO; 40–45 SiO₂, 3–6 CaO; 9–20 MgO; 5–9 Al₂O₃. Температура выпускаемых шлаков 1250–1370 °C.

В табл. 6.8 приведен баланс металлов при плавке в РТП "Печенганикеля" по данным Я.Л. Серебряного [156]. Из таблицы видно, что константы равновесия, подсчитанные на металлическое железо, содержание которого принято равным 7 % ($\mu = 12 \%$), соответствуют равновесным. Большие значения условных констант характеризуют большие и далекие от равновесных фактические потери никеля и кобальта со шлаками. Такое расхождение можно объяснить малой металлизацией штейна, характерной для плавки на РТП, и получением бедного штейна, растворяющего в себе FeO, т.е. растворенного в штейне окисульфида.

6.8. Состав продуктов и баланс металлов при плавке в РТП "Печенганикеля", %

Продукт	Коли- чество, усл.т	Ni		Cu		Co		Константы равновесия				
		β	ϵ	β	ϵ	β	ϵ	$K_{Ni/Fe}$	K_{Ni/Fe^0}	$K_{Co/Fe}$	K_{Co/Fe^0}	
Плавка на бедный штейн												
Поступило												
Руда	84	2,18	—	1,10	—	0,066	—					
Концентрат	16	5,47	—	3,08	—	0,18	—					
Конвертер- ный шлак жидкий	45,6	0,70	—	0,61	—	0,165	—					
Всего	145,6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	

Продукт	Коли- чество, усл.т	Ni		Cu		Co		Константы равновесия			
		β	θ	β	θ	β	θ	$K_{Ni/Fe}$	K_{Ni/Fe^0}	$K_{Co/Fe}$	K_{Co/Fe^0}
Получено											
Штейн	42,4	6,86	96,2	3,81	95,4	0,30	79,5	0,030	0,004	0,27	0,03
Шлак	98,5	0,078	2,6	0,05	2,9	0,031	19,6				
Пыль и потери	4,7	—	1,2	—	1,7	—	0,9				
Всего	145,6	—	100,0		100,0	—	100,0				

Вместе с тем из табл. 6.8 видно высокое извлечение в штейн всех металлов, в том числе и кобальта 79,5 %. Объяснение находим в относительно высоком содержании никеля и меди в исходном сырье и соответственно большом выходе штейна. Отметим относительно низкое содержание кобальта во всех продуктах, в том числе в штейне — 0,30 % Co, характерное для сырья "Печенганикеля".

Обращает на себя внимание большое количество конвертерного шлака, заливаемого в РТП, — 45,6 % по отношению к твердым никельсодержащим продуктам. По балансу это вносит половину всего кобальта, поступившего в РТП. Если бы конвертерный шлак не поступал в РТП, содержание кобальта в штейне и в отвальном шлаке было бы ниже. Кроме того, заливка конвертерного шлака увеличила вдвое выход отвального шлака и содержание в нем железа, что повысило потери со шлаками не только кобальта, но и никеля, и меди. Однако судить о целесообразности такого способа переработки конвертерного шлака можно, только сопоставив отмеченные потери с потерями при раздельном обеднении конвертерных шлаков.

В табл. 6.9 приведены статистические данные о вредном влиянии заливаемого конвертерного шлака в РТП, по материалам никелевого завода НГМК [154].

6.9. Влияние количества заливаемого конвертерного шлака в РТП на содержание в шлаке и относительные потери металлов

Залито шлака от твердой шихты, %	Ni		Cu		Co		SiO_2
	β	θ	β	θ	β	θ	β
0	0,11	100	0,10	100	0,031	100	40,8
10	0,11	100	0,10	100	0,034	110	40,2
20	0,12	109	0,11	110	0,041	132	39,8
30	0,14	127	0,13	130	0,049	158	40,0
40	0,19	173	0,15	150	0,057	184	37,6

П р и м е ч а н и е. β — содержание, %; θ — относительные потери со шлаками, %.

**6.10. Состав продуктов плавки и извлечение металлов
при плавке в РТП "Североникеля", %**

Продукт плавки	Ni		Cu		Co		Fe		S, %	SiO_2 , %	Константы равновесия			
	β	ε	β	ε	β	ε	β	ε			$K_{\text{Ni}/\text{Fe}}$	$K_{\text{Ni}/\text{Fe}^0}$	$K_{\text{Co}/\text{Fe}}$	$K_{\text{Co}/\text{Fe}^0}$

1984 г.

Штейн РТП	8,11	96,5	7,13	96,2	0,34	87,1	51,6	69	17,5	—	0,041	0,004	0,23	0,02
Шлак отвальный	0,13	1,8	0,11	1,7	0,030	9,0	20,2	31	—	44,4	—	—	—	—

1989 г.

Штейн РТП	9,58	93,9	7,28	93,7	0,49	75,7	49,3	52	25,7	—	0,033	0,003	0,25	0,03
Шлак отвальный	0,15	2,9	0,13	3,3	0,058	17,9	22,9	48	0,6	42,0	—	—	—	—

В табл. 6.10 приведены состав продуктов плавки и извлеченис металлов при плавке в РТП "Североникеля" в разные периоды на разном сырье с различным содержанием кобальта в штейне [157]. Несмотря на различные анализы, все константы равновесия повторяют данные "Печенганикеля" (см. табл. 6.8). Сопоставление двух периодов плавки на "Североникеле" показало, что получение более богатых штейнов в 1989 г. привело к увеличению содержания цветных металлов в шлаке, в том числе кобальта с 0,030 до 0,058 %, т.е. в 2 раза; соответственно извлечение кобальта в штейн снизилось с 87,1 до 75,7 %. Количество кобальта, теряемого на 1 т железа в шлаках, выросло с 1,5 до 2,5 кг.

Вместе с тем соотношение Co:Fe в штейне увеличилось с 6,6 до 9,9 кг/т, а переход железа в штейн уменьшился с 68,9 до 52 %. Вывод большего количества железа в отвальный шлак РТП положительно сказывается на снижении потерь кобальта при отделении остального железа от кобальта на дальнейших переделах.

По сравнению с шахтной плавкой окисленных никелевых руд возможности регулирования потерь металлов при плавке на штейн в РТП ограничены.

Снижение содержания никеля в штейне возможно лишь подбором сырья или обжигом концентратов. Зато очень важным резервом снижения потерь является повышение степени металлизации. При существующей практике добавки в шихту 2–3 % восстановителя содержание Fe⁰ равно всего 5–7 %, а степень металлизации 10–15 %. Задача заключается в повышении металлизации в 1,5–2 раза, что может быть достигнуто увеличением расхода восстановителя, изменением режима загрузки и плавки, подбором состава шлака.

Важным мероприятием, повышающим извлеченис кобальта, является сокращение заливки конвертерных шлаков в РТП, которое в настоящее время составляет на "Печенганикеле" 50 % к шихте, на "Североникеле" — 25 %, на никелевом заводе НГМК — до 10 %. Это может быть выполнено при увеличении пропускной способности обеднительных электропечей.

Как показала статистическая обработка показателей РТП "Североникеля", произведенная Р.И. Шабалиной, (рис. 6.10) очень существенным фактором, снижающим потери кобальта со шлаками и легко регулируемым на практике, является повышение содержания диоксида кремния в шлаке до 45 % SiO₂.

В.Ф. Борбат и В.И. Волков [158] подтвердили эту зависимость, по материалам Норильского ГМК: с увеличением содержания SiO₂ от 35 до 41 % содержание кобальта в шлаке снижается с 0,055 до 0,030 %.

При плавке богатого сырья с получением шлака с повышенным содержанием кобальта доведение содержания до 45 % SiO₂ позволяет

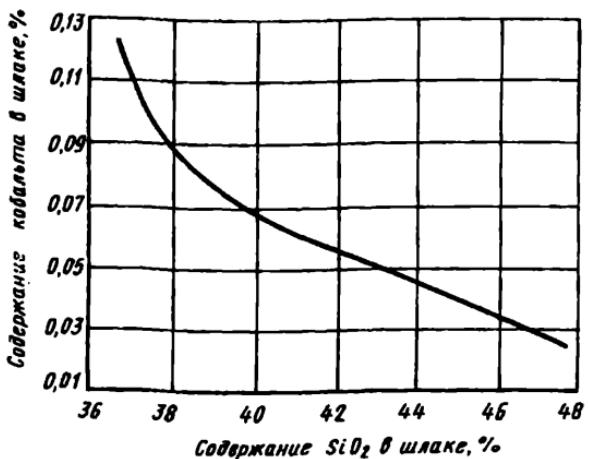


Рис. 6.10. Влияние содержания диоксида кремния на содержание кобальта в шлаке плавки в РТП

использовать этот шлак в качестве кварцевого флюса на обеднительных электропечах.

В качестве примера зарубежной электроплавки на штейн приведем показатели кобальтового завода "Чибулума" (Замбия), где перерабатывались очень богатые по кобальту концентраты [154].

Медно-кобальтовые флотоконцентраты, содержащие 3 % Cu; 3,5 % Co, 34 % Fe, 43 % S, 12 % SiO_2 , плавили на штейн в электропечах. Шихту для плавки составляли из 40 % сухого концентрата и 60 % огарка концентрата, который обжигали в печи КС до 3 % S; добавляли 5 % коксика, 5 % известняка.

Электропечь имела площадь 53 м², была футерована магнезитовым кирпичом с графитовыми блоками для шпуровых отверстий. Высота слоя штейна 200 мм, шлака 750–900 мм. Температура выпускавшегося шлака до 1225 °C. Расход электроэнергии 530 кВт·ч/т шихты.

Штейн содержал 11 % Cu, 11 % Co, 48 % Fe, 26 % S; шлак – 0,4 % Cu, 1,0 % Co, 53 % FeO, 32 % SiO_2 , 5 % CaO. Шлак гранулировали и направляли в отвал, штейн отправляли в Бельгию для дальнейшей переработки.

Условная константа равновесия $K_{Co/Fe}$, подсчитанная по приведенным анализам, равна 0,11. Значение константы меньше, т.е. лучше, чем при плавке на штейн в РТП. Это характерно для богатых штейнов, не содержащих окисульфидов, но свидетельствует также о более высокой металлизации штейна.

По данным [189, 190], на металлургическом заводе "Фолкон-бридж" никелевый концентрат с содержанием 7 % Ni; 1,5 % Cu; 29 % S обжигают с десульфуризацией 60 % и плавят горячий огарок в двух шестиэлектродных электропечах с площадью пода $9,2 \times 30 = 276 \text{ м}^2$ каждая. Удельная рабочая мощность 75 кВт/м². Плавку ведут с добавкой 3—4 % коксика. Штейн содержит 20 % (Ni + Co + Cu), шлак в (%) — 0,08 Ni, 0,07 Co, 0,20 Cu; файнштейн при 2,5 % Fe — до 2 % Co. Конвертерный шлак возвращают на электроплавку. Извлечение кобальта из концентрата до 55 %.

6.2.4. Автогенная плавка медно-никелевых руд

Под автогенной плавкой принято понимать плавку за счет теплоты от окисления сульфидов и других компонентов сырья без использования органического топлива. Этот термин применяют также при необходимости небольшой подтопки для восполнения недостающей теплоты.

К числу автогенных процессов, применяемых или испытанных для плавки медно-никелевых руд, относят: плавку в вертикальном агрегате автогенной плавки (ААП), плавку во взвешенном состоянии, автогенную плавку в шахтной печи (АШП), плавку в печи жидкой ванны (ПЖВ).

На комбинате "Североникель" освоена плавка кусковой медно-никелевой руды, содержащей более 25 % S, в вертикальном агрегате диаметром 4,75 м и площадью сечения на уровне расплава 17,8 м² с верхним кислородным дутьем. Агрегат плавит 35—40 т/(м²· сут) сухой руды; в шихту входит также кварцит и до 2 % восстановителя, если содержание серы в руде снижается до 20 % [162].

Процесс плавления непрерывный. Высота слоя штейна 600—800 мм, шлака 800—2000 мм, выпуск штейна в ковши и шлака в обеднительную электропечь (ОЭП) — периодический. Температура штейна 1250 °С, шлака 1350 °С.

Плавку ведут на чистом технологическом кислороде, что обуславливает высокое содержание диоксида серы в отходящих газах: 40—50 % SO₂ на выходе из агрегата, 10—20 % SO₂ перед сернокислотным цехом. Это обеспечивает более полное использование серы и существенное уменьшение выброса в атмосферу по сравнению со схемой плавки в РТП и конвертировании бедного штейна.

Поскольку процесс окислительный и совмещает плавление с частичным конвертированием, получается богатый штейн и соответственно богатый шлак. Малое извлечение кобальта и никеля при

плавке компенсируется обеднением шлака из ААП, именуемого далее не совсем точно оборотным шлаком, в электропечи площадью 82 м², являющейся неотъемлемой частью комплекса автогенной плавки.

Комплекс разработан институтом "Гипроникель" и освоен совместно с комбинатом под руководством Г.П. Ермакова, Л.Ш. Цемехмана, Л.П. Лукашева, В.М. Худякова, Б.П. Онищина и др. [159, 160].

В табл. 6.11 приведены показатели плавки и извлечение металлов раздельно для автогенной плавки и обеднения оборотного шлака за 1989 г. [157]. Как видно из таблицы, в ААП был получен штейн, содержащий 44,1 % (Ni + Cu), в штейн перешло всего 5 % железа шихты, 19,6 % кобальта. Условные константы аналогичны значениям при плавке в РТП (см. табл. 6.10), подтверждая малую металлизацию.

Шлак автогенной плавки с содержанием 0,13 % Со поступал на обеднение в ОЭП, в которую загружали 15 % руды к массе шлака, кварцит и восстановитель. Получаемый из ОЭП штейн был почти таким же, как штейн РТП — 18,3 % (Ni + Cu); 0,48 % Со. Отвальный шлак ОЭП содержал 0,070 % Со — выше, чем в РТП (0,058 %). Удельная производительность ОЭП по шлаку составила 9,6 т/(м²· сут), скорость восстановления металлического железа по расчету — 290 кг/(м²· сут).

Усредненный штейн от двух переделов автогенного комплекса — плавки и обеднения содержал 26,1 % (Ni + Cu), 43,1 % Fe. Получение более богатого штейна с меньшим содержанием железа, чем на ОЭП (49,3 %), предопределяет уменьшение выхода конвертерного шлака при конвертировании и соответственно уменьшение потерь кобальта и никеля на последующих переделах.

Суммарное извлечение кобальта на комплексе составило 69,9 %, что меньше, чем на РТП (75,7 %), что может быть объяснено тем, что пустая порода руды была выведена с отвальным шлаками ОЭП с более высоким содержанием кобальта, чем в отвальных шлаках РТП. Это в свою очередь сказалось на более низком содержании кобальта в усредненном штейне — 0,43 % Со по сравнению с более бедным по Ni + Cu штейном РТП — 0,49 % Со.

Обобщенная производительность по проплаву сухой руды в ААП и на ОЭП, отнесенная на общую площадь обоих агрегатов, составила 8 т(м²· сут).

Таким образом, при примерно неизменном извлечении кобальта и никеля по плавильному цеху в целом, автогенная плавка решила в значительной мере экологическую проблему — более полное использование диоксида серы, а также дала экономию электроэнергии.

Опыт работы ААП показал, что наиболее целесообразно вести автогенную плавку на штейн, содержащий не более 45 % (Ni + Cu).

6.11. Состав продуктов плавки и извлечение металлов в ААП и обеднительной электропечи "Североникеля", %

Продукт плавки	Ni		Cu		Co		Fe		S	SiO ₂	Константы равновесия			
	β	ε	β	ε	β	ε	β	ε	β	β	$K_{\text{Ni}/\text{Fe}}$	$K_{\text{Ni}/\text{Fe}^0}$	$K_{\text{Co}/\text{Fe}}$	$K_{\text{Co}/\text{Fe}^0}$
Плавка в ААП														
Штейн ААП	22,8	54,4	21,3	55,5	0,31	19,6	24,1	5	22,6	—	0,042	0,003	0,21	0,02
Шлак оборо- тный	1,89	42,2	1,70	41,7	0,130	76,4	47,6	95	1,9	17,6	—	—	—	—
Обеднение в ОЭП														
Штейн ОЭП	9,74	95,3	8,55	91,9	0,48	65,9	51,4	28	20,5	—	0,018	0,002	0,20	0,02
Шлак от- вальный	0,132	4,53	0,129	8,2	0,070	33,8	38,0	72	1,6	31,8	—	—	—	—
Усреднен- ный штейн ААП и ОЭП	13,7	94,8	12,4	93,8	0,43	69,9	43,1	31,6	21,1	—	—	—	—	—

Снижение потерь со шлаками может осуществляться за счет максимального повышения содержания SiO_2 в оборотном и отвальном шлаках, повышении металлизации штейна в ОЭП.

Автогенная плавка во взвешенном состоянии в печи ПВП применена для никелевых пирротиновых концентратов на Надеждинском металлургическом заводе [163, 164]. Печь взвешенной плавки имеет площадь 127 м^2 и сопряжена с обеднительной электропечью. На плавку поступают высушенный концентрат и песчаник, плавка ведется на воздухе, обогащенном до 35 % кислорода. Удельный проплав $10\text{--}12 \text{ т}/(\text{м}^2 \cdot \text{сут})$. Штейн содержит 35–40 % ($\text{Ni} + \text{Cu}$), шлак, направляемый на обеднение, — 0,15–0,18 % Co; 0,8 % Ni; 0,5 % Cu, 30–32 % SiO_2 . Прямое извлечение кобальта в штейн низкое, распределение его аналогично описанному при плавке в ААП.

Автогенная плавка никелевых концентратов во взвешенном состоянии на заводе "Харьвалта" (Финляндия, фирма "Оутокумпу") ведется на дутье, обогащенном кислородом. Штейн содержит 32–50 % Ni; шлаки из ПВП и конвертерные объединяются и направляются на обеднение в ОЭП [190]. Испытания показали возможность получения относительно бедных шлаков при богатых штейнах путем вдувания в печь легких фракций нефти и создания слабовосстановительной атмосферы [169].

На заводе "Селеби–Пикве" (Ботсвана) для более полного извлечения металлов из шлаков ввели загрузку крупнокускового угля в отстойную зону ПВП. Шлаки частично обедняются в отстойной зоне, затем в ОЭП. Это повысило извлечение в файнштейн никеля с 70 до 87 %, меди с 68 до 82 %, кобальта с 28 до 45 %.

На заводе "Калгури" (Австралия) ПВП имеет две зоны — плавильную и отстойную, в последней установлены электроды для обеднения. Плавка ведется на дутье с 32 % O_2 , подогретом до 450°C [169]. Конвертерные шлаки возвращаются в ПВП и обедняются совместно.

Отвальные шлаки плавильных заводов, применяющих взвешенную плавку, содержат 0,1–0,3 % Ni. Извлечение никеля в файнштейн 87–97 %, кобальта — около 45 % [190].

На Рязанском опытно-экспериментальном металлургическом заводе Гинцветмета (РОЭМЗ) были проведены полупромышленные испытания по кислородно-факельной плавке никелевого штейна на файнштейн с целью замены или сокращения объема конвертирования [161, 165].

Печь имела плавильную площадь $0,95 \times 2 = 1,9 \text{ м}^2$; над сводом — вертикальный аптеик; к плавильной части пристроен сифон-отстойник.

Для проведения опытных плавок использован никелевый штейн "Южуралникеля" с 15 % Ni, 0,5 % Co, 58 % Fe, 18 % S. Штейн был измельчен до крупности 0,074 мм, высушен до 1 % W. Плавку вели на кислородном дутье автогенно на феррит-кальциевый шлак, используя известь в качестве флюса. Температура выпускаемого шлака 1390 °С. Был получен богатый штейн с 67–76 % Ni, 1,0–0,5 Co, 7,2–1,8 Fe, 22–19 S. Шлак содержал соответственно (%) 2,1–6,5 Ni; 0,30–0,55 Co; 42–48 Fe; 22–30 CaO.

На РОЭМЗе были проведены также полупромышленные плавки медно-никелевого сырья в жидкое ванне по способу А.В. Ванюкова. В табл. 6.12 приведены показатели плавки в печи сечением 2,1 м² [161, 171].

По сравнению с плавкой в ААП (см. табл. 6.11) при получении из медно-никелевой руды богатых штейнов извлечение никеля и меди было высоким, хотя извлечение кобальта 47–57 % кажется завышенным.

Изучение состава полученного штейна [172] показало, что, несмотря на окислительную среду плавки, в штейне присутствовало 10–20 % металлической фазы, содержащей 65 % Ni, 35 % Fe. При контакте со штейном с 30 % (Ni + Cu) шлак содержал растворенный FeS, в котором было до 20–30 % всего кобальта, перешедшего в шлак. При более богатых штейнах [65–70 % (Ni + Cu)] растворимость сульфида железа в шлаке снижается практически до нуля, а кобальт в шлаке становится полностью оксидным.

В табл. 6.12 приведены также усредненные показатели плавки медного концентраты на опытно-промышленный ПЖВ Норильского ГМК площадью 20 м² [170]. По тексту сообщения, исходная шихта содержала 2,3 % Ni, 20,7 % Cu, 0,07 % Co, 34,5 % Fe, выход штейна 45,5 %; извлечение в него кобальта – 60 %. Более низкое извлечение кобальта показано на рис. 6.11.

Приведенные данные позволили рассчитать извлечение металлов в штейн и условные константы равновесия, которые внесены нами в таблицу. Согласно расчету извлечение кобальта в штейн составило всего 29 %, что более согласуется с практическими показателями других процессов окислительной плавки.

К.И. Ушаков, Р.И. Фельман и др. [167] провели полупромышленную плавку медно-никелевой руды (тяжелой фракции) в шахтной печи РОЭМЗа сечением 1 м². Было установлено, что при содержании в дутье 32 % кислорода плавка шла автогенно. Удельный проплав руды 55 м/(м²· сут), степень десульфуризации 80 %. Автогенная шахтная плавка имеет преимущественно по сравнению с плавкой на

**6.12. Состав продуктов и извлечение металлов при полупромышленной плавке медно-никелевого сырья
и при промышленной плавке медного концентрата НГМК в ПЖВ, %**

Продукт плавки	Ni		Cu		Co		Fe		S	SiO ₂	Константы равновесия	
	β	ε	β	ε	β	ε	β	ε	β	β	K _{Ni/Fe}	K _{Co/Fe}
Плавка медно-никелевой руды												
Штейн	21,6	94,5	25,6	94,2	0,37	46,9	26,0	—	25,3	—	0,006	0,12
Шлак	0,21	—	0,28	—	0,07	—	40,9	—	—	36,2	—	—
Плавка смеси руды с никелевым концентратом												
Штейн	19,0	94,4	16,1	92,5	0,38	56,5	34,6	—	27,7	—	0,007	0,15
Шлак	0,15	—	0,25	—	0,06	—	38,7	—	—	36,7	—	—
Плавка пирротинового концентрата												
Штейн	32,2	85,3	20,3	76,3	0,33	—	23,3	—	24,6	—	0,007	0,08
Шлак	0,35	—	0,33	—	0,04	—	34,7	—	31,2	—	—	—
Промышленная плавка медного концентрата												
Штейн	5,03	104,8*	47,8	98,7	0,09	29	20,9	28	28,8	—	0,015	0,26
Шлак	0,16	—	0,62	—	0,05	—	44,8	—	0,95	30	—	—

* По расчету И.Д. Резника.

Рис. 6.11. Влияние содержания меди в штейне на извлечение металлов в штейн при плавке медного концентрата в ПЖВ НГМК

воздушном дутье такой же медно-никелевой руды пирротинового типа не только повышенным проплавом, но и более высокой степенью десульфуризации — 80 % по сравнению с 50–60 %.

При плавке был получен штейн с 17,8 % Ni, 24,4 % Cu, 0,5 % Co и шлак с 0,28 % Ni, 0,28 % Cu, 0,09 % Co, 3,8 % SiO₂, 6–9 % CaO. Извлечение в штейн из руды с 4,3 % Ni, 4,6 % Cu, 0,15 % Co, 30 % S составило 91 никеля, 91 меди, 49,4 % кобальта.

Отходящие газы имели температуру 100–250 °C, выходивший из печи шлак 1160 °C.

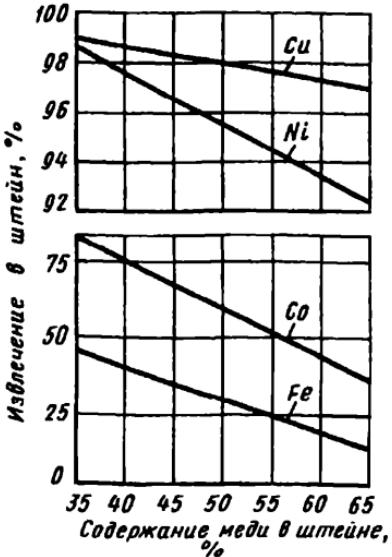
Подводя итоги рассмотрения поведения кобальта при плавке рудного сырья на штейн, можно отметить несколько закономерностей.

Во-первых, все плавки на штейн отличаются от плавок на металлический сплав меньшим извлечением кобальта. Во-вторых, чем более окислительная атмосфера плавки, тем меньше степень metallизации штейна и ниже извлечение кобальта. Так, при восстановительно-сульфицирующей плавке на штейн и нейтральной плавке в РТП можно сразу получать отвальные шлаки; при автогенных процессах, связанных с получением богатых штейнов, шлаки содержат много кобальта и никеля и должны обязательно подвергаться обеднению.

Основные рекомендации по снижению потерь с отвальными шлаками при плавке сводятся к ограничению содержания кобальта в штейне, повышению metallизации штейнов, повышению SiO₂ в шлаках. Эти же рекомендации относятся к процессам обеднения, что рассмотрено дальше.

6.2.5. Шахтная плавка конвертерных шлаков

Поскольку кобальт в никелевом производстве концентрируется в конвертерном шлаке, переработка твердого конвертерного шлака или обеднения жидких конвертерных шлаков является одной из центральных проблем пиromеталлургии кобальта.



Шахтная плавка конвертерного шлака на штейн применялась до 60-х годов на "Южурал никеле" и "Уфалей никеле". На "Южурал никеле" она была заменена более эффективным обеднением никелевым штейном шахтных печей в конвертерах, на "Уфалей никеле" была прокрашена с ликвидацией передела сульфатохлорирующего обжига и выщелачивания кобальтового штейна и заменена обеднением в электропечах. В связи с недостаточной производительностью электропечей, а также наличием корок из ковшей от конвертерного шлака до 35 % конвертерных шлаков на "Уфалей никеле" возвращается в твердом виде на рудную плавку, что приводит к излишним потерям кобальта. Немало твердых конвертерных шлаков и корок направляют в рудные шахтные печи и на "Южурал никеле". Поэтому рассмотрение возможности извлечения кобальта при отдельной шахтной плавке конвертерных шлаков представляет интерес и в настоящее время.

В табл. 6.13 приведены показатели некоторых вариантов шахтной плавки на штейн. Первые восемь примеров относятся к промышленной практике или промышленным испытаниям на воздушном дутье на "Южурал никеле" [66], последние два примера — к испытаниям на дутье с 24 % кислорода на "Уфалей никеле" [173, 174].

Шахтная плавка на воздушном дутье характеризовалась устойчивым ходом печи и низкой температурой выходящего шлака порядка 1170–1200 °С. При плавке с использованием гипса в качестве сульфидизатора регулировать состав штейна не удавалось — чем богаче был конвертерный шлак, тем богаче штейн и содержание кобальта в шлаках доходило до 0,18 %, а извлечение кобальта составляло 40–45 % (плавки 1, 2). При плавке богатого вторичного шлака, содержащего 0,75 % Со и 3,5 % Ni, получали штейн с 3 % Со и шлак с 0,27 % Со; извлечение кобальта из богатого шлака доходило до 65 % (плавка 3).

Рис. 6.12 показывает, что при повышении содержания кобальта в исходном конвертерном шлаке содержание кобальта в штейне возрастало независимо от расхода гипса [66]. В результате плавки получался многосернистый штейн, что связано с низкой температурой в печи, обусловленной легкоплавкостью конвертерных шлаков. Плавка на сравнительно богатый по кобальту и неметаллизированный штейн приводила к получению богатых шлаков и низкому извлечению кобальта в штейн.

Статистическая обработка суточных анализов продуктов шахтной плавки конвертерного шлака подтвердила, что распределением кобальта в этом процессе в значительной степени управляет закон

6.13. Показатели шахтной плавки конвертерных шлаков на штейн

Технологический показатель	Плавка с гипсом		Плавка с пиритом		Плавка со штейном		Плавка с колчеданом	
	Рядовой шлак	Вторичный шлак	Рядовой шлак	Отвальный шлак	Рядовой шлак	Вторичный шлак	Рядовой шлак, дутье с 24 % O ₂	
Номер опытной плавки	1	2	3	4	5	6	7	8
Удельный проплав шлака, т / (м ² . сут)	20	28	40	22	21	25	25	20
Расход к шлаку, %:								
кокс	30	27	25	24	33	24	25	43
гипс	15	11	15	17	12	7	—	—
пирит	—	—	—	22	68	9	—	—
штейн	—	—	—	—	—	—	4,6	24
колчедан	—	—	—	—	—	—	—	14
Содержание в конвертерном шлаке, %:								
Co	0,21	0,36	0,75	0,36	0,36	0,13	0,33	1,75
Ni	1,2	1,3	3,5	1,4	1,7	0,37	1,1	3,7
Содержание в штейне, %:								
Co	1,1	1,8	3	1,5	0,9	0,9	2,0	3,8
Ni	11	11	20	9	4,7	4,3	19	13
								8,2
								7,1

Технологический показатель	Плавка с гипсом			Плавка с пиритом			Плавка со штейном			Плавка с колчеданом	
	Рядовой шлак	Вторичный шлак	Рядовой шлак	Отвальный шлак	Рядовой шлак	Вторичный шлак	Рядовой шлак, дутье с 24 % O ₂	—	—	—	—
Fe	60	59	50	61	63	53	53	62	64	—	—
S	25	25	26	25	27	26	25	24	24	—	—
Содержание в шлаке, %:											
Co	0,10	0,18	0,27	0,15	0,07	0,08	0,19	0,32	0,09	0,07	—
Ni	0,20	0,24	0,27	0,19	0,08	0,12	0,28	0,11	0,13	0,11	—
Fe	33	34	31	34	39	29	36	40	40	34	—
SiO ₂	32	33	37	35	34	41	36	37	34	40	—
CaO	12	14	16	13	12	13	9	—	9	10	—
S	1	0,9	—	—	—	0,5	—	—	—	—	—
Условная константа равновесия:											
K _{Co/Fe}	0,16	0,17	0,15	0,18	0,17	0,20	0,13	0,15	0,11	0,12	—
K _{Ni/Fe}	0,033	0,036	0,022	0,037	0,034	0,063	0,022	0,014	0,025	0,028	—
Температура шлака, °C	1170	1190	1100	1180	1210	1210	1200	1200	1180	1200	—
Извлечение из шлака в штейн, %:											
кобальт	40	45	65	47	78	43	41	69	58	61	—
никель	71	80	92	75	94	70	83	96	86	84	—
железо	8	13	20	14	—	20	13	—	11	13	—

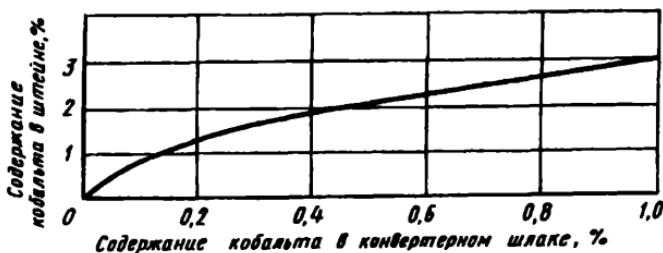


Рис. 6.12. Зависимость между содержанием кобальта в загруженном конвертерном шлаке и в получаемом штейне при плавке с гипсом

действия масс. Эмпирические уравнения, соответствующие прямым линиям на рис. 6.13 и 6.14, могут быть получены и расчетным путем при подстановке средних анализов за период обработки данных и средней величины условной константы равновесия, которая была равна 0,16.

Приняв, что в исходном конвертерном шлаке содержится 48 % FeO и снижение содержания железа в шлаке при плавке происходит

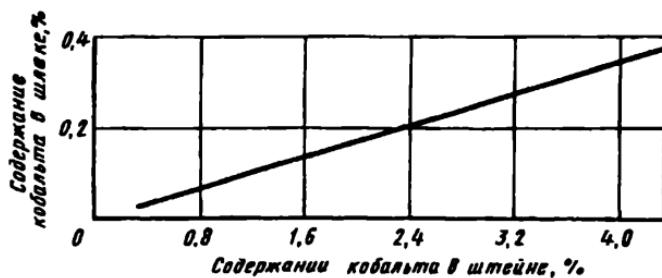


Рис. 6.13. Зависимость между содержанием кобальта в шлаке и в штейне при плавке конвертерного шлака с гипсом

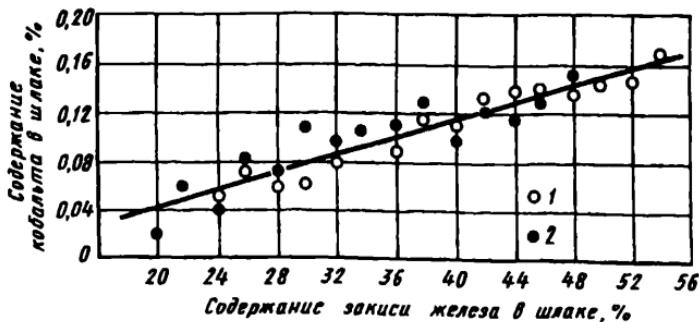
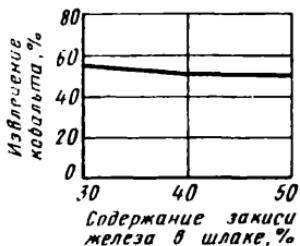


Рис. 6.14. Зависимость между содержанием кобальта и железа в шлаке:
1 — шахтная печь А; 2 — шахтная печь Б

Рис. 6.15. Зависимость извлечения кобальта в штейн от содержания железа в отвальном шлаке (по расчету, при содержании в загружаемом конвертерном шлаке, 0,4 % Co)



в основном за счет разбавления флюсами, автор [66] решил совместно уравнения, соответствующие статистическим данным. Результаты анализа полученных уравнений приведены на рис. 6.13 и 6.14 [66].

Снижение содержания железа в шлаке в проверенных на практике пределах (50–30 % FeO) заметно не повышало извлечения кобальта в штейн, так как обеднение шлака кобальтом при работе на мелесе железистом шлаке компенсировалось увеличением выхода шлака, разбавленного флюсами (рис. 6.15) [66]. Вместе с тем замечено, что ход печи различен при изменении состава шлака; наилучшие результаты плавки были при соотношении в отвальном шлаке $\text{SiO}_2:\text{CaO} = (2-2,2):1$. Плавка на шлак, содержащий менее 30 % FeO, по расчету с экстраполяцией практических данных, может, по-видимому, повышать извлечение, но шихтовка конвертерного шлака при этом затруднена необходимостью добавлять более 200 % флюсов от массы исходного шлака.

Из рис. 6.16 [66] видно, что с увеличением содержания кобальта в исходном конвертерном шлаке заметно повышалось извлечение кобальта в штейн, т.е. подтвердилось общизвестное правило: чем богаче перерабатываемое сырье, тем при прочих равных условиях выше извлечение металла.

При плавках с пиритом возможность регулирования состава (см. табл. 6.13) штейна возрастала. Как видно из опытных плавок 4 и 5, с повышением расхода пирита снижалось содержание кобальта и никеля в штейне и шлаке и соответственно возрастало извлечение этих металлов в штейн.

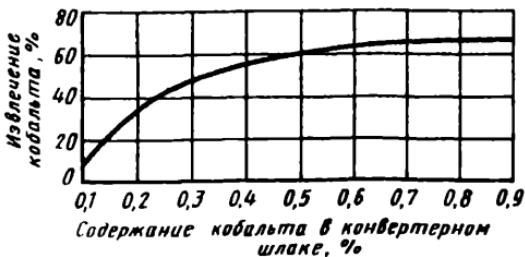


Рис. 6.16. Зависимость извлечения кобальта в штейн от содержания кобальта в загружаемом конвертерном шлаке (по расчету, при содержании в отвальном шлаке 40 % FeO)

При этом было установлено, что для снижения содержания никеля в штейне в 2 раза с 9 до 4,7 % и кобальта с 1,5 до 0,9 % пришлось увеличить расход пирита в 3 раза.

Систематическое исследование оптимальных условий плавки с пиритом показало, что с повышением расхода пирита степень использования его серы снижается и железо пирита переходит в шлак. Было также установлено, что по мере получения более железистого бедного никелем и кобальтом штейна содержание в нем серы возрастает, а условия разделения штейна и шлака ухудшаются, что затрудняет обслуживание печи. С целью улучшения разделения штейна и шлака был успешно применен режим плавки на более кислый шлак, что осуществлялось добавкой кварца.

В свете современных представлений исполнение плавки пирита может быть объяснено насыщением бедного штейна FeO и превращение его в окисульфид с определенным соотношением FeS и FeO. Практика повышения содержания SiO_2 в шлаке для улучшения расслаивания предвосхитила результаты исследований окисульфидов: SiO_2 способствует их разложению.

Введение пирита в шихту плавки конвертерных шлаков позволило получить более бедные штейны и повысить извлечение кобальта и никеля, благодаря чему применение его вошло в практику шахтной плавки; к тому же некоторые пириты содержат немного кобальта, который дополнительно извлекается. Вместе с тем если бы получение бедного штейна достигалось без введения пирита или другого железистого сульфидизатора, то эффект был бы еще большим; железо в штейн переходило бы только из шлака, и менее железистый шлак уносил бы с собой меньше кобальта и никеля; меньшее содержание серы в штейне снижало бы условную константу равновесия и извлечение металлов было бы выше.

В табл. 6.13 (опытные плавки 7 и 8) приведены показатели плавки конвертерных шлаков со штейном вместо гипса или пирита. Применение бедного штейна в качестве сульфидизатора характеризовалось хорошим ходом печи, увеличением объема ванны, весьма полным использованием серы. Такая плавка позволяет обогащать штейн, но шлак при этом также получается более богатым.

Бедный штейн для опытных плавок был получен переплавкой отвального шлака от плавки 2; в результате переплавки содержание кобальта в шлаке снизилось до 0,08 % (плавка 6).

Сочетание переплавки шлака на бедный штейн с использованием последнего в качестве сульфидизатора при шахтной плавке конвертерного шлака было испытано И.Д. Резником, Л.Л. Чермаком и

А.И. Тихоновым в 1951 г. Схема с двойной переплавкой шлаков позволила получить наряду с бедным отвальным шлаком относительно богатый кобальтом штейн и поднять извлечение кобальта на 25 % по сравнению с однократной плавкой. Понятно, однако, что расход кокса при этом возрос вдвое; соответственно двум плавкам возрастили и другие эксплуатационные расходы.

Схема с двойной переплавкой шлаков не получила применения. Однако один важный вывод не потерял своего значения до настоящего времени: применение плавленного сульфидизатора (бедного штейна) характеризуется очень малой десульфуризацией при шахтной плавке.

В 1987 г. шахтная плавка конвертерных шлаков была испытана на "Уфалей никеле" в промышленных условиях на дутье обогащенным кислородом. Плавка 9 (см. табл. 6.13) отличалась большим расходом флюсов — кварцем и мрамора, вследствие чего при удельном расходе кокса 20 % к шихте, в перерасчете на конвертерный шлак, это составило 33 %. В плавке 10 расход кварца был увеличен для получения шлака с 40 % SiO_2 , а выход отвального шлака от исходного конвертерного достиг 161 %. Расход кокса к шихте составил 18 %.

Хотя в табл. 6.13 показатели плавки на "Южурал никеле" приведены к массе конвертерного шлака, в действительности они также относились к шихте, так как конвертерный шлак загружали вместе с кварцем.

Извлечение кобальта 58–61 % лучше, чем было на "Южурал никеле". Это подтверждается и меньшими значениями констант равновесия, по-видимому, металлизации штейнов раньше была меньшей и не контролировалась. В плавке 10 содержание FeO в среднем составило 26 %, степень металлизации 40 %. Константы равновесия, подсчитанные на Fe^0 , составили: $K_{\text{Co}/\text{Fe}^0} = 0,05$; $K_{\text{Ni}/\text{Fe}^0} = 0,011$, что указывает на определенный резерв дальнейшего повышения извлечения.

Достигнутые результаты лучше, чем получают на "Уфалей никеле" после первой стадии обеднения в электропечи, и значительно лучше, чем при возврате конвертерных шлаков на рудную плавку. Это дает основание рекомендовать накапливаемый твердый конвертерный шлак подвергать шахтной плавке в отдельной печи.

Как уже упоминалось [189], на заводе "Фолконбридж" применялась шахтная плавка конвертерных шлаков в отдельной печи вплоть до прекращения шахтной плавки медно-никелевой руды.

6.3. ИЗВЛЕЧЕНИЕ КОБАЛЬТА И НИКЕЛЯ В ШТЕЙН ПРИ ОБЕДНЕНИИ ШЛАКОВ

6.3.1. Обеднение расплавленных конвертерных шлаков в конвертерах

Наиболее совершенный способ обеднения конвертерных шлаков и извлечения из них кобальта и никеля — способ перемешивания фаз, как его назвал автор процесса Л.Л. Чермак, — который был применен на "Южуралнике" [60, 66].

Сущность процесса обеднения заключается в приведении расплавленного конвертерного шлака во взаимодействие со штейном шахтной никелевой плавки, в котором содержание кобальта относительно низкое и неравновесное по отношению к конвертерному шлаку. В результате значительная часть кобальта переходит в штейн, а шлак обедняется кобальтом и сливается. Высокому извлечению кобальта способствует сильная металлизация никелевого штейна, содержащего обычно 25 % Fe^0 и 18 % S.

Конвертер оказался весьма удобным агрегатом для обеднения шлаков, так как кратковременная продувка воздухом смеси шлака со штейном обеспечивает хорошее их перемешивание и быстрое достижение равновесия. Возможность наклонять конвертер и сливать шлак облегчает периодическое ведение процесса. Расход мазута невелик — 1,5 % от массы шлака — и служит лишь для компенсации потерь теплоты конвертера, находящегося без дутья.

Практически процесс осуществляют следующим образом. Перед началом операции в конвертер, обогреваемый форсункой, установленной в торце конвертера, заливают никелевый штейн из шахтных печей в количестве, чтобы уровень штейна превышал уровень фурм. Затем последовательно заливают по одному ковшу конвертерного шлака, продувают для перемешивания в течение 1 мин, отстаивают 5–10 мин и сливают. Обычно обеднение начинают с заливки бедных конвертерных шлаков первых сливов и заканчивают обеднением богатых шлаков холостых продувок.

Как видно из табл. 6.14, по мере проведения операции обеднения штейн все более обогащается кобальтом и никелем, а сливаемые шлаки становятся соответственно все богаче и перестают быть отвальныхми.

Контроль за процессом осуществляют с помощью спектрального анализа проб штейна. Заливку новых порций конвертерного шлака

**6.14. Изменение содержания кобальта и никеля в штейне
и конвертерном шлаке в процессе обеднения
(по данным Л.Л. Чермака, А.И. Тихонова и С.Е. Люмикса)**

№ слива шлака	Содержание, %						Условные константы равновесия	
	в штейне			в шлаке				
	Co	Ni	Fe	Co	Ni	Fe	$K_{Co/Fe}$	$K_{Ni/Fe}$
1	0,78	18,2	58	0,06	0,18	48	0,09	0,012
2	1,10	19,8	55	0,08	0,22	49	0,08	0,013
3	1,24	21,2	53	0,08	0,25	50	0,07	0,013
4	1,40	22,6	52	0,07	0,12	51	0,05	0,006
5	1,56	24,5	52	0,08	0,12	52	0,05	0,005
6	1,88	27,8	50	0,13	0,50	50	0,07	0,018
7	2,21	31,6	45	0,016	0,62	50	0,07	0,018
Средневзвешенный состав шлака	—	—	—	0,10	0,25	50	—	—

продолжают до получения штейна с 2–3 % кобальта, но сливаляемый шлак лишь в начале процесса сбрасывают в отвал, а следующие порции направляют в оборот на шахтную плавку или на повторное обеднение свежим никелевым штейном.

Процесс обеднения в конвертерах позволяет извлекать из конвертерного шлака, содержащего 0,3–0,4 % Co и до 2,5 % Ni, до 80 % кобальта и 90 % никеля в штейн с 2,5 % Co и до 40 % Ni; частично получающийся при этом отвальный конвертерный шлак содержит в среднем 0,06–0,08 % Co и 0,10–0,15 % Ni. Извлечение этих металлов было бы еще выше, если бы вместо никелевого штейна от рудной плавки применяли для обеднения сульфидный металлизированный расплав, не содержащий кобальта и никеля.

Описанный способ многоступенчатого обогащения штейна путем заливки и слива отдельных порций шлака по сравнению с обработкой всего шлака в одну операцию позволяет получить в 1,6 раза более бедный по кобальту шлак и в 1,25 раза более богатый по кобальту штейн.

Технология дальнейшей концентрации кобальта, перешедшего в обогащенный штейн, прошла ряд этапов совершенствования. Первоначально обогащенный штейн продували с переводом кобальта во вторичный конвертерный шлак, что позволяло вернуть никель, залитый в виде рудного штейна на обеднение, на варку файнштейна. Вторичный конвертерный шлак в отдельном отапливаемом конвер-

тере обрабатывали бедным штейном для перевода кобальта и никеля в сульфидную форму. Бедный штейн получали плавкой корок и твердого конвертерного шлака в отдельной шахтной печи с большим расходом колчедана. Полученный продукт обогащали продувкой и направляли на автоклавное выщелачивание с последующей выдачей кобальта и сульфата никеля.

Затем схема была упрощена за счет плавки на бедный штейн никелевого агломерата, а твердый конвертерный шлак, который не успевали обеднять в конвертерах, направляли на рудную плавку, что снизило извлечение кобальта.

Очередное изменение произошло за счет прекращения продувки на вторичный шлак; при этом весь никель конвертерного шлака и обедняющего штейна переходит с кобальтом в атаклавную массу, поступает в кобальтовый цех и в виде раствора частично возвращается в никелевое производство на электролиз никеля, частично выдается в виде сульфата никеля.

На рис. 6.17 приведена современная схема обеднения конвертерных шлаков на "Южуралникеле". Рядовой конвертерный шлак направляется в отдельный отапливаемый конвертер № 2 на обеднение рудным штейном. Обеднение ведется как бы в две стадии.

Первые порции обедненного шлака идут в отвал, штейн при этом постепенно обогащается кобальтом; по достижении в нем 1,3 % Со сливающийся шлак передается на второе обеднение в конвертер № 3, который также вначале выдает отвальный конвертерный шлак. Процесс ведется до накопления в конвертере № 2 штейна с содержанием 2,5–3,5 % Со; 20–30 % Ni; 40–45 % Fe. Обогащенный штейн переливают в конвертер № 4. На этом заканчивается цикл обеднения и начинается новый цикл, в котором роль конвертеров обеднения меняется местами: в конвертере № 3 продолжается концентрирование кобальта, а шлак из него заливается в освободившийся конвертер № 2, что показано на рис. 6.17 штриховой линией.

Обогащенный штейн в конвертере № 4 продувают с малым расходом воздуха и загрузкой кварца при минимальной температуре 1100–1150 °C до достижения 6,5–7,5 % Fe. В нем же плавят холодные присадки и вторичное сырье.

Образующийся при продувке богатый вторичный конвертерный шлак переливают в конвертер № 5. После слива шлака в конвертер № 4 осторожно загружают подсущенный известняк и продувают в течение нескольких минут. Эта операция позволяет довести содержание железа до 3,5–4,5 % без снижения содержания кобальта и образует свернутый порошковый шлак, из-под которого сливают готовую атаклавную массу, содержащую 60–66 % Ni; 4–6 % Со; 3,5–4,5 % Fe.

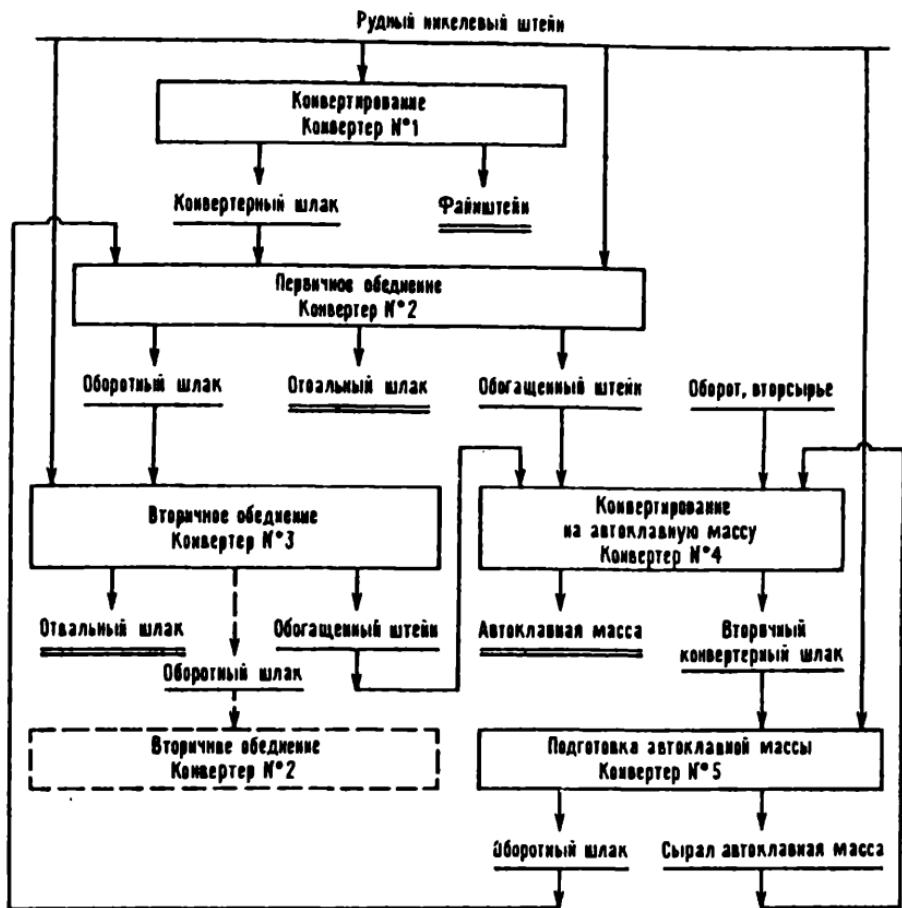


Рис. 6.17. Технологическая схема обеднения конвертерных шлаков на "Южуралнике"

Экстракция FeS из сырой автоклавной массы добавкой известняка, разработанная на "Южуралникле", может быть объяснена образованием оксисульфида.

Вторичный конвертерный шлак в конвертере № 5, содержащий до 3 % Со, обрабатывают рудным никелевым штейном, причем образуется сырая автоклавная масса, возвращаемая в конвертер № 4, и оборотный шлак, направляемый на первичное обеднение.

Распределение металлов на конвертерном переделе за 1990 г. приведено в табл. 6.15.

6.15. Распределение (%) кобальта и никеля по продуктам конвертирования и обеднения конвертерных шлаков на "Южуралникеле"

Продукт	Выход про- дуктов, усл.т	Никель		Кобальт	
		β	ϵ	β	ϵ
Файнштейн	8,7	77,0	60,36	0,33	6,1
Автоклавная масса	6,0	65,7	35,38	5,38	67,6
Шлак отвальный конвертерный	57,8	0,12	0,60	0,050	6,2
Шлак оборотный конвертерный	27,5	0,75	1,85	—	17,8
Потери	—	—	1,82	—	2,3
	—	—	100,0	—	100,0

Таким образом, сложная схема, принятая на "Южуралникеле", связанная с использованием одновременно четырех отапливаемых конвертеров для обеднения шлаков и переливами расплавов из конвертера в конвертер, позволила извлечь из штейна с 17 % Ni и 0,74 % Co в автоклавную массу 61 % кобальта и 35 % никеля (прямое извлечение), почти полностью отделив их от железа. Недостатком схемы в результате перечисленных упрощений является вывод большого количества никеля из прямого никелевого производства, выпускающего огневой никель.

Резервом повышения извлечения кобальта с применением этой схемы является уменьшение количества оборотного конвертерного шлака, направляемого на рудную шахтную плавку, которое доходит в настоящее время до одной трети от всех конвертерных шлаков.

На комбинате "Североникель" извлекают кобальт из конвертерных шлаков в электропечах, что будет рассмотрено позднее. Вместе с тем варочные шлаки, образующиеся в конце операции конвертирования, переливают в конвертер, находящийся на стадии набора и обедняют рудным штейном, сохраняя часть кобальта для следующей плавки.

Более широко процесс обеднения в конвертерах не получил применения, так как штейн РТП имеет малую металлизацию, отвальные конвертерные шлаки при обработке этим штейном не получаются, а конвертер быстро охлаждается.

И.Д. Резник, Г.П. Ермаков и А.С. Анджапаридзе [180] разработали технологию обеднения с одновременным разогревом конвертера. При обеднении богатых шлаков штейном РТП содержание кобальта в шлаке снижалось в среднем с 0,81 до 0,37 %, никеля — с 2,75 до 0,88 %; т.е. богатые шлаки становились рядовыми и при направлении на обеднение в электропечи вместе с остальными шлаками не повышали содержание кобальта в штейне ОЭП.

В обогащенный штейн переходило 62 % кобальта, а суммарное извлечение из залитых богатых шлаков и штейна рудной плавки составляло 54 % кобальта и 91 % никеля. Этот штейн с содержанием до 1,5 % Со заливали в конвертер на варку файнштейна, что уменьшало количество кобальта, направляемого на обеднение в электропечи. На основе проведенных наблюдений был предложен и испытан способ варки с обеднением и переливом, согласно которому два конвертера работают согласованно, со сдвигом во времени по стадиям конвертирования, поочередно принимают богатые шлаки на обеднение, переливают обогащенный штейн на варку в соседний конвертер, а затем начинают вести набор свежего штейна.

Разработанный способ, по оценке авторов, повышает извлечение кобальта по плавильному цеху на 2 %. Способ включен в технологическую инструкцию и периодически применяется при наличии свободного конвертера.

В ходе разработки способа была проверена эффективность промывки шлака рудным штейном перед сливом его из конвертера. Результаты наблюдений приведены в табл. 6.16.

6.16. Результаты промывки конвертерных шлаков "Североникеля" штейном в конвертере

Продукт	№ опыта				
	1	2	3	4	5
Залито ковшей:					
штейна из РТП	1	2	1	—	—
штейна из ОЭП	—	—	—	1	1
Содержание в штейне, %:					
Ni	9,6	9,3	9,6	11,1	10,2
Co	0,47	0,40	0,47	1,12	1,00
Fe	53	53	53	51	51
Fe°	3	3	3	8	8
Слито конвертерного шлака, ковшей					
	1	1	3	1	3
Содержание в шлаке до и после промывки, %					
Ni	0,58	0,78	0,77	0,81	2,39
Co	0,50	0,34	0,51	0,44	0,55
SiO ₂	18,6	18,0	21,6	22,0	20,6
S	3,6	3,9	—	—	—
	0,56	0,47	0,75	1,12	1,96
	0,39	0,43	0,75	1,96	0,80
	20,1	18,6	17,4	24,6	23,8
	3,6	4,0	—	—	—

Эксперимент заключался в следующем. При очередном сливе шлака из конвертера первый слитый ковш опробовали, затем в конвертер заливали штейн, кратковременно продували для перемешивания, 5 мин отстаивали и продолжали сливать шлак, опробуя его.

Как видно из табл. 6.16, после промывки штейном из РТП сливаляемый шлак содержал на 10–30 % меньше кобальта, чем шлак, слитый до промывки. При использовании штейна из обеднительных электропечей с повышенным содержанием кобальта обеднение не происходило, несмотря на более высокую металлизацию штейна. Значительное обеднение по никелю наблюдалось только при промывке богатых шлаков.

Если на "Североникеле" обеднение богатых конвертерных шлаков рудным штейном в конвертере проводится лишь периодически, то на "Уфалей никеле" этот процесс применяется регулярно с целью возврата никеля в основное производство. В табл. 6.17 приведены анализы продуктов одного цикла обеднения, включающего семь заливок и сливов обедняемого шлака, в табл. 6.18 — распределение металлов за полный цикл обеднения [155].

Как видно из табл. 6.17 и 6.18, по ходу обеднения содержание кобальта и никеля в штейне постепенно увеличивалось и после семи циклов достигло 4,05 % Со и 44,9 % Ni. Первый слив шлаков после обеднения содержал 0,07 % Со и 0,16 % Ni и был отвальным; в среднем за семь сливов шлак содержал 0,53 % Со и 0,55 % Ni. Условные константы были малы, что характеризует глубокое отделение кобальта и никеля от железа при использовании металлизированного рудного штейна. Слитый шлак направляли в электропечное отделение — в кобальтовую ветвь производства.

По балансу после семи сливов в слитый шлак перешло 34 % кобальта и 7,5 % никеля, поступивших на обеднение с богатым конвертерным шлаком и штейном. Остальные 66 % кобальта и 92,5 % никеля вернулись в никелевое производство. Приведенные показатели вполне корреспондируют с показателями, зафиксированными на "Североникеле".

Если отнести переход кобальта и никеля в слитый шлак только к массе металлов, поступивших с конвертерными шлаками, то со слитым шлаком отправлялось в кобальтовое производство всего 36 % кобальта и 13 % никеля.

Анализируя результаты операций обеднения богатых конвертерных шлаков рудным штейном в конвертерах на "Уфалей никеле", можно отметить следующее:

конвертерные шлаки последних сливов (от холостых продувок и рафинирования файнштейна) содержат 1,1–2,5 % Со и от 3,5 до 9 % Ni;

6.17. Состав продуктов (%) операции обеднения богатых конвертерных шлаков (температура 1100–1170 °С)

№ слива шлака	Залито в конвертер						Слито из конвертера						$K_{Ni/Fe}$	$K_{Co/Fe}$		
	Рудный штейн			Конвертерный шлак			Шлак после обеднения			Обогащенный штейн						
	ковшей	Ni	Co	ковшей	Ni	Co	ковшей	Ni	Co	ковшей	Ni	Co				
1	2	14,6	0,45	2	1,49	0,81	1,5	0,16	0,07	—	19,6	1,05	0,008	0,07		
2	1	13,9	0,56	3	2,33	1,32	3	0,83	0,41	—	23,8	1,09	0,031	0,19		
3	0,5	18,4	0,70	3	3,94	1,95	3	0,25	0,20	—	28,3	2,67	0,007	0,05		
4	—	—	—	2	3,41	1,39	2	0,29	0,37	5	32,5	3,41	0,006	0,08		
5	—	—	—	1,5	7,47	2,50	2	0,43	0,59	—	39,5	4,26	0,006	0,08		
6	—	—	—	2	7,77	2,07	2,5	0,74	1,18	—	46,2	4,91	0,006	0,12		
7	—	—	—	2	7,06	1,46	2	1,06	0,91	—	44,9	4,05	0,012	0,11		
Всего или в среднем	3,5	15,0	0,51	15,5	4,48	1,48	16	0,55	0,53	5	44,9	4,05	0,012	0,11		

6.18. Распределение (%) металлов при обеднении богатых конвертерных шлаков (залито 17,5 т рудного штейна, 85,3 т богатого шлака; слито 86,4 т обедненного шлака)

Продукт обеднения	Ni		Co	
	β	ε	β	ε
Обогащенный штейн	44,9	92,5	4,05	66
Обедненный штейн	0,55	7,5	0,53	34

в сливаемых шлаках после обеднения содержание кобальта снижается до 0,3—0,7 % Co, 0,4—0,6 % Ni. В сливаемые шлаки переходит 16—40 % кобальта и 3—8 % никеля;

в обогащенных штейнах после обеднения содержится 2,1—5,1 % Co, 28—45 % Ni, в них переходит 54—84 % кобальта и 92—97 % никеля, которые возвращаются на варку файнштейна.

Таким образом, процесс, полезный на "Североникеле", где кобальт извлекают через файнштейн, оказался вредным для "Уфалейникеля", где для извлечения кобальта надо отделить его от файнштейна.

Одним из главных недостатков способа обеднения богатых шлаков на "Уфалейникеле" является то, что значительная часть кобальта, сконцентрированная в обогащенном штейне с содержанием до 5 % Co, не используется для получения товарного кобальтового продукта, а возвращается в никелевое производство, усложняя рафинирование файнштейна от кобальта и создавая усиленную циркуляцию кобальта между конвертерами набора и варки файнштейна.

Другим недостатком способа является то, что часть кобальта, сконцентрированная в богатых конвертерных шлаках, а это примерно 35 % всего кобальта, перешедшего в конвертерные шлаки, не выводится в кобальтовое производство и циркулирует между конвертерами, а подчас направляется на рудную шахтную плавку, что в любом варианте приводит к большим потерям кобальта.

Вместе с тем следует отметить, что обедняющая способность бедных штейнов проявляется в неполной мере, если в них содержится много кислорода, т.е. растворенных оксидов железа.

Например, попытки использовать очень бедный штейн обеднительной электропечи (ОЭП) для обеднения конвертерных шлаков на УНК дали неудовлетворительные результаты. Этот штейн отличается малой металлизацией и содержанием до 10 % кислорода. При обеднении этим штейном сливаемые шлаки содержали 0,20 % Co и более [174].

Для повышения металлизации штейна был увеличен расход коксика на ОЭП и дальнейшие опыты вели со штейном, содержащим 32 % Fe⁰ (металлизация $\mu = 50\%$). В табл. 6.19 приведены результаты одной из плавок [174]. В этой плавке отношение массы залитого шлака к массе штейна было равно 1,5:1. В результате обеднения убыль массы штейна составила 20 %. Содержание Fe⁰ в штейне снизилось с 32,3 до 8,3 %. Содержание никеля в шлаке снизилось с 0,46 до 0,14 %, кобальта — с 0,17 всего до 0,14 %. Условные константы равновесия были велики вследствие малой металлизации конечного штейна.

**6.19. Результаты обеднения конвертерного шлака
металлизированным бедным штейном ОЭП**

Продукт	Масса, т	Содержание, %						Константы равновесия			
		Ni	Co	Fe	S	В т.ч. Fe ⁰	SiO ₂	K _{Ni/Fe}	K _{Ni/Fe⁰}	K _{Co/Fe}	K _{Co/Fe⁰}
Залито:											
штейн	6	1,30	0,72	69,1	23,4	32,3	—	—	—	—	—
шлак	4,5	0,42	0,16	42,6	1,8	—	27,2	—	—	—	—
	4,5	0,50	0,18	55,2	3,8	—	22,6	—	—	—	—
Усреднен- ный шлак	—	0,46	0,17	53,9	2,8	—	24,9	—	—	—	—
Слито:											
штейн	4,8	3,54	1,10	63,5	21,7	8,3	—	—	—	—	—
шлак	4,5	0,11	0,12	54,2	4,8	—	23,5	—	—	—	—
	3,0	0,16	0,17	56,3	6,8	—	19,4	—	—	—	—
Усреднен- ный шлак	—	0,14	0,14	55,2	5,8	—	21,5	0,051	0,007	0,17	0,02

Анализ опытов обеднения очень бедным штейном показал следующее:

расплавы после перемешивания в конвертере разделялись плохо; степень металлизации штейна резко снижалась;

выход штейна после обеднения сокращался на 14—30 % вследствие перехода части FeS в шлак, соответственно снижалось содержание SiO_2 в шлаке;

минимальное содержание никеля в сливаемых шлаках составило в среднем 0,13, кобальта — 0,12 %, несмотря на металлизацию исходного бедного штейна выше 30 % Fe^0 , заливку не более двух ковшей шлака на ковш штейна и содержание кобальта в конечном штейне не более 1,5 %.

Попытки использовать очень бедный штейн ОЭП для обеднения богатых шлаков также дали неудовлетворительные результаты. При опытах исходные шлаки содержали в среднем 3,7 % Ni и 1,2 % Co, обедненные — 0,7 % Ni и 0,39 % Co; полученный кобальтовый штейн содержал 10,5 % Ni и 1,7 % Co. При этом выход штейна составлял всего 58 % от исходного бедного штейна ОЭП.

Убыль массы штейна, пропорциональная количеству обедненного шлака, объясняется высокой растворимостью сульфида железа в шлаке при использовании бедного и малометаллизированного штейна ОЭП. Рис. 6.18, составленный по данным всех проведенных плавок, показал увеличение содержания серы в шлаке и снижение содержания диоксида кремния при использовании бедных штейнов. Минералогический анализ также подтвердил присутствие в шлаке большого количества FeS при обеднении бедным штейном.

Приведенные данные об обеднении конвертерных шлаков перемешиванием с неравновесным штейном на ряде заводов показывают, что процесс позволяет быстро и автогенно перемещать кобальт из оксидной в сульфидную фазу, отделяя его при этом от значительной

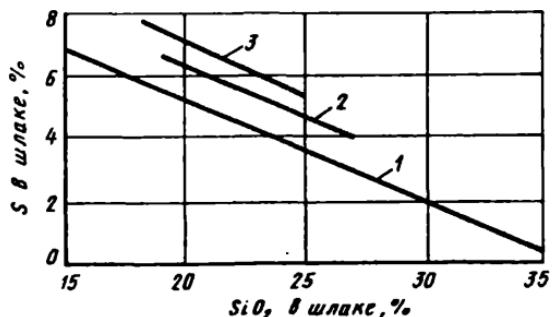


Рис. 6.18. Влияние содержания SiO на содержание S в шлаках:

1 — конвертерный шлак; 2 — шлак после обеднения рудным штейном; 3 — шлак после обеднения штейном на ОЭП

доли железа. Процесс отличается гибкостью и может применяться для различного назначения, где допустима периодичность операций. Наиболее эффективно применение штейна с высокой степенью металлизации, большим содержанием железа и по возможности малым содержанием кобальта.

Быстрота процесса обеднения в конвертере подтверждает незначительную роль длительного отстаивания шлака от штейна с целью снижения механических потерь кобальта и никеля.

По сообщению [9] на заводе в Харьявалте (Финляндия, "Оуто-кумпу"), при плавке медного концентрата получался так называемый черный шлак, содержащий 0,2–0,3 % Co, 0,6 % Cu, 30–33 % SiO_2 , 2 % S, 3 % ZnO. Периодически (в зависимости от цены на сталь) из этого шлака извлекали железо, медь и кобальт. Для этой цели черный шлак при температуре 1200 °C сливали в миксер и перемешивали с белым шлаком, имеющим температуру 1400 °C. Белый шлак представляет собой силикат кальция с соотношением $\text{CaO}:\text{SiO}_2 = 1,7:1$ и высоким содержанием карбида кальция. Карбид энергично восстанавливает шлак и переводит медь и кобальт в бедный медно-кобальтовый штейн. Извлечение кобальта в штейн составляло 60 %, меди 80 %. Получающийся при этом шлак с 25 % Fe заливали в электропечь мощностью 15 000 кВ·А, добавляли коксик и известь и восстанавливали железо. Расход электроэнергии 2000 кВт·ч/т железа. Получающийся при этом белый шлак частично возвращали на обеднение черного шлака, частично направляли в отвал или применяли для известкования почв. Выплавленное железо содержит 0,5–1 % С и менее 1 % S, его рафинируют на сталь в другой электропечи.

Возможность обеднения конвертерных шлаков медным штейном подтверждена лабораторными плавками В.Я. Зайцева, А.И. Дабаева и др. [175].

Обеднять шлаки можно также методами, применяемыми при фьюминговании. В.В. Костелов, Б.Ф. Вернер и Л.П. Иванченко [176] осуществили в укрупненно-лабораторном масштабе продувку шлаков от электроплавки медно-цинковых концентратов и от конвертирования полученных штейнов. Процесс вели при 1225–1275 °C, в расплав вдували угольную пыль с коэффициентом избытка воздуха 0,7–0,9 и добавляли 5–10 % пирита. Восстановительная продувка длилась 60–90 мин, восстановительно-сульфидирующую 30 мин. В результате содержание кобальта в шлаке снизилось с 0,12 до 0,03 %, меди с 1,5–3 до 0,12–0,30 %; извлечение кобальта в штейн, содержащий 0,4–0,9 % Co и 11–18 % Cu, доходило до 80 %, меди до 95 %. Полученный штейн продували до черновой меди, переводя кобальт во вторичный конвертерный шлак.

Л.М. Мушкатин, Л.Ш. Цемехман и др. [202] провели полупромышленные испытания по обеднению богатых конвертерных шлаков ферроникелем, насыщенным углеродом, в вертикальном отапливающем конвертере Ново-Тульского металлургического завода.

В качестве исходного был взят варочный конвертерный шлак "Североникеля", содержащий 5,2 % Ni, 1,2 % Co, 3,9 % Cu, 28 % SiO₂, 48 % Fe, 1,6 % S и чугун с 4,25 % С. Шлак и чугун были предварительно расплавлены и залиты в конвертер, снабженный газокислородной горелкой. В отдельных плавках соотношение чугун: шлак видоизменялось от 10:1 до 4:1. При 1400 °C наблюдалось сильное перемешивание расплава, при меньшем расходе чугуна начиналось вспенивание.

За 25 мин содержание никеля снижалось до 0,03 %, кобальта до 0,01 %, меди до 0,1–0,3 % (см. рис. 6.8). Однако полученный сплав содержал всего 1 % Ni, 0,2 % Co, 0,3 % Cu.

Наблюдался переход серы из шлака в чугун: содержание в шлаке снижалось до 0,6 % S, в чугуне повышалось с 0,04 до 0,4–0,7 %. Содержание углерода в чугуне снижалось до 3,7 %.

Результаты плавок были явно неудовлетворительные.

6.3.2. Обеднение расплавленных шлаков в электропечах

Для удобства изложения, но отнюдь не из соображений приоритета технологии или тем более доли производимого в России кобальта начнем рассмотрение процессов обеднения шлаков в электропечах (в ОЭП) с "Уфалейникеля".

На "Уфалейникеле" обеднение рядовых конвертерных шлаков ведут на ОЭП в две стадии, загружая на каждой стадии колчедан и восстановитель.

Электропечи имеют диаметр 6,5–7,0 м, подины и стенки на уровне штейна сложены из угольных блоков, на уровне шлака — графитированными блоками. Мощность трансформаторов 3,25–2,5 МВ·А; удельная мощность на двух ОЭП — 100, на третьей — 65 кВ·А/м².

По действующей схеме рядовой конвертерный шлак, содержащий не более 1 % Ni, заливают в ОЭП-1. За период наблюдений шлак содержал 0,76 % Ni, 0,35 % Co [155]. Расход колчедана составлял 11 %, коксики — 2,6 %, электроэнергии — 233 кВт·ч/т шлака. Производительность по шлаку — 8,1 т/(м²· сут) рабочего времени, 6,9 т(м²· сут) календарного времени. Длительность цикла обеднения 6 ч, но режим обеднения часто не соблюдался — заливка свежего и выпуск обедненного шлака шли иногда одновременно.

6.20. Состав продуктов и распределение металлов на первой стадии обеднения на ОЭП-1, %

Продукт обеднения	Выход, усл.т	Ni		Co		Fe		S		SiO ₂
		β	ε	β	ε	β	ε	β	ε	β
Оборотный штейн	6,5	10,5	81,3	1,75	33	58,1	6,5	25,8	19,3	—
Оборотный шлак	100,0	0,16	18,7	0,22	67	54,3	93,5	3,7	42,8	26,3

В табл. 6.20 приведены результаты анализов и распределение металлов на первой стадии обеднения [155].

По балансу был избыток никеля — около 20 %, что обычно объясняется проскоком части штейна, не попадающего в пробу на ломок при заливке шлака в электропечь; остальные металлы сбалансиированы удовлетворительно. Десульфуризация — 38 %. В штейн перешло 81 % никеля и 33 % кобальта. Выходивший из печи оборотный штейн частично возвращали в никелевое производство, частично направляли в конвертер-миксер для получения товарного кобальтового штейна; шлак шел на вторую стадию обеднения в ОЭП-2 и ОЭП-3.

В табл. 6.21 приведен баланс электропечного отделения, включающий обе ступени обеднения и кратковременную обработку штейна второй ступени в отапливаемом конвертере-миксере для расплавления вторичного сырья (доля которого невелика) и для усреднения кобальтового штейна.

Расход колчедана суммарно на две стадии обеднения 18,9 %, коксики и восстановителя — 4 %, электроэнергии — 410 кВт·ч/т шлака. Удельная производительность 2,7 т/(м²·сут) календарного времени.

Как видно из табл. 6.21, в товарный кобальтовый штейн извлекалось 75 % кобальта. Была решена и другая задача — минимальный переход никеля в штейн: соотношение в нем никеля к кобальту

6.21. Состав продуктов и распределение металлов в электропечном отделении "Уфалейникеля", %

Продукт	Выход, усл.т	Ni		Co		Fe	
		β	ε	β	ε	β	ε
Кобальтовый штейн	15,2	4,95	92,9	1,41	75,0	60	15
Отвальный шлак	100,0	0,058	6,1	0,078	23,2	55	85
Потери	—	—	1,0	—	1,8	—	—

$4,95:1,41 = 3,5:1$. Однако при этом никель штейна замещен железом: в штейне 60 % Fe, а отношение железа к кобальту 42,6:1 — очень велико.

По анализам методом ЯГРС Л.А. Алексеевым установлено, что кобальтовый штейн содержит 12 % кислорода в форме оксидов железа и 5 % Fe⁰.

Схема обеднения на "Уфалейникеле" имеет много недостатков: содержание кобальта в штейне всего в 2—3 раза выше, чем в исходном конвертерном шлаке, а ради этой, не очень эффективной концентрации кобальта, 25 % его потеряно со шлаками; большое содержание железа обуславливает низкое извлечение кобальта на последующих переделах; расход электроэнергии велик, а производительность маломощных электропечей низка.

Между тем авторами [174] были проверены давнишние данные Л.И. Пименова и А.Д. Зязева [191] и показана возможность получения в одну ступень обеднения отвального шлака с 0,082 % Ni и 0,086 % Co из шлака с 1,17 % Ni и 0,38 % Co при расходе 24 % колчедана, 4,2 % коксики, 382 кВт·ч/т электроэнергии и удельной производительности 8,3 т/(м²·сут) рабочего времени за счет увеличения длительности выдержки шлака в печи до 3 ч после окончания заливки.

Достижение таких показателей позволит вести первичное обеднение на двух ОЭП и увеличит пропускную способность электропечного отделения.

Некоторое повышение производительности печей обеднения возможно при обеднении шлаков с повышенным содержанием диоксида кремния. Представляет большой интерес возможность интенсификации обеднения за счет более высокой скорости восстановления оксидов железа в кальциевистых шлаках, но получение кальциевистых конвертерных шлаков представляет трудную и еще не решенную проблему.

Полная технологическая схема извлечения кобальта на "Уфалейникеле" будет приведена ниже, здесь лишь отметим, что из-за недостаточной производительности ОЭП до 35 % конвертерных шлаков направляется на рудную шахтную плавку. Обеднение в конвертерах по примеру "Южуралника" не получило широкого применения из-за нехватки жидкого штейна, так как значительную часть штейна получают от РНЗ в твердом виде.

Отдельная шахтная плавка твердых конвертерных шлаков применяется лишь периодически. Еще одним фактором, снижающим извлечение кобальта в плавильном цехе, является недопущение богатых конвертерных шлаков на ОЭП и обеднение их рудным штейном в конвертере никелевого производства, описанное ранее.

На комбинате "Североникель" в 1957—1960 гг. было освоено обеднение жидких конвертерных шлаков. В связи с отсутствием

металлизированной фазы в штейнах, выплавленных из сульфидных руд, было принято решение внедрить процесс обеднения в электропечах. Работа выполнена комбинатом совместно с институтом "Гипроникель" под руководством В.Г. Бровкина, В.Я. Познякова, Г.П. Лешке и М.И. Захарова [149, 177–179]. Процесс осуществляли в трехфазных круглых дуговых электропечах с площадью пода 28,5 м². Электроды самоспекающиеся диаметром 900 мм. Обеднение вели в две ступени. В первую электропечь периодически заливали конвертерный шлак, штейн рудной электроплавки и добавляли коксик. Шлак выпускали перед заливкой следующей порции шлака. Выпускаемый шлак заливали во вторую электропечь, где его подвергали аналогичной обработке, и затем направляли в отвал. Бедный штейн шел в оборот на первичное обеднение. Процесс первичного обеднения вели непрерывно, вторичного — в периодическом режиме с выдержкой шлака в печи в течение 3 ч [182]. Плавку вели при напряжении 80–105 В. Глубина ванны расплава перед выпуском шлака 1,3–1,7 м, в том числе высота слоя штейна 0,2–0,4 м, электроды опущены в шлак на 0,4–0,5 м. Показатели балансовых плавок приведены в табл. 6.22 и 6.23.

6.22. Показатели обеднения конвертерных шлаков в электропечах на комбинате "Североникель" в 1956 г. [149]

Показатель	Обеднение		Суммарный показатель
	первичное	вторичное	
Производительность по шлаку, т/(м ² · сут)	18,5	8,1	5,6
Длительность пребывания в печи, ч	4,5	10,0	14,5
Расход электроэнергии к шлаку, кВт·ч/т	125	246	371
Расход к шлаку, %:			
штейна	16	26	40
коксика	2,0	3,4	5,4
Температура шлака, °С	1270	1325	—
Извлечение из шлака в штейн, %:			
кобальта	52,3	76,0	87
никеля	83,8	80,4	95
меди	72,7	66,3	91
Условная константа равновесия:			
$K_{Ni/Fe}$	0,025	0,011	—
$K_{Co/Fe}$	0,16	0,10	—

6.23. Состав продуктов обеднения шлаков в электропечи

Продукт	Относительное количество	Содержание, %				
		Co	Ni	Cu	S	Fe
Залито:						
шлак конвертерный	100	0,32	1,68	1,11	3,1	46,9
штейн электропечной	16	0,39	7,1	4,4	27,7	56,0
Получено:						
шлак обедненный	93	0,16	0,27	0,34	2,3	46,7
штейн обогащенный	21	1,08	12,0	7,1	24,1	51,8

Исследования процесса показали, что глубокое обеднение шлаков можно осуществлять в электропечи и в одну ступень. Главные факторы, влияющие на извлечение кобальта, — длительность пребывания шлака в печи и температура процесса.

Повышение извлечения при большей длительности пребывания шлака в печи связано с восстановлением окислов железа, которое при температуре расплава ниже 1300 °С протекает крайне медленно. Повышение температуры ускоряет процесс восстановления и приводит к получению металлизированных штейнов и более бедных шлаков. Однако перегрев шлака выше 1325 °С в данном случае лимитируется быстрым разъеданием футеровки железистым шлаком, требуется повышенный расход электроэнергии, и он не оправдывает себя с точки зрения распределения кобальта, так как с повышением температуры константы равновесия сдвигаются в неблагоприятную сторону.

Одностадийное обеднение медно-никелевых конвертерных шлаков первым применил никелевый завод НГМК, за ним — "Печенганикель". Оба завода в качестве сульфидизатора применили вместо штейна РТП богатую железом норильскую руду. На всех северных медно-никелевых предприятиях кобальтовый штейн из ОЭП возвращают в конвертер с целью концентрации кобальта в файнштейне.

В табл. 6.24 приведены сравнительные данные по обеднению на ОЭП в начале 80-х годов [181].

6.24. Показатели обеднения конвертерных шлаков по ОЭП

Показатель	"Печенга-никель"	"Североникель"		Никелевый завод НГМК
		1-я ступень	2-я ступень	
Содержание в конвертерном шлаке, %:				
Ni	1,9	0,9	0,33	1,8
Cu	1,3	0,8	0,5	1,5
Co	0,25	0,43	0,3	0,44

Показатель	"Печенга-никель"	"Североникель"		Никелевый завод НГМК
		1-я ступень	2-я ступень	
SiO ₂	20,1	25,0	27,0	18,3
Fe ₃ O ₄	22,0	15,0	7,0	—
Расход к шлаку, %:				
руды	26	—	—	28,0
штейна РТП	—	23,0	26,0	—
восстановителя	5	2,0	3,0	5,0
Удельная производительность по шлаку, т/(м ² · сут)	5	17,7	14,2	8,1
Удельный расход электроэнергии к шлаку, кВт· ч/т	350	170	180	390
Выход штейна от конвертерного шлака, %	30	23,0	26,0	26,1
Извлечение кобальта в штейн из шихты, %	78,4	28,0*	65,0*	67,9
Содержание в штейне, %:				
Ni	10,7	11,2	7,6	10,4
Cu	7,6	9,2	6,3	7,4
Co	0,81	1,35	1,15	1,15
Fe	51,5	49,0	57,0	54,0
Fe ⁰	13,5	7,0	13,0	16,2
Содержание в отвальном шлаке, %:				
Ni	0,083	0,33	0,08	0,066
Cu	0,222	0,50	0,30	0,219
Co	0,063	0,31	0,11	0,093
Fe	40,2	48,0	46,0	41,8
SiO ₂	30,6	27,0	31,0	32,3
Fe ₃ O ₄	2,0	7,0	3,0	2,0
Условная константа равновесия:				
K _{Ni/Fe}	0,010	0,030	0,019	0,08
K _{Ni/Fe⁰}	0,003	0,004	0,003	0,002
K _{Co/Fe}	0,10	0,23	0,12	0,10
K _{Co/Fe⁰}	0,03	0,03	0,03	0,03
Отношение Fe:Co в штейне, кг/т	64	36	50	47
Отношение Co:Fe в шлаке, кг/т	1,5	6,4	2,3	2,2

* Из шлака.

Равенство условных констант равновесия кобальта и никеля с металлическим железом штейна ($K_{\text{Co}/\text{Fe}^0}$ и $K_{\text{Ni}/\text{Fe}^0}$) свидетельствует о приближении к равновесию в печах на всех трех заводах, однако содержание кобальта в отвальных шлаках различно: самые бедные шлаки получали на "Печенганикеле" (0,06 % Co), самые богатые — на "Североникеле" (0,11 % Co) при двухступенчатом обеднении; после перехода в 1982 г. на одноступенчатое обеднение шлаки стали еще богаче.

При этом на ОЭП "Североникеля" получали наиболее богатый штейн с содержанием 1,35—1,15 Co, тогда как на "Печенганикеле" — наиболее бедный (с 0,81 % Co), соответственно в штейне "Североникеля" на единицу кобальта приходилось 36—50 единиц железа, а в штейне "Печенганикеля" — 64 единицы, т.е. отделение кобальта от железа конвертерных шлаков на "Североникеле" и на НГМК шло полнее, чем на "Печенганикеле". Поэтому об эффективности обеднения можно судить лишь по показателям извлечения по плавильному цеху в целом.

На комбинате "Печенганикель" установлены ОЭП площадью 80 м² с мощностью трансформаторов 20 МВ·А, удельная мощность 250 кВ·А/м². Используемая активная мощность 8,5 МВт.

По сообщениям В.К. Пиотровского, М.Р. Русакова, А.Г. Рябко, Н.И. Граня и др. [124, 180], особое внимание было уделено энергетическому обеспечению процесса обеднения. Электрический режим был подобран таким образом, что электроды заглублены всего на 0,15—0,20 долей диаметра электродов, а напряжение на низкой стороне поднято до 300 В. Такой режим потребовал, чтобы содержание диоксида кремния в шлаке составляло 32—34 %. Этим достигается концентрированное выделение теплоты в поверхностном слое шлака, интенсифицирующее процесс восстановления при ограниченном перегреве основной массы шлака, температура которого на выпуске равна 1230—1260 °С.

На комбинате осуществлено предварительное смешивание кварцевого песка с угольным штыбом, что, по мнению автора, ускоряет обеднение благодаря частичному образованию ферросилиция.

Фактический расход электроэнергии составлял 510 кВт·ч/т шлака; однако если вычесть расход энергии на плавление руды из расчета 550 кВт·ч/т руды, то на обеднение расходовалось 350—370 кВт·ч/т шлака.

Наиболее низкое содержание кобальта в штейне и шлаке "Печенганикеля" связано с меньшим содержанием кобальта в рудном сырье и соответственно в конвертерном шлаке (см. табл. 6.24). Извлечение в штейн составляло 96 % никеля, 89 меди, 66 — 74 % кобальта.

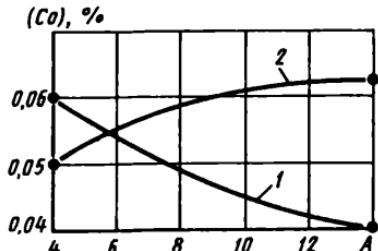


Рис. 6.19. Влияние распределения заливаемых конвертерных шлаков между РТП (1) и ОЭП (2) на содержание кобальта в отвальных шлаках на "Печенганике". А — количество конвертерного шлака, залитого в ОЭП, ковши

Большое значение имеет правильное распределение конвертерного шлака между ОЭП и РТП. На "Печенганике" в РТП заливают до 50 % получаемых конвертерных шлаков. Возврат части конвертерных шлаков на рудную плавку объясняют тремя причинами:

необходимостью получения более легкоплавких шлаков, т.е. использованием конвертерных шлаков в качестве флюса;

недостаточной мощностью печей обеднения;

более низким содержанием кобальта в отвальных шлаках РТП, чем в шлаках ОЭП.

Как видно из рис. 6.19, по данным "Печенганика", чем больше заливают конвертерного шлака в РТП, тем отвальный шлак РТП становится богаче по кобальту, но одновременно отвальный шлак ОЭП становится беднее и при определенном распределении конвертерного шлака между РТП и ОЭП достигаются минимальные суммарные потери со шлаками. Существует мнение, что оптимальное распределение конвертерного шлака между РТП и ОЭП должно определяться достижением одинакового отношения Co:Fe в отвальных шлаках.

Однако эта рекомендация не кажется бесспорной. На "Печенганике" при одинаковом отношении в отвальных шлаках ОЭП и РТП Co:Fe = 1,5 кг/т (содержание в шлаке РТП 0,042 % Co, 25,4 % Fe); в штейне ОЭП на единицу кобальта приходится почти в 3 раза меньше железа, чем в штейне РТП (содержание в штейне РТП 0,33 % Co; 51,4 % Fe); соответственно извлечение кобальта при конвертировании из штейна ОЭП выше, чем из штейна РТП. Этот вопрос требует дополнительного экспериментального исследования и анализа.

Отметим также попытки осуществления непрерывного процесса обеднения, которые привели к рекомендации частично совмещать заливку шлака с его выпуском, а также использования в качестве сульфидизатора высокомедистой руды, отличающейся меньшим содержанием кобальта. Испытания этой руды, однако, не дали четких результатов.

На никелевом заводе НГМК была внедрена практика конвертирования никелевого штейна с относительно небольшим расходом песчаника и получением первых двух сливов конвертерных шлаков с

низким содержанием диоксида кремния (до 18 %), лишь с третьего слива содержание повышали до 22 % SiO_2 . Это увеличивало производительность конвертеров, повысило содержания кобальта в конвертерных шлаках.

Корректирование состава отвального шлака ОЭП до 34 % SiO_2 проводили за счет добавки песчаника в ОЭП, имеющие некоторый запас мощности. Именно поэтому на ОЭП никелевого завода и было впервые освоено использование руды в качестве сульфидизатора.

На основе статистической обработки практики обеднения на никелевом заводе В.Ф. Борбат и В.И. Волков [158] дали следующие рекомендации: в штейнах ОЭП поддерживать содержание металлического железа в пределах 16–20 % Fe^0 , в шлаках иметь не менее 32 % SiO_2 . Температуру выпускаемого шлака поднимать до 1300–1350 °С. Выдерживать условную продолжительность пребывания шлака в печи (отношение массы шлака в печи к часовому выпуску шлака) равной 10–12 ч. Выпускать отвальный шлак не раньше, как после 50-минутной выдержки после заливки конвертерного шлака.

На комбинате "Североникель" переход с местной руды на более железистую норильскую привел к выплавке на РТП более бедных штейнов и, по данным Г.П. Ермакова, В.М. Худякова, М.С. Четверткова [180], выход конвертерных шлаков удвоился. Как видно из табл. 6.25, нагрузка на ОЭП резко увеличилась, количество конвертерных шлаков, заливаемых в РТП, возросло. Двухстадийное обеднение было заменено одностадийным, потери со шлаками возросли вдвое, а содержание кобальта в шлаках ОЭП поднялось в 1981–82 гг. до 0,160–0,144 %.

6.25. Извлечение кобальта в файнштейн в плавильном цехе "Североникеля" в 1972–1984 гг.

Показатель	Год					
	1972	1976	1981	1982	1983	1984
Потери кобальта с отвальным шлаками, %	15,74	32,25	34,85	31,36	24,24	22,53
Извлечение кобальта в файнштейн, %	81,58	68,95	58,57	59,94	54,56	65,03
Переработано рудного сырья, %	100	111,7	103,3	108,2	105,3	98,1
В том числе норильской руды, %	100	286,0	248,8	278,0	262,2	239,6
Переработано штейна в конвертерах, %	100	191,1	189,0	198,2	199,6	180,0
Переработано конвертерных шлаков:						

Показатель	Год					
	1972	1976	1981	1982	1983	1984
в электропечах обеднения, %	100	180,6	135,3	147,2	155,9	137,4
в электропечах рудной плавки, %	100	417,1	387,8	356,1	292,6	261,0
Содержание кобальта в отвальных шлаках, %:						
рудной плавки	0,028	0,044	0,035	0,033	0,027	0,031
электропечей обеднения	0,059	0,131	0,160	0,144	0,115	0,117

Для разработки мероприятий по налаживанию режима обеднения и повышения извлечения кобальта были привлечены институты "Гинцветмет" и "Гипроникель". Наблюдения и исследования, проведенные под руководством Р.И. Шабалиной на круглых ОЭП в 1982—83 гг. [100, 124, 180], подтвердили зависимость содержания кобальта в отвальных шлаках от содержания диоксида кремния и расхода заливаемого штейна РТП (рис. 6.20), от длительности обеднения (рис. 6.21), удельного расхода электроэнергии (рис. 6.22).

Было установлено, что потери кобальта со шлаками ОЭП существенно возрастают, если заливка штейна РТП производится незадолго до выпуска отвального шлака из печи (рис. 6.23).

Изучение проб шлаков, отобранных во время опытных плавок, показало, что весь кобальт в шлаке находится в растворенной форме и переходит в штейн преимущественно путем восстановления до металла, причем магнетит шлака восстанавливается за первые 5—10 мин после заливки конвертерного шлака.

При заливке свежего конвертерного шлака в ванне печи повышалось содержание виостита и сульфида железа. Под микроскопом наблюдали наличие зерен FeO и эвтектики $\text{FeO}-\text{FeS}$.

Заливка штейна РТП через 1,5—2 ч после заливки конвертерного шлака повышала растворимость в шлаках металлов и серы, снижала растворимость SiO_2 ; содержание кобальта в шлаке возрастало на 0,02 %, никеля — на 0,08 %.

На основе опыта работы комбинатов и проведенных исследований были даны следующие рекомендации.

1. Отвальные шлаки должны содержать не менее 32 % SiO_2 . Чем меньше кремнезема содержит заливаемый конвертерный шлак, тем больше кварцевого флюса следует загружать в ОЭП.

2. Извлекающая фаза — штейн ОЭП должен содержать по возможности больше железа общего и растворенного металлического, т.е. быть бедным по никелю и кобальту и металлизированным.

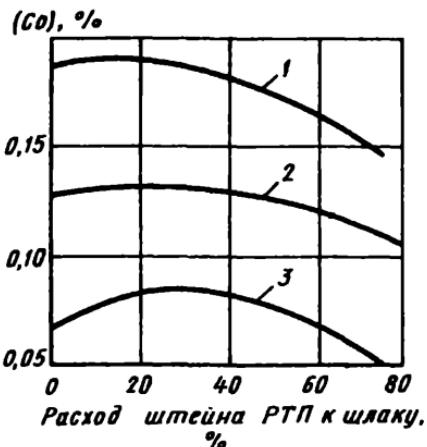


Рис. 6.20. Зависимость содержания кобальта в шлаке ОЭП от расхода залитого штейна РТП и кремнезема в шлаке:

1 — 22 % SiO_2 ; 2 — 22–24 % SiO_2 ; 3 — 28 % SiO_2

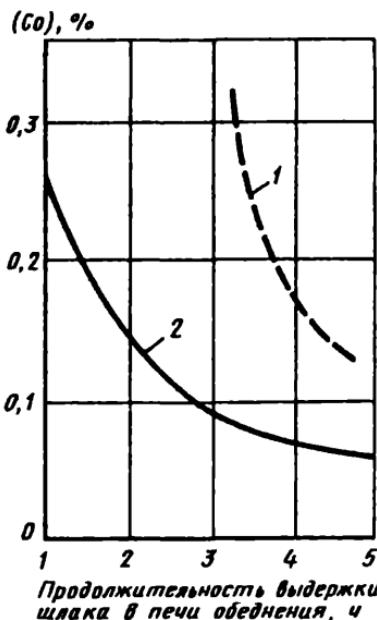


Рис. 6.21. Зависимость содержания кобальта в шлаке от продолжительности выдержки шлака в печи обеднения:

1 — шлак выпущен с выдержкой в печи менее 30 мин после заливки штейна; 2 — выдержка шлака в печи более 30 мин

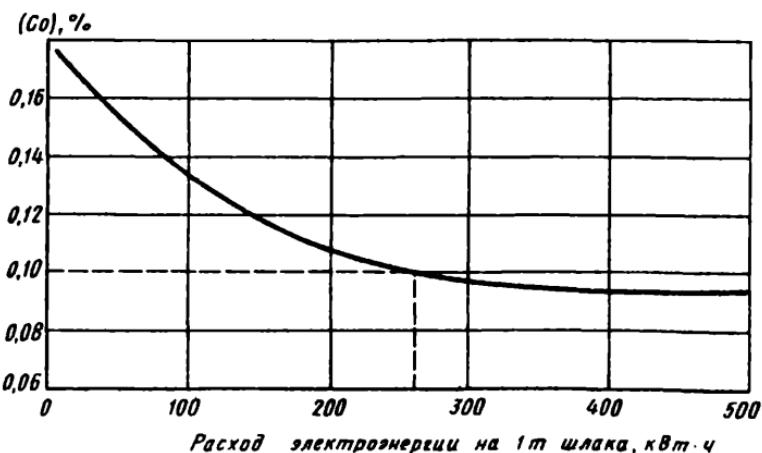


Рис. 6.22. Зависимость содержания кобальта в шлаке ОЭП от удельного расхода электроэнергии

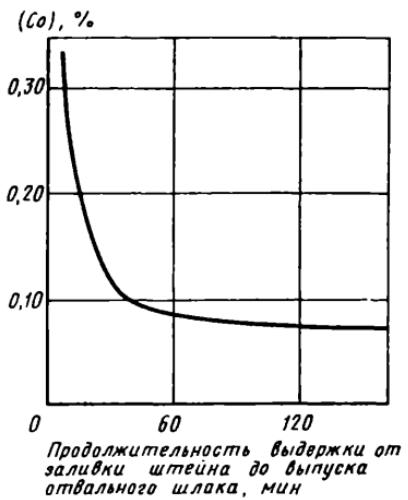


Рис. 6.23. Зависимость содержания кобальта в шлаке от продолжительности выдержки после заливки штейна до выпуска отвального шлака

Для обеспечения степени металлизации не ниже 15 % в ОЭП следует загружать восстановитель — уголь или коксик; вводить восстановитель удобно в смеси с кварцем.

Именно для частичного восстановления оксидов железа конвертерного шлака требуется строгое соблюдение графика заливки шлака, загрузки и выпуска продуктов, обеспечивающего выдержку шлака в печи в контакте с восстановителем в течение не менее 3 ч.

Чем большее используемая мощность, тем полнее может идти металлизация штейна и тем больше печь сможет принять кварца. Отвальные конвертерные шлаки "Североникеля" богаче, чем на других комбинатах, еще и потому, что ОЭП имеют недостаточную мощность трансформаторов и нуждаются в реконструкции.

Проверка рекомендаций на промышленной ОЭП, проведенная Гинцветметом и ЦЗЛ комбината, подтвердила эффективность рекомендаций: при выдержке шлака в печи в течение 3 ч, мощности 5—6 МВт, заливке штейна не менее чем за 1 ч до выпуска шлака содержания кобальта в отвальном шлаке снизилось с 0,113 до 0,98 %. Режим был введен в технологическую инструкцию.

Под руководством Г.П. Ермакова были проведены крупные мероприятия по стабилизации работы плавильного цеха; в 1984 г. одна круглая ОЭП была заменена прямоугольной с увеличенной площадью до 58 м². Однако при этом остался старый трансформатор мощностью 10,5 МВ·А. Для повышения рабочей мощности повысили напряжение на низкой стороне путем переключения обмоток с "треугольника" на "звезду".

Работа на повышенном напряжении при содержании в шлаках 24—26 % SiO₂ привела к образованию настылей на подине вследствие малой глубины погружения электродов. Для работы на режиме "звезда" пришлось существенно увеличить расход кварцита и поднять содержание SiO₂ в шлаке до 32 %.

Упорядочение работы цеха привело к 1984 г. к снижению содержания кобальта в шлаках ОЭП до 0,117 %. В последующие годы еще одна ОЭП была реконструирована с доведением площади до 58 м².

Пуск и освоение автогенного комплекса со своей ОЭП снизил нагрузку на обеднительные печи, но на первых порах, привел к дополнительным трудностям. Конвертеры, получив более богатые штейны, пошли холоднее и выдавали конвертерные шлаки с пониженным содержанием SiO_2 , что потребовало загрузки в ОЭП увеличенного количества кварцита.

Замена части норильской руды на другие виды сырья на РТП повысила содержание кобальта в штейне и снизила его обеднительную способность. Это привело к замене штейна на норильскую руду в качестве сульфидизатора [183].

На расплавление руды и кварцита требовался дополнительный расход электроэнергии. Стал вопрос о замене трансформаторов ОЭП на более мощные с широким интервалом напряжений. Тем более что малокремнистые шлаки обладают повышенной электропроводностью, что при имеющихся трансформаторах затрудняет съем требуемой мощности.

Переходный период освоения автогенной плавки, нарушивший технологию всех переделов, привел снова к повышению содержания кобальта в отвальных шлаках ОЭП в 1986 г. до 0,114 %, а среднее содержание во всех отвальных шлаках выросло с 0,068 до 0,084 %, потери кобальта со всеми отвальными шлаками плавильного цеха достигли 36,5 % [184].

Для улучшения показателей обеднения была снижена производительность ОЭП по шлаку до 4–5 т/(м²· сут); причем скорость восстановления, по расчету, составила 220 кг/(м²· сут) металлического железа. Содержание Fe^0 в штейне поднялось до 10,7 %. Расход руды был доведен до 30 % к массе шлака. Эти меры и частичное соблюдение разработанного одностадийного режима обеднения с выдержкой расплава дали положительный эффект. Содержание кобальта в шлаках ОЭП начало снижаться и в 1988 г. составило 0,109 %, что было ниже, чем в 1984 г., хотя штейны стали богаче.

В 1989 г. начал испытываться и применяться новый полунепрерывный способ обеднения шлаков, предложенный Гинцветметом и комбинатом [157], и содержание кобальта снизилось до 0,099 % при штейне с 1,7 % Co, а в отдельные месяцы снижалось до 0,08 %.

В табл. 6.26 приведен состав продуктов обеднения и извлечение металлов на ОЭП за 1989 г. в сравнении с 1984 г. [А.с. № 1375407 (СССР)]. Условная константа равновесия $K_{\text{Co}/\text{Fe}}$ уменьшилась с 0,12 до 0,08, $K_{\text{Ni}/\text{Fe}}$ осталась на уровне 0,016–0,014. Благодаря повышенной металлизации штейна $K_{\text{Co}/\text{Fe}}^0$ стала равна 0,03, $K_{\text{Ni}/\text{Fe}}^0 = 0,004$.

Принятые меры по упорядочению работы ОЭП, снижение количества обедненных конвертерных шлаков и частичное применение полунепрерывного режима обеднения повысили извлечение кобальта

с 72,1 до 81,5 %, никеля — с 94,2 до 95,4 %. Именно на этом переделе были компенсированы возросшие на других переделах потери кобальта.

Проведенные исследования и промышленные испытания показали возможность дальнейшего повышения извлечения кобальта в рамках применяемой технологической схемы и на имеющемся оборудовании. Рекомендации сводятся к следующим:

полностью перейти на режим полунепрерывного обеднения, поддерживая в ванне ОЭП 0,06 % Co, 27–30 % SiO₂;

расходовать не менее 25 % руды и 4 % углерода к массе шлака; не допускать получения штейна с содержанием выше 1,5 % Co;

герметизировать обеднительные электропечи;

для стабилизации содержания SiO₂ в шлаках применять заливку высококремнистых шлаков РТП в ОЭП;

автоматизировать отбор проб заливаемых и выпускаемых шлаков.

Все приведенные примеры обеднения конвертерных шлаков в электропечах относятся к периодическому режиму: заливке, выдержке в печи и выпуску шлака, хотя при этом полный обмен шлаковой ванны не происходит.

На Надеждинском металлургическом заводе (НМЗ) Норильского комбината работают четыре обеднительные трехэлектродные электропечи фирмы "Крупп" диаметром 12,3 м, площадью 119,3 м² с трансформаторами 18 МВ·А. По проекту две ОЭП принимают шлаки взвешенной плавки из ПВП никелевой линии, одна ОЭП перерабатывает конвертерные шлаки, другая — шлаки медной линии.

Некоторые сведения о непрерывном режиме обеднения приведены Д.Т. Хагажеевым, Л.А. Синевым и В.В. Калютой [124, 180] по материалам статистической обработки первых лет работы НМЗ. Обеднительная печь ОЭП-2 была сопряжена с печью взвешенной плавки никелевого концентратса, ОЭП-1 также работала с ПВП в непрерывном режиме, но в нее заливали и конвертерные шлаки. Печи ОЭП-3 и ОЭП-4 обедняли шлаки взвешенной плавки медного концентратса. Производительность ОЭП — 6,9 т/(м²· сут) по шлаку, расход электроэнергии — 210 кВт·ч/т шлака; расход руды — 12 %; штейн содержал, %: 12,8 Ni; 0,48 Co; 15 Cu; 3,6 Fe⁰; шлак, %: — 0,21 Ni; 0,115 Co; 0,45 Cu; 33 SiO₂; 43,7 Fe. Извлечение в штейн 81 % никеля, 75 % меди, 35 % кобальта.

На рис. 6.24 показано, что увеличение содержания в штейне металлического железа повышало содержание кобальта в штейне, т.е. способствует извлечению кобальта. Согласно рис. 6.25 увеличение металлизации штейна снижает потери кобальта на 1 т железа в отвальных шлаках. Согласно рис. 6.26 заливка конвертерного шлака

**6.26. Состав продуктов обеднения и извлечение металлов
на ОЭП "Североникеля", %**

Продукт плавки	Ni		Cu		Co		Fe		S	SiO ₂	Константа равновесия			
	β	ε	β	ε	β	ε	β	ε	β	K _{Ni/Fe}	K _{Ni/Fe⁰}	K _{Co/Fe}	K _{Co/Fe⁰}	
1984 г.														
Штейн ОЭП	8,54	94,2	6,88	81,9	1,05	72,09	48,0	24,3	22,8	—	0,016	—	0,118	—
Шлак отвальный	0,14	4,81	0,44	16,6	0,117	22,25	47,4	75,8	2,6	26,1	—	—	—	—
Усредненный отвальный шлак ОЭП + РТП	0,131	—	0,245	—	—	0,068	—	—	—	—	—	—	—	—
1989 г.														
Штейн ОЭП	8,39	95,4	8,04	88,1	1,74	81,5	53,3	26	21,2	—	0,014	0,004	0,075	0,026
Шлак отвальный	0,088	3,8	0,26	11,2	0,099	18,5	40,4	74	2,2	29,7	—	—	—	—
Усредненный отвальный шлак все ОЭП + РТП	0,130	—	0,176	—	0,070	—	29,8	—	—	37,2	—	—	—	—

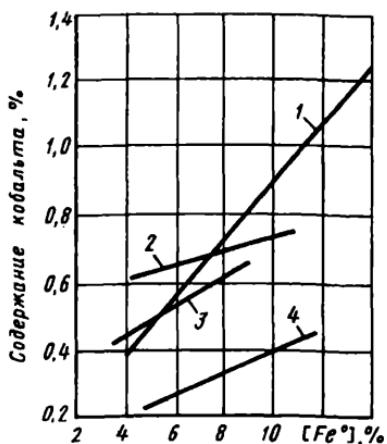


Рис. 6.24. Влияние металлического железа в штейне на содержание кобальта в штейне ОЭП:

1—4 — номера ОЭП

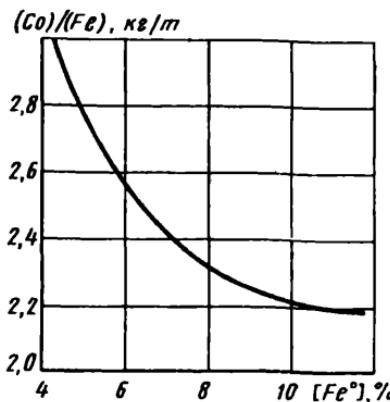


Рис. 6.25. Влияние металлического железа в штейне ОЭП-2 на относительные потери кобальта со шлаком

увеличивает содержание магнетита в шлаке и соответственно кобальта.

В дальнейшем работа ОЭП была существенно улучшена, а потоки шлаков перераспределены.

По данным Г.В. Вострикова, З.В. Зория, В.Н. Анпилогова [203], три ОЭП обедняли все шлаки ПВП и конвертеров никелевой линии (в пропорции в среднем 5:1) и конвертерные шлаки медной линии совместно.

Шлаки ПВП никелевой линии содержали 0,52 % Ni, 0,32 % Cu, 0,19 % Co, 35 % SiO₂, 7 % Fe₃O₄; конвертерные шлаки — 2,5 % Ni, 1,60 % Cu, 0,58 Co, 19 % SiO₂, 27 % Fe₃O₄; конвертерные шлаки медной линии — 1,5 % Ni, 4,6 % Cu, 0,18 % Co, 20 % SiO₂, 33 % Fe₃O₄. В качестве сульфидизатора загружали тяжелую фракцию руды, содержащую, %: 4,1 Ni; 3,6 Cu; 0,14 Co; 7 SiO₂; 47 Fe, 29 S. Расход руды к жидкому шлаку составил 8 %, песчаника — 15 % и восстановителя — 3,5 %.

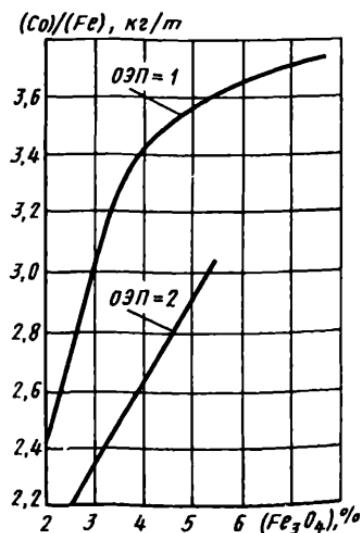


Рис. 6.26. Влияние магнетита в шлаках на относительные потери кобальта со шлаком

Удельный проплав жидкого шлака 11 т/(м²· сут), твердой металлошлакты 13 т/(м²· сут). Расход электроэнергии 185 кВт· ч/т шихты, рабочая мощность 11 МВт.

В среднем получаемый штейн содержал 13 % Ni, 12 % Cu, 1,6 % Co, 17 % Fe⁰; шлак отвальный — 0,10 % Ni, 0,28 % Cu, 0,10 % Co, 37 % SiO₂; 40,4 % Fe; потери кобальта — 2,4 кг/т железа; условные константы равновесия $K_{\text{Co}/\text{Fe}} = 0,08$; $K_{\text{Ni}/\text{Fe}} = 0,010$; в пересчете на Fe⁰ — соответственно 0,03 и 0,003.

Значения констант равновесия свидетельствуют об удовлетворительном протекании процесса обеднения благодаря высокой степени металлизации штейнов и относительно высокому содержанию диоксида кремния в шлаках.

Вместе с тем потери кобальта могли бы быть значительно меньше, если бы шлаки ПВП и конвертерные шлаки обеднялись раздельно: шлаки ПВП с низким содержанием кобальта 0,19 % могли бы обедняться до 0,04—0,06 % Co, а конвертерные — с 0,58 % Co при обеднении в отдельной ОЭП по принятой технологии давали бы отвальные шлаки с 0,12—0,15 % Co, но их выход составлял всего 15 % от шлаков ПВП. В целом содержание кобальта в отвальных шлаках составило бы 0,06—0,07 % вместо 0,10 %.

Картина непрерывного обеднения в электропечах была получена И.Д. Резником, С.Е. Люмкисом и Л.Л. Чермаком при опытно-промышленных испытаниях процесса обеднения шлаков шахтной плавки на "Южуралникеле" [46, 185—188]. Электрогорн имел прямоугольную форму, внутренние размеры 1,6×4,1 = 6,6 м², мощность трансформатора составляла 1000 кВ· А. Электрогорн был расположен под шахтной печью и получал от нее непрерывно часть шлака.

В контролльном периодическом режиме с загрузкой колчедана и кокса получали штейн с 8,4 % Ni, 0,5 % Co и шлак с 0,05 % Ni и 0,013 % Co. Длительность пребывания шлака в печи — 2 ч, температура шлака 1400 °С.

Результаты обеднения в непрерывном режиме приведены в табл. 6.27. В режиме I шлак был обеднен на 0,05 % Ni и 0,005 % Co. При этом условная длительность пребывания шлака в горне составила всего 91 мин и удельный расход электроэнергии составил 85 кВт· ч/т шлака. В режиме II шлак стал беднее на 0,07 % Ni (снижение содержания с 0,19 до 0,12 %), на 0,005 % Co (с 0,029 до 0,024 %) при содержании в штейне 5,9 % Ni, 0,43 % Co. Длительность пребывания шлака в горне составила 138 мин, расход энергии вырос до 129 кВт· ч/т. Температура шлака была на уровне 1420—1480 °С. Опыты с сульфидом кальция дали такие же результаты. При повышении расхода электроэнергии до 164 кВт· ч/т содержание никеля снижалось на 0,10 %.

6.27. Показатели непрерывного обеднения шлаков шахтной плавки в электрогорне (напряжение 147—170 В, сила тока 3000—4000 А)

Показатель	Обеднение		
	I	II	сульфидом кальция и коксом
Длительность наблюдений, сут	6	8	5
Производительность по шлаку, т/(м ² . сут)	45	30	30
Условная длительность пребывания шлака в горне, мин	91	138	138
Расход от массы шлака, %:			
колчедана	1,3	3,9	—
сульфида кальция	—	—	2,2
кокса	0,5	0,9	0,2
Температура шлака, °С:			
перед электрогорном	1293	1315	1295
после электрогорна	1420	1438	1478
Удельный расход электроэнергии, кВт· ч/т	85	129	126
Содержание в шлаке Ni, %:			
перед горном	0,13	0,19	0,16
после горна	0,08	0,12	0,09
Содержание в шлаке Co, %:			
перед горном	0,029	0,029	0,025
после горна	0,024	0,024	0,020
Содержание в штейне, %:			
Ni	7,9	5,9	7,9
Co	0,56	0,43	0,57
Fe	62,5	65,7	65,0
$K_{Ni/Fe}$	0,044	0,089	0,046
$K_{Co/Fe}$	0,18	0,24	0,14

По сравнению с описанными ранее показателями обеднения конвертерных шлаков эти режимы отличались очень малым расходом колчедана, кокса и электроэнергии, малой длительностью пребывания шлака в печи, очень большой производительностью. Условные константы были относительно велики вследствие малой металлизации бедных штейнов и очевидного высокого присутствия в них кислорода.

Принципиальным отличием непрерывного процесса от периодического являлась зависимость конечного содержания никеля и кобальта

от исходного — шлак обеднялся на какую-то долю в зависимости от расходных коэффициентов; при периодическом процессе он обеднялся до определенного содержания, независимо от исходного.

Как показало проведенное исследование, с применением в качестве индикатора оксида бария, предложенного С.Е. Люмкисом, в непрерывном режиме происходило неполное перемешивание свежего шлака со шлаком, находившимся в ванне электророгна. Вновь поступивший шлак не смешивался со шлаком, находившимся ниже электродов; там была застойная зона, мало перегревавшаяся и почти не участвовавшая в обеднении. Свежий шлак как бы проскачивал через электророгн, и его фактическое пребывание в печи было значительным, по оценке авторов, вдвое меньшим, чем расчетное.

Исследование позволило высказать важное предположение о целесообразности ведения процесса обеднения в электропечи в тонком слое шлака, которое не было проверено. Быстрота обеднения и расслаивания, зафиксированная при обработке конвертерных шлаков рудным штейном в конвертерах на "Южурал никеле" также ставит под сомнение необходимость поддержания в электропечах обеднения метрового шлакового слоя.

Известен ряд полупромышленных испытаний, направленных на интенсификацию процесса обеднения с получением штейна. Все они имеют целью ускорить процесс восстановления оксидов железа или внести металлический восстановитель извне. Отметим здесь обеднение конвертерных шлаков с перемешиванием расплава, введением алюминиевых и ферросплавных отходов, шунгита.

В разные годы Гинцветметом под руководством Р.П. Шабалиной, М.М. Лакерника, А.И. Головачева, Ю.П. Курякова и др. [180, 193] на Рязанском опытно-экспериментальном металлургическом заводе были испытаны способы обеднения конвертерных шлаков "Североникеля" алюминиевыми отходами с барботажем ванны расплава азотом, а также коксом с барботажем азотом.

Испытания вели на прямоугольной трехэлектродной печи с площадью пода 6 м^2 и номинальной мощностью 1250 кВ·А. В табл. 6.28 приведены некоторые результаты плавок.

Как видно из таблицы, барботаж шлаковой ванны в присутствии кокса обеспечил достаточно глубокое обеднение конвертерных шлаков до 0,03 % Ni и 0,06 % Со при расходе 400 кВт·ч/т шлака. Процесс длился 2 ч. Обеднение алюминиевыми отходами шло в 2,3 раза медленнее, а степень обеднения была меньшей; расход энергии также был меньше.

Аналогичные показатели были достигнуты при обеднении восстановительными высокотемпературными газовыми потоками, получающими в плазмотроне.

6.28. Опытно-промышленные показатели обеднения конвертерных шлаков на РОЭМЗе

Материал	Расход электроэнергии, кВт·ч/т шлака	Содержание, %			Скорость обеднения по кобальту, кг/ч	$K_{Ni/Fe}$	$K_{Co/Fe}$
		Ni	Cu	Co			
Алюминиевые отходы, барботаж азотом							
Исходный шлак + алюминий, 2,5 %	150	0,21	0,24	0,20	—	—	—
Штейн	—	9,7	8,9	1,4	—	0,009	0,07
Отвальный шлак	—	0,07	0,24	0,08	5,3	—	—
Кокс, барботаж азотом							
Исходный шлак + кокс, 3 %	400	0,20	0,29	0,17	—	—	—
Штейн	—	11,5	9,5	1,3	—	0,003	0,05
Отвальный шлак	—	0,027	0,22	0,06	2,3	—	—

Институтом "Гипроникель" под руководством М.Р. Русакова проведены опытно-промышленные испытания обеднения конвертерных шлаков в периодическом режиме продувкой расплава восстановительными газами, подаваемыми в приэлектродную зону [166, 180]. Была показана возможность за 1 ч продувки снижать содержание никеля и кобальта до 0,02–0,04 % с получением штейна с 10–15 Ni, 2–3,5 % Co при производительности 30–35 т/(м²· сут). Отходящие газы догорали за обеднительной печью, они имели температуру 1300–1350 °С. Расход электроэнергии составлял 160 кВт·ч/т шлака.

Под руководством Н.И. Граня [192] было испытано в промышленных условиях на "Североникеле" обеднение с добавкой шунгита. Шунгит довольно распространенная на Кольском полуострове и в других местах горная порода, содержащая до 60 % Si, 30 % С [194]. Потенциально шунгит является полноценным комплексным реагентом для обеднения. Однако процесс был недостаточно изучен в лабораторных условиях и на промышленной печи происходило вспенивание, вынудившее прекратить испытания.

Институтом "Унипромедь" было предложено обеднять конвертерные шлаки отходами ферросплавного производства, содержащими металлический кремний, ферриты кремния и железа. Под руководством Б.В. Лебедя и И.Л. Абрамича [180] были проведены испытания и внедрено применение этих отходов на "Уфалейникеле". Отходы подавали на первую стадию обеднения в количестве 3–4 % к "массе шлака, что приводило к восстановлению магнетита и ускорило процесс обеднения на второй стадии.

Применение ферросплавных отходов на ОЭП "Североникеля" также дало положительный эффект, но привело к значительному увеличению потерь драгметаллов с отвальным шлаками печей обеднения, что привело к прекращению использования этого продукта.

Сопоставляя проведенные испытания различных методов обеднения, можно сделать вывод, что наиболее эффективный путь интенсификации процесса обеднения — это барботаж шлаковой ванны в присутствии восстановителя или металлизированного продукта.

Еще одно направление может оказаться эффективным, но пока оно не вышло из лабораторной стадии исследований — это ускорение процесса восстановления оксидов железа шлака переходом на кальциево-силикатные конвертерные шлаки.

Подводя итоги рассмотрения многочисленных процессов плавки и обеднения шлаков с получением штейнов, следует подчеркнуть общность закономерностей распределения кобальта и никеля между продуктами плавки, управляемого законом действующих масс.

Основные рекомендации по максимальному извлечению кобальта сводятся к следующим:

вести процесс на бедный по кобальту штейн;

металлизировать штейн, снижая содержание в нем серы;

плавить на высококремнистые шлаки.

Первая рекомендация основана на законе действующих масс: она диктует необходимость отделения кобальта от железа, по крайней мере в две стадии; на стадии получения отвального шлака штейн должен содержать как можно меньше кобальта и как можно больше железа.

Однако снижение содержания кобальта и никеля в штейне не приводит к пропорциональному снижению содержания этих металлов в шлаке. Это объясняется образованием окисульфидов на основе $\text{FeO}-\text{FeS}$, которые сдвигают равновесие в сторону меньшего извлечения кобальта и никеля в штейн; чем беднее штейн, тем больше образуется окисульфида, а условные константы увеличиваются.

Металлизация штейна необходима, так как металлическое железо, растворенное в штейне, сдвигает равновесие и способствует более полному извлечению кобальта и никеля в штейн. Его присутствие в определенной степени нейтрализует присутствие окисульфидов в бедных штейнах.

Рекомендация поддерживать максимально возможное содержание диоксида кремния в шлаках формально не укладывается в рамки закона действующих масс, который управляет только взаимодействием между кобальтом, никелем и железом. Положительное влияние SiO_2 , в особенности при плавке на бедные штейны, может быть объяснено разлагающим действием на окисульфиды с образованием силикатов железа и выделением FeS . Кроме того, высокое содержа-

ние диоксида кремния в шлаке определяет достаточно высокую температуру шлака при плавке и достаточно большое электросопротивление при электроплавке, что положительно сказывается на извлечение металлов и других технологических показателях процессов.

6.4. ИЗВЛЕЧЕНИЕ КОБАЛЬТА ПРИ ПЛАВКЕ НА ШПЕЙЗУ

Плавку мышьяково-кобальтового сырья на шпейзу вели в 40-х гг. на "Уфалейникеле"; показатели ее частично приведены в гл. 4. Серебряно-кобальтовые мышьяковистые руды перерабатывали в Канаде (шт. Онтарио) с начала столетия. В настоящее время мы не располагаем сведениями о продолжении переработки мышьяковистых руд пирометаллургическими методами и ограничимся кратким изложением опубликованных ранее данных [150, 196].

На заводе в Делоро (Канада, Онтарио) кусковую кобальтовую и серебряно-кобальтовую мышьяковистые руды плавили в шахтных печах на шпейзу. Состав руд и продуктов плавки приведен в табл. 6.29. Концентраты частично обжигали, брикетировали с битумом и также направляли на плавку. При удельном расходе кокса 20 % от массы шихты степень окисления мышьяка и перехода его в виде As_2O_3 в газы составляла 60 %.

6.29. Состав руд и продуктов плавки на заводе в Делоро

Материал	Содержание, %							
	Co	Ni	Cu	Fe	As	S	SiO ₂	CaO
Кобальтовая руда	11,3	9	0,9	6	31	10	11	4
Серебряно-ко- бальтовая руда	5,6	0,9	0,1	21	12	3	19,4	9
Шпейза	20	12	2	18	23	1	—	—
Штейн	9	4	12	27	5	23	—	—
Шлак	< 1	< 1	—	10	—	—	27	20
Обожженная шпейза	23	9	2,5	22	11	9	—	—
Шпейза из ма- рокканской руды	50	10	1	7	40	—	—	—
Шпейза свин- цового завода в Окере	1	10	50	1	15	5	—	—

В результате плавки получали серебросодержащий сплав, шпейзу, небольшое количество штейна и шлак. Возгоняющуюся трехокись мышьяка улавливали в мешочных фильтрах и очищали возгонкой в небольших отражательных печах; остаток возвращали на шахтную плавку. Извлечение кобальта в шпейзу и штейн превышало 95 %.

Шлак содержал менее 1 % (Co + Ni) и шел в отвал. Остальные продукты плавки выпускали в ковши и охлаждали; остывшую массу легко разделяли по слоям вручную.

Серебросодержащий сплав флюсовали, окисляли в особой печи для удаления мышьяка, серы, свинца и меди и направляли на электролитическое рафинирование.

Шпейзу совместно со штейном сульфатизировали, спекая с серной кислотой, и перерабатывали гидрометаллургическим путем.

При плавке марокканских богатых руд и концентратов выплавляли еще более богатую шпейзу (см. табл. 6.29).

По другим данным [197], при шахтной плавке шихты с 7–10 % Co, 4–5 Ni, 6–10 % Fe, 30–45 % As, 1,5–8 % S получали шпейзу, содержащую, %: 20 Co; 12 Ni; 3 Cu; 18 Fe; 23 As; 4 S и штейн с 9 % Co, 4 % Ni, 12 % Cu, 27 % Fe, 3 % As, 23 % S.

При этом кобальт и никель в основном переходили в шпейзу, а медь — в штейн; платина и платиноиды концентрировались вместе с кобальтом в шпейзе, золото и серебро в значительной мере — в медном штейне.

На Уфалейском никелевом заводе под руководством Н.А. Волчкова [198] были проведены опытные плавки мышьяковистой кобальто-никелевой руды на однофазной электропечи площадью 1,14 м² с трансформатором мощностью 320 кВт. Плавки велись на руде с получением бедной шпейзы, на огарке с получением более богатой шпейзы и с добавкой пирита для получения "шпейзо-штейна".

Руда содержала 1,3 % Co, 2–2,5 % Ni, 0,3 % Cu, 6 % Fe, 10 % As, 1,6 % S, 22 % SiO₂, 18 % CaO, 5 % MgO, 8 % Al₂O₃. Основные жильные минералы в руде — кальцит и доломит, меньше — кварц. Плавку вели на тугоплавкие маложелезистые шлаки с температурой на выпуске 1330–1400 °C.

Температура плавления шпейзы и штейно-шпейзы была близка к 1000 °C; плотность шпейзы около 7, штейно-шпейзы 5,5 г/см³. Вследствие сильного перегрева шпейза становилась очень жидкоплавкой, пропитывала и разъедала хромомагнезитовую и угольную футеровку.

Было установлено, что состав шпейзы по кобальту легче всего регулировать изменением содержания мышьяка в сырье. При избытке

мышьяка кобальтовые концентраты надо обжигать, удаляя необходимое количество мышьяка и значительную часть серы.

Регулировать состав шпейзы можно также путем изменения восстановительно-окислительной способности печи.

В табл. 6.30 приведены результаты опытных плавок — без флюсов, с восстановителем и с пиритом.

Введение пирита привело к получению более бедного продукта — шпейзо-штейна, причем штейн от шпейзы не отделялся вследствие малого содержания меди.

Как видно из таблицы, добавка восстановителя привела к получению более бедной шпейзы и более бедных шлаков благодаря большому переходу железа в шпейзу. Извлечение кобальта и никеля соответственно выросло и достигло 97 %. При этом баланс сводили по шихте к шлаку, так как часть шпейзы впитывалась в футеровку.

Пылевынос при плавке составил менее 0,5, пыль содержала 12—18 % As, в основном в форме Al_2O_3 . Степень удаления мышьяка при плавке без флюсов 48 %, с восстановителем 42 %, с пиритом 57 %.

Было рекомендовано вести плавку руды с добавкой восстановителя без пирита и сделан вывод о высоком извлечении кобальта и никеля в шпейзу.

Высокое извлечение связано с тем, что равновесие между арсенидами и шлаком сильно сдвинуто в сторону арсенидов, что подтверждено малыми значениями констант $K_{\text{Co}/\text{Fe}}$. Константы $K_{\text{Ni}/\text{Fe}}$ были значительно хуже, чем при плавке на металл. Высокое извлечение кобальта связано также с плавкой относительно богатой руды.

При плавке кобальтово-медных руд, содержащих серу больше, чем мышьяка, например дашкесанских руд и концентратов (5—8 % Co; 1,5—5 % Cu; 14—25 % Fe; 8—17 % As; 14—26 % S), присутствие серы способствует возгону мышьяка, однако при этом все же образуются два кобальтсодержащих расплава — шпейза и штейн.

Работами М.Н. Соболева, К.А. Большакова, Г.И. Блинова и З.В. Мироновой [148] установлено, что штейн образуется наряду со шпейзой обычно лишь в присутствии меди в соотношении $\text{Co}:\text{Cu} = (2\dots 2,5):1$. Если кобальта оказалось в 3 раза больше, чем меди, штейна не получалось даже при высоком содержании серы. При меньшем соотношении $\text{Co}:\text{Cu}$ выход штейна зависит от соотношения As:S, как это видно из рис. 6.27 [65].

На Уфалейском никелевом заводе плавили кобальтовые концентраты в отражательной печи [199]. Вследствие превышения содержания серы над мышьяком часть концентрата обжигали при 700—750 °C; степень удаления серы 60—70 %, мышьяка 15—20 %.

В печь загружали концентрат и огарок в соотношении 1:1 и флюсы. В результате плавки получали штейн, в который извлекалось

6.30. Показатели электроплавки на шпейзу (температура шлака 1360–1380 °С)

Показатель	Co	Ni	Cu	Fe	As	S	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃
Плавка руды без флюсов										
Содержание, %:										
в шпейзе	6,95	16,3	3,0	32,2	34,2	4,4	—	—	—	—
в шлаке	0,20	0,23	—	12,3	1,4	—	36,4	26,6	7,8	10,9
Извлечение, %:										
в шпейзу	89,1	93,6	—	40	—	—	—	—	—	—
в шлак	10,4	5,9	—	60	—	—	—	—	—	—
Условные константы равновесия $K_{\text{Co}/\text{Fe}}$, $K_{\text{Ni}/\text{Fe}}$	0,08	0,037	—	—	—	—	—	—	—	—
Плавка руды с добавкой 4 % коксика										
Содержание, %:										
в шпейзе	5,06	11,1	2,3	45,6	27,2	4,2	—	—	—	—
в шлаке	0,046	0,09	—	5,6	0,7	—	39,6	28,4	10,1	12,1
Извлечение, %:										
в шпейзу	97,3	97,1	—	71	—	—	—	—	—	—
в шлак	2,2	2,4	—	29	—	—	—	—	—	—
$K_{\text{Co}/\text{Fe}}, K_{\text{Ni}/\text{Fe}}$	0,07	0,066	—	—	—	—	—	—	—	—
Плавка руды с добавкой 40 % пирита										
Содержание, %:										
в шпейзе	2,19	5,8	1,1	58,3	8,5	23,9	—	—	—	—
в шлаке	0,073	0,11	0,01	9,9	0,6	—	46,0	21,6	8,2	10,5
Извлечение, %:										
в шпейзу	94,6	96,5	—	73	—	—	—	—	—	—
в шлак	4,8	3,0	—	27	—	—	—	—	—	—
$K_{\text{Co}/\text{Fe}}, K_{\text{Ni}/\text{Fe}}$	0,06	0,110	—	—	—	—	—	—	—	—

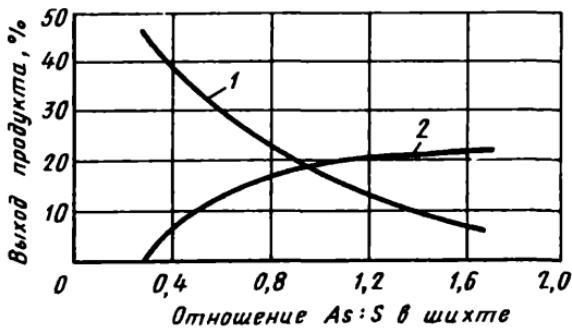


Рис. 6.27. Выход шпейзы и штейна в зависимости от соотношения As:S в шихте

87 % кобальта, 98 % никеля, 44 % железа, 11 % мышьяка. В шлак переходило 10 % кобальта. Почти 90 % мышьяка улетучивалось.

Состав исходных материалов и продуктов плавки приведен в табл. 6.31.

На УНК были проведены плавки в отражательной печи площадью 16 м² мышьяковой кобальтсодержащей руды Хавуаксинского месторождения [200].

Кусковая руда содержала, %: 1,5 % Co; 2,5 Ni; 0,50 Cu; 0,7 Fe; 11,5 As; 20 SiO₂; 15 CaO; 7 MgO; 8 Al₂O₃. Руду шихтовали хвостами от переработки дашкесанского концентрата, содержащими 0,5 Co, 20–50 % Fe, 1 % As, 3 % S, и железисто-мышьяковыми кеками, содержащими 0,5 % Co, 2–4 % Cu, 40 % Fe, 28 % S.

Плавку вели на штейн, для чего вводили до 40 % пирита, а также 12 % кварца. Пирит способствовал отгонке мышьяка в виде As₂S₃. Штейн содержал, %: 1,4–2,3 Co; 4–5 Ni; 2–5 Cu; 53 Fe; 2 As; 28 S; шлак содержал: 0,08–0,14 % Co; 0,08–0,19 % Ni. Извлечение кобальта в штейн составило 68–70 %.

6.31. Состав кобальтово-мышьякового концентрата, огарка и продуктов плавки в отражательной печи

Материал	Состав, %							Условная константа равновесия	
	Co	Ni	Fe	S	As	SiO ₂	CaO	K _{Co/Fe}	K _{Ni/Fe}
Концентрат	4,5	0,34	21	14	6,4	29	2	—	—
Огарок	5,0	0,39	22	5	6,0	30	3	—	—
Штейн	17,4	1,5	40	27	3,0	—	—	0,09	-0,003
Шлак	0,66	Следы	16	0,2	—	41	17	—	—

Измельченный штейн в смеси с сильвинитом двукратно обжигали и выщелачивали; хвосты направляли в никелевое производство.

Таким образом, было показано, что плавку кобальтово-мышьякового сырья можно вести не только по шпейзу, но и на штейн.

При плавке медных и свинцовых руд, содержащих мышьяк, также попутно получают шпейзу. Обычно такая шпейза содержит мало кобальта и никеля и много меди и свинца, а часть мышьяка в ней бывает замещена сурьмой. В табл. 6.29 приведен состав шпейзы, получаемой на свинцовом заводе в Окере; в ней содержится 15 % Pb, 13 % Sb и всего 1 % Co.

ГЛАВА 7

Практика окислительных продувок кобальтсодержащих расплавов

Конвертирование расплавленных никелевых и медно-никелевых штейнов имеет целью отделить никель и медь от железа, переведя его в конвертерный шлак. Разделение штейна окислительными продувками на два слоя — обогащенный штейн и шлак основано на различии энергий Гиббса оксидов и сульфидов и на их малой взаимной растворимости, как это рассмотрено ранее.

В процессе конвертирования кобальт концентрируется в конвертерных шлаках, которые могут быть выведены из никелевого производства в качестве исходного сырья для извлечения кобальта. Окислительные продувки служат также для повышения содержания никеля и кобальта в металлических сплавах.

Конвертирование широко используется в пирометаллургии кобальта благодаря сравнительно благоприятному распределению кобальта между продуктами плавки, а также в связи с простотой осуществления экзотермических реакций окисления в расплавах.

При бесфлюсном окислении металлического сплава железа с никелем и кобальтом образуются оксиды железа — вьюститный шлак, при добавке кварцевого флюса — силикатный шлак (фаялит). Конвертирование штейна с кварцем также приводит к образованию силикатного конвертерного шлака; с введением CaO возможно получение феррит-кальциевого конвертерного шлака. Конвертирование штейна можно вести также на силикатно-кальциевые шлаки. При этом все конвертерные шлаки в основе своей содержат оксиды железа.

Благодаря жидкоплавкости железистых шлаков и интенсивному перемешиванию от дутья для достижения равновесного распределения фаз достаточно кратковременного отстаивания.

Скорость окисления в расплавах велика и практически определяется количеством дутья, поступающего в расплав в единицу времени.

В первых учебниках по металлургии никеля рудный штейн называли роштейном (сырой штейн), сульфидный расплав, доведенный до почти полного отсутствия железа — файнштейном (чистый штейн), а расплав промежуточный — шпурштейном.

В настоящее время в употреблении осталось только название файнштейна, роштейн называют просто штейном, а вместо шпурштейна употребляют термин масса. В связи с тем, что по новой терминологии понятие и слово вес заменено словом масса и вместо выражения вес массы следует писать масса массы, мы считаем целесообразным вернуться к термину шпурштейн, означающему сульфидный никелевый или медно-никелевый продукт, подвергнутый окислению в расплаве, но еще содержащий железо в значительных количествах.

Изучение поведения кобальта при конвертировании затруднено тем, что для описания распределения его между штейном и шлаком по ходу продувки неизвестна масса шпурштейна, находящегося в конвертере. Эта задача может быть решена с помощью уравнений, предложенных Н.С. Грейвером [204], выведенных из материальных балансов никеля и железа по анализам исходного штейна или сплава и анализам проб слитого шлака и соответствующего шпурштейна. Уравнения дают четкую картину извлечения кобальта при условии, что штейн опробуют и заливают в конвертер сразу, а в процессе продувки дополнительно свежий штейн не добавляют.

Уравнения используют следующим способом. По анализам исходного штейна и взятых проб рассчитывают массу слитого конвертерного шлака и оставшегося в конвертере шпурштейна; по массам шпурштейна и шлака и содержания в них кобальта устанавливают картину поведения кобальта.

Для расчета массы продуктов конвертирования приняты следующие обозначения:

$P_{шп}$ — масса шпурштейна в момент отбора пробы, кг;

$P_{конв}$ — масса конвертерного шлака, полученного от начала процесса до момента слива шлака и отбора пробы, кг;

$[Ni]_{исх}, [Fe]_{исх}$ — содержание никеля и железа в исходном сплаве, %;

$[Ni], [Fe]$ — содержание металлов в шпурштейне в момент отбора пробы, %;

(Ni), (Fe) — среднее содержание никеля и железа в конвертерном шлаке, полученном от начала процесса до момента отбора пробы, %.

В каждый момент времени, а точнее в момент слива шлака масса продуктов конвертирования выражается уравнениями материального баланса:

$$P_{шп} = 100 \frac{[Ni]_{исх}(Fe) - [Fe]_{исх}(Ni)}{[Ni](Fe) - [Fe](Ni)} ;$$

$$P_{конв} = 100 \frac{[Ni][Fe]_{исх} - [Fe][Ni]_{исх}}{[Ni](Fe) - [Fe](Ni)} ;$$

При дальнейшем изложении эти уравнения использованы.

7.1. ОКИСЛЕНИЕ КОБАЛЬТСОДЕРЖАЩИХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ

7.1.1. Окисление сплава от плавки конвертерных шлаков

Окисление кобальтового сплава, получаемого при восстановлении конвертерных шлаков, изучали И.Н. Пискунов, В.С. Королев, М.И. Шеляпин, Н.А. Никитина [148], М.В. Данилович и Б.Ф. Вернер [205], Н.И. Грань [54].

Поверхностное окисление сплава в электропечи было внедрено на Норильском ГМК в 1949 г., продувка сплава в конвертере на "Североникеле" — в 1951 г. Целью окисления было обогащение сплава.

В табл. 7.1 приведены результаты опытной продувки сплава в дуговой электропечи, выполненной Гипроникелем и "Североникелем" под руководством В.С. Королева и М.И. Шеляпина.

По данным табл. 7.1 и с помощью приведенных выше уравнений Н.С. Грейвера рассчитаны масса продуктов конвертирования и извлечение в сплав металлов и серы и построены графики по ходу продувки во времени (рис. 7.1).

Как видно из рисунка, по мере окисления железа и перехода его в шлак содержание никеля в сплаве возрастало, увеличивалось также содержание никеля в конвертерных шлаках. Содержание кобальта в сплаве сначала возрастало, а при содержании железа менее 17 % снова снижалось вследствие возросших потерь кобальта со шлаками.

На промышленных 30-тонных электропечах Норильского ГМК, по данным Н.А. Тер-Оганесова [206, с. 84—103] и Г.М. Патюкова и др. [151, с. 217—222], конвертерные шлаки плавили на кобальтовый сплав. Заливаемый в электропечь шлак содержал 0,11—0,17 % Co,

7.1. Состав продуктов конвертирования кобальтового сплава

№ сли- ва шла- ка	Сплав						Шлак						Условная константа равновес- ния	Извлечение в сплав, %						
	Мас- са, усл.т	Состав, %					Мас- са, усл.т	Состав, %												
		Co	Ni	Cu	Fe	S		Co	Ni	Cu	Fe	S	SiO ₂	K _{Co/Fe}	K _{Ni/Fe}	Ко- бальт	Ни- кель	Медь	Же- лезо	Се- ра
-	100	4,80	22,4	11,5	53,1	4,8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100	100	100	100	100
1	81	5,70	27,5	11,7	48,9	3,6	29	0,21	0,32	0,80	47	1,2	30	0,04	0,012	96	99	83	75	81
2	71	6,62	31,5	12,8	42,6	3,8	43	0,30	0,29	0,74	53	2,2	30	0,04	0,007	98	99	79	57	56
3	56	7,73	39,6	-	31,3	3,8	74	0,58	0,61	0,62	48	1,1	23	0,05	0,010	90	98	-	33	44
4	45	8,56	48,6	19,9	17,2	4,6	91	1,40	0,81	0,90	48	1,3	24	0,06	0,006	81	97	78	15	43
5	34	5,65	61,0	24,4	3,9	5,0	140	7,58	2,18	-	37	0,1	26	0,14	0,004	40	93	72	3	35
Сре- дний со- став	-	-	-	-	-	-	-	1,94	1,18	0,75	46	1,1	27	-	-	-	-	-	-	-

Рис. 7.1. Изменение содержания металлов в сплаве и в шлаке по ходу конвертирования металлического сплава

0,21—0,45 % Ni, 0,45—0,57 % Cu, 21—27 % SiO₂, 47—51 % Fe; черновой сплав — 0,9—1,5 % Co, 5—8 % Ni, 80—85 % Fe; отвальный шлак — 0,04 % Co, 0,04—0,08 % Ni, 0,24—0,45 % Cu, 41—46 % Fe, 2,5 % S, 31—37 % SiO₂.

Перелитый в 15-тонную электропечь черновой сплав подвергали поверхностному окислению через водоохлаждаемую трубу в течение 12 ч, периодически сливая шлак, который направляли в оборот на восстановительную электроплавку. Сплав с 6—7 % Co, 19—25 % Ni, 9—10 % Cu, 0,6—0,9 % S, ост. Fe отливали в аноды, направляемые в отдельную ветвь электролиза.

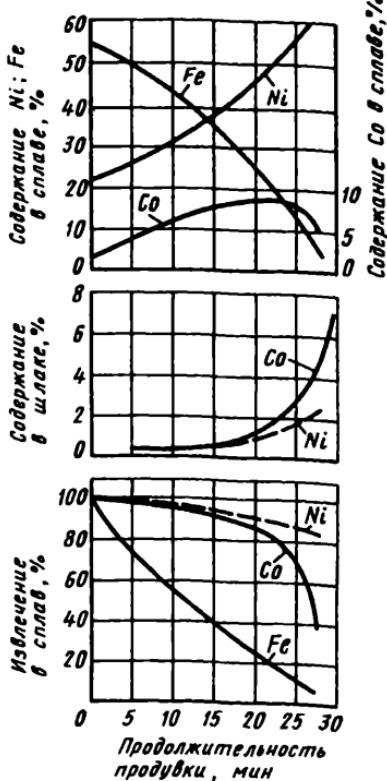
Выход анодного сплава составлял 3 % от конвертерного шлака. Извлечение из конвертерного шлака в анодный сплав составляло 75 % кобальта, 85 % никеля, 50 % меди.

На комбинате "Североникель" сначала продували сплав в 5-тонном конвертере с получением шлака, содержащего 10—25 % SiO₂. По предложению Н.И. Граня [207] была внедрена бесфлюсовая продувка с получением вюститного шлака.

Бедный кобальтовый сплав из электропечи с содержанием 3—4 % Со заливали в конвертер, продували до 10 % Co, 50 % Ni, 23 % Cu, 15 % Fe, 0,6 % S. Вюститный шлак с содержанием 70 % Feсливали 2—3 раза, причем в первом слите содержание кобальта было порядка 0,4 %, в последнем — до 2,5 %. Температура в конвертере быстро поднималась до 1500—1550 °C; для ее снижения загружали скрап. Обогащенный сплав разливали в аноды.

Присутствие серы в сплаве увеличивало потери кобальта со шлаками; по данным лабораторных исследований при 12 % S в сплаве наблюдалось полное растворение сплава в вюститном шлаке с образованием оксисульфида.

В среднем получали сплав с 6 % Co, 29 % Ni, 15 % Cu, 46 % Fe, 1,7 % S. Оптимальная температура процесса 1400—1450 °C.



При плавках в индукционной печи Н.И. Грань [54] изучил влияние присутствия меди и серы на распределение металлов при окислении металлических сплавов.

В табл. 7.2 [54] приведены результаты плавок медно-железного сплава с кобальтом на вюрститный шлак, на рис. 7.2 показана прямая пропорциональность между содержанием кобальта в сплаве и в шлаке [54]. В табл. 7.3 приведено изменение состава сплава и шлака при бесфлюсном конвертировании медно-железокобальтового сплава [54].

7.2. Результаты плавок медно-железокобальтового сплава на вюрститный шлак

Со:С в исход- ном сплаве	Содержание в сплаве, %			Содержание в шлаке, %			Коэффициенты активности		$K_{Co/Fe}$
	Co	Cu	Fe	CoO	Cu ₂ O	FeO	γ_{Fe}	$\gamma_{Co} \cdot \gamma_{CoO}$	
0,25	0,99	3,43	95,6	0,053	0,252	99,7	1,02	1,49	0,05
	4,43	16,1	79,5	0,183	0,725	99,1	1,14	1,02	0,03
1,0	2,39	1,89	95,7	0,081	0,275	99,6	1,01	0,89	0,03
	8,55	8,01	83,4	0,298	0,456	99,2	1,06	0,85	0,03
	15,4	13,7	70,9	0,711	0,665	98,6	1,13	1,02	0,03
4,0	2,28	0,59	97,1	0,082	0,041	99,9	1,00	0,95	0,04
	4,24	1,06	94,7	0,152	0,053	99,8	1,01	0,93	0,03
	6,30	1,52	92,2	0,215	0,105	99,7	1,01	0,86	0,04
	8,48	1,98	89,5	0,307	0,154	99,5	1,02	0,89	0,03
	12,8	2,90	84,3	0,503	0,227	99,3	1,02	0,93	0,03
	15,1	3,33	81,6	0,612	0,248	99,1	1,03	0,93	0,03
	21,7	5,06	73,2	1,102	0,342	98,6	1,05	1,06	0,04

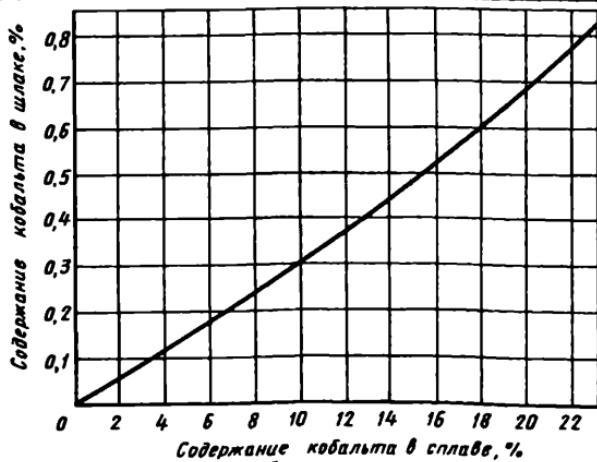


Рис. 7.2. Зависимость содержания кобальта в шлаке от содержания его в железо-медно-кобальтовом сплаве при 1547 °C

7.3. Составы сплава и шлака при бесфлюсом окислении медно-железокобальтового сплава, содержащего серу

Содержание в сплаве, %				Содержание в шлаке, %				$K_{Co/Fe}$
Co	Cu	Fe	S	Co	Cu	Fe	S	
5,84	4,8	87,8	1,64	0,30	2,03	72,3	7,14	0,062
7,80	6,0	85,7	0,54	0,29	1,06	74,6	2,51	0,043
10,1	7,6	82,1	0,23	0,35	0,92	75,1	1,07	0,038

Приведенные материалы позволили Н.И. Граню прийти к выводу, что распределение кобальта между сплавом и шлаком близко к равновесному и не зависит от содержания меди; присутствие меди также не влияет на отношение активности кобальта в сплаве и шлаке.

Из рис. 7.3 видно, что с повышением содержания серы в сплаве до 4 % увеличивалось содержание кобальта в шлаке в 2,5 раза.

В табл. 7.4 показано, что с повышением температуры с 1438 до 1705 °C количество кобальта, перешедшего в шлак при продувке железокобальтового сплава до соотношения Fe:Co = 5:1, возрастало в 2,2 раза. При продувке железо-медно-никелевого сплава в конвертере переход кобальта был несколько ниже, но влияние температуры оставалось аналогичным.

Влияние диоксида кремния на распределение кобальта Н.И. Грань показал сравнением результатов бесфлюсового окисления кобальтового сплава с данными В.С. Королева и М.И. Шеляпина при получении шлака с 22–25 % SiO_2 , приведенными в табл. 7.1. Как видно из рис. 7.4, зависимость между отношением Fe:Co в сплаве и в шлаке была одинаковой в вюрститном и силикатном шлаке, хотя плавку на

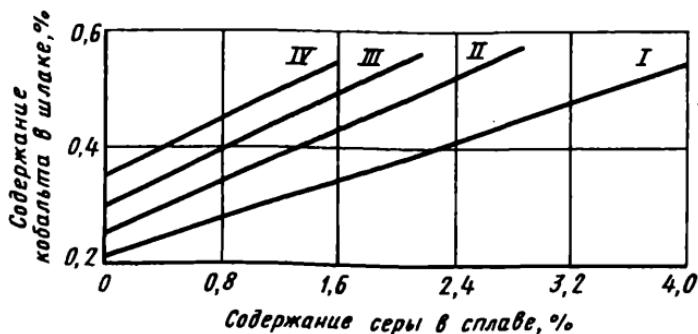


Рис. 7.3. Зависимость содержания кобальта в шлаке от содержания серы в железо-медно-кобальтовом сплаве при 1534 °C:
I – содержание кобальта в сплаве 6,8–7,4 %; II – 8,4–8,7 % III – 10 %; IV – 11,6 %

7.4. Влияние температуры на переход кобальта в шлак при окислении железокобальтового сплава

Исходный сплав		Переход кобальта в шлак, %		
Co, %	Fe:Co	1438 °C	1565 °C	1705 °C
3,22	30	16,3	24,4	36,0
4,76	20	9,8	14,6	21,6
6,25	15	6,5	9,8	14,4
9,10	10	3,3	4,9	7,2

вюститный шлак вели при 1500 °C, на силикатный — при 1250 °C. Отсюда следовало, что потери кобальта при одинаковой высокой температуре с вюститным шлаком должны быть ниже, чем с силикатным.

Заметим, что отношение $[Fe:Co]:(Fe:Co) = K_{Co/Fe}$ было одинаковым и равным 0,04 во всех плавках.

Бесфлюсовая продувка сплава на "Североникеле" резко улучшила показатели гидрометаллургических переделов схемы и применялась вплоть до прекращения плавки конвертерных шлаков на металлический сплав в связи с переходом на извлечение кобальта через файнштейн из железокобальтового кека.

7.1.2. Окисление сплава от плавки окисленной никелевой руды

В институте "Гипроникель" велись обстоятельные исследования по окислению ферроникеля, выплавляемого из окисленных никелевых руд, в особенности применительно к буруктальским рудам.

С.А. Булах и Л.А. Лобик [208] провели продувки синтетического сплава с 5 % Ni, 0,5 % Co при 1600 °C на лабораторном конвертере (поворотной электропечи) с одной формой с порциями сплава по 25 кг.

Продувки до 60 % никеля велись на вюститный шлак, дальнейшие продувки — на силикатный.

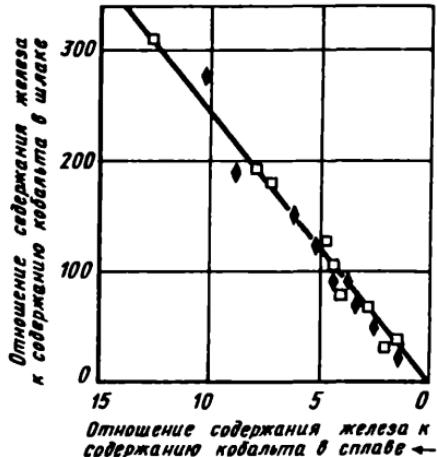


Рис. 7.4. Зависимость между отношением содержания железа к содержанию кобальта в сплаве и шлаке: квадратики — 22–26 % SiO₂, 1250 °C; ромбочки — 0,5 % SiO₂, 1500 °C

7.5. Состав продуктов конвертирования синтетического ферроникеля

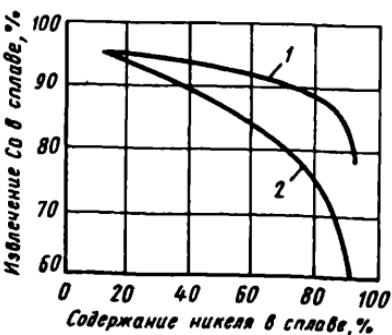
№ опыта	Состав сплава, %				Состав шлака, %			$K_{Ni/Fe}$	$K_{Co/Fe}$
	Ni	Co	Fe	Fe:Co	Ni	Co	Fe		
1	7,1	0,80	91	114	0,05	0,02	51	0,012	0,04
2	8,5	1,02	89	87	0,11	0,03	58	0,020	0,04
3	11,5	1,26	87	69	0,16	0,04	62	0,020	0,04
4	15,6	1,76	81	46	0,16	0,02	61	0,014	0,02
5	19,3	2,24	77	34	0,32	0,10	61	0,021	0,06
6	26,3	2,24	72	32	0,49	0,10	66	0,020	0,05
7	37,9	3,41	57	17	0,55	0,15	57	0,015	0,04
8	47,0	3,75	48	13	0,52	0,19	61	0,009	0,04
9	56,2	3,69	29	7,9	1,56	0,41	57	0,014	0,06
10	71,2	4,11	21	5,1	1,78	0,50	50	0,010	0,05
11	80,6	3,53	11	3,1	4,56	1,09	46	0,013	0,07
12	90,6	1,36	3	2,2	12,6	1,81	29	0,014	0,14

В табл. 7.5 [208] приведены усредненные данные по некоторым плавками для каждого состава сплава. При этом константа равновесия кобальта, за некоторыми исключениями, равна 0,04–0,06, свидетельствуя о приближении к равновесию; константы равновесия никеля "хуже", чем при продувке сплава из конвертерных шлаков (см. табл. 7.1). На это мы обращали внимание и при рассмотрении плавки руды на ферроникель.

По результатам опытных плавок было рассчитано прямое извлечение кобальта и никеля в сплав (рис. 7.5) [208]. Из приведенных данных видно, что при обогащении сплава с 5 до 15 % никеля потери со шлаками невелики. При получении ферроникеля с 60 % никеля извлечение никеля в сплав оставалось высоким — 93,4 %, извлечение кобальта снижалось до 84 %. Дальнейшее обогащение ферроникеля приводило к резкому увеличению потерь металлов со шлаками.

Опытные продувки ферроникеля с 5 % никеля на лабораторном конвертере продолжили С.П. Кормилицын, Л.Ш. Цемехман и В.Г. Вычевров

Рис. 7.5. Извлечение кобальта и никеля в сплав по ходу конвертирования ферроникеля:
1 — никель; 2 — кобальт



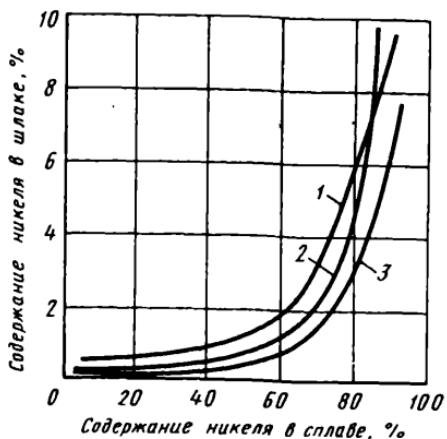


Рис. 7.6. Зависимость содержания никеля в шлаке от содержания никеля в сплаве по ходу продувки ферроникеля:

1 — феррит-кальциевый шлак (5–15 % CaO); 2 — вюститтный шлак; 3 — силикатный шлак (15–25 % SiO)

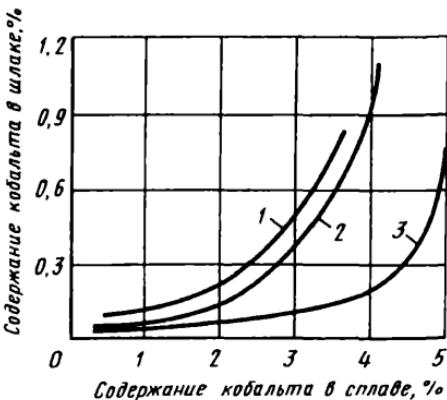


Рис. 7.7. Зависимость содержания кобальта в шлаке от содержания кобальта в сплаве по ходу продувки ферроникеля. Обозначения см. рис. 7.6

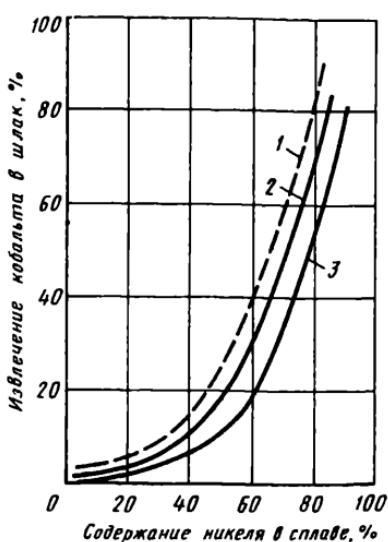


Рис. 7.8. Извлечение кобальта конвертерные шлаки разного состава по ходу продувки ферроникеля. Обозначения см. рис. 7.6

[209, с. 73–95]. Продувки вели при 1550–1600 °C на шлаки разного состава.

Как видно из рис. 7.6–7.8, наименее переход кобальта и никеля был в силикатный шлак, наибольший — в феррит-кальциевый.

Наименее агрессивным к магнезитовому кирпичу были феррит-кальциевые шлаки. Авторы рекомендовали вести конвертирование на феррит-кальциевый и вюститтный шлак также из соображений возможности использовать эти шлаки в качестве железорудного сырья.

Распределение металлов между сплавом и шлаком, как подчеркнули авторы исследования, приближалось к равновесному. Переход кобальта в шлак в заметных количествах начался уже с 20 % никеля. Макси-

Рис. 7.9. Зависимость содержания кобальта от содержания никеля в сплаве

мальное содержание кобальта в сплаве достигалось при 70 % никеля (рис. 7.9) [210].

Полупромышленные испытания были проведены на вертикальном конвертере (объем 8,14 м³) Ново-Тульского металлургического завода с вертикальной фурмой.

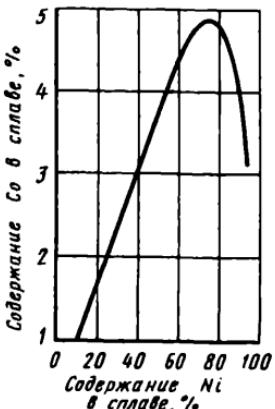
Был использован ферроникель, полученный от электроплавки агломерата окисленной никелевой руды, содержащий 5–8 % Ni, 0,4–0,5 % Co, 1,9–5,2 % Si, 1,3–2 % C, 0,4–2,8 % Cr, 0,5–1,9 % S, марганец, фосфор, 84,7–86,7 % Fe (по разности). Процесс конвертирования состоял из двух периодов. В первом периоде в конвертер загружали известняк, руду для охлаждения и вели процесс окисления примесей — кремния, углерода, хрома. Окисление кремния сопровождалось подъемом температуры и при достижении 1500 °C начиналось окисление углерода с интенсивным кипением от выделяющихся газов.

Во втором периоде после окончания кипения начиналось окисление серы и фосфора, затем — железа, кобальта и никеля. Отсутствие перемешивания приводило к получению относительно богатых шлаков. Для снижения содержания никеля и кобальта перед каждым сливом шлака расплав продували азотом или аргоном и отстаивали.

Лучшие результаты были получены при температуре дутья 1530 °C и получении конвертерного шлака, содержащего 55 % Fe и 20 % CaO; обогащение ферроникеля с 5–7 до 20–25 % никеля сопровождалось переходом в шлак 2–3 % никеля и 60–70 % железа; при этом содержание кобальта в сплаве повышалось с 0,4 до 1,1 %, а в шлак переходило 5–8 % кобальта. Если же продувку вели до получения сплава с 52 % Ni и 4,2 % Co, то в шлак переходило 8 % никеля, более 20 % кобальта и 82 % железа.

Л.Ш. Цемехман, Б.Ф. Вернер и С.П. Кормилицын [209, с. 96–101], используя уравнения выхода продуктов конвертирования и определяя в них содержание никеля и кобальта по константам равновесия, математически описали изменение содержания металлов и извлечение их в сплав по ходу протекания процесса конвертирования и слива шлаков.

Ферроникель можно окислить вне конвертера в твердом состоянии — методом окислительного обжига в присутствии паров воды и углекислого газа [В.С. Морачевская, 209, с. 62–72]. При обжиге таким способом ферроникеля с 5,8 % Ni и 0,4 % Co после электроплавки



огарка получали сплав (24,5 % Ni и 1,5 % Co) с извлечением в него до 96 % никеля, 88 % кобальта, 21 % железа, что мало отличается от приведенных выше показателей обогащения сплава конвертирования.

Процесс плавки окисленной никелевой руды на ферроникель был освоен впервые в СССР на Буруктаульском никелевом заводе в 1970 г. в опытно-промышленном масштабе и получил промышленное применение. На Побужском никелевом заводе, пущенном в 1972 г., технологическая схема заключается в выплавке ферроникеля в электропечи, десульфуризации его содой в ковше и рафинировании кислородными продувками дуплекс-процессом: в конвертере с кислой футеровкой от Si, Cr, C, в конвертере с основной футеровкой от S и P. В основном конвертере можно продолжать продувку для обогащения ферроникеля. Перемешивание расплава азотом не понадобилось.

Поведение никеля и кобальта при конвертировании описано разработчиками процесса С.П. Кормилицыным, Л.Ш. Цемехманом, Б.П. Онициным и др. [145, 210].

В табл. 7.6 приведен состав шлаков рафинирования ферроникеля по стадиям процесса. Никель и кобальт в них в основном находятся в металлической форме.

В табл. 7.7 показано извлечение никеля и кобальта из чернового в рафинированный ферроникель по результатам опытных плавок с загрузкой руды. В плавке № 1 ферроникель был обогащен с 6,4 до 8,1 % никеля, в остальных плавках обогащения почти не было. Соответственно и потери никеля и кобальта были невелики.

Практически извлечение никеля в конвертерном переделе от чернового до товарного рафинированного ферроникеля с 7–8 % Ni составляет 92 %, кобальта 84 %, железа 72 %. Потери со шлаками никеля 5 %, кобальта 8 %.

Из приведенных материалов видно, что методом окислительных продувок отделение кобальта и железа от никеля практически невозможно; при глубокой продувке ферроникеля в шлак вместе с кобальтом переходит много никеля; с повышением содержания никеля в шлаке он становится все более тугоплавким и для поддержания в жидком состоянии требуется повышение температуры сверх 1600 °C, что не может выдержать футеровка.

Поэтому наиболее рациональным является поставка ферроникеля с кобальтом тем потребителям, которые используют в своих сплавах как никель, так и кобальт, например, в производстве магнитов.

Если кобальта в ферроникеле мало, то извлечением его можно пренебречь, выдавая ферроникель с общим содержанием никеля + кобальта и оплатой по цене никеля, как это принято за рубежом.

7.6. Состав рафинировочных шлаков, %

№ пробы	Ni	Co	Fe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Cr ₂ O ₃	MnO
Шлаки из кислого конвертера									
1	0,46	0,055	28	39	1,3	1,5	1,3	10	2,5
2	0,32	0,030	29	42	1,3	2,1	1,2	10	2,5
3	0,13	0,014	17	51	1,5	0,7	1,7	12	3,3
Шлаки из основного конвертера									
1	0,75	0,06	39	3,8	0,1	25	2,1	11	0,7
2	0,30	0,04	46	6,2	0,1	24	1,4	11	0,9

7.7. Извлечение никеля и кобальта в рафинированный ферроникель

Показатель	Плавка			
	1	2	3	4
Загружено				
Черновой ферроникель, т	9,2	9,6	9,2	9,2
Руда, т	1,3	0,4	0,9	0,8
Содержание в ферроникеле, %:				
Ni	6,4	5,5	5,7	5,6
Co	0,36	0,28	0,31	0,29
Содержание в руде, %:				
Ni	1,2	1,1	1,1	1,1
Co	0,09	0,09	0,09	0,09
Получено				
Рафинированный ферроникель, т	7,5	8,9	8,3	8,4
Содержание в ферроникеле, %:				
Ni	8,1	5,8	6,3	6,2
Co	0,43	0,31	0,36	0,32
Извлечение в рафинированный ферроникель, %:				
никеля	99,8	97,4	97,7	100,1
кобальта	96,8	101,4	100,2	98,9

Если же кобальта в руде много и извлечение его из ферроникеля представляет интерес, то могут быть применены такие процессы, как сульфидирование, совместная плавка со штейном, автоклавное выщелачивание, карбонилирование.

Так, на заводе в Дониамбо ферроникель продувают в конвертере серой до получения файнштейна, из которого кобальт извлекают по известным схемам, которые описаны в следующем разделе.

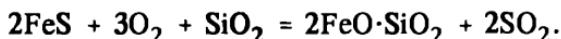
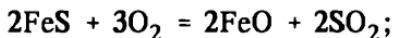
В целом можно сделать вывод, что окисление рудного ферроникеля необходимо для рафинирования от вредных примесей; что касается его обогащения, то оно определяется дальнейшим использованием и желательно лишь в минимальных размерах с целью предотвращения потери рафинированного железа.

Ферроникель, полученный из конвертерных шлаков, также не должен подвергаться глубокому окислению и может быть переработан для извлечения кобальта, как указано выше, или совместно с кобальтовым штейном, повышая степень его металлизации.

7.2. КОНВЕРТИРОВАНИЕ НИКЕЛЕВЫХ И МЕДНО-НИКЕЛЕВЫХ ШТЕЙНОВ

Для окисления штейновых расплавов наибольшее распространение получили горизонтальные конвертеры периодического действия с боковыми фирмами. В настоящее время в металлургии меди получают распространение также вертикальные и наклонные врачающиеся конвертеры, появились агрегаты непрерывного действия. Описание работы таких конвертеров можно найти в книге А.В. Гречко, В.В. Мечева и др. [211]. Однако поведение кобальта в процессах, осуществляемых в таких агрегатах, не описано и наши сведения ограничиваются практикой работы горизонтальных конвертеров.

В процессе окисления штейна первоначально происходит накопление кислорода в расплаве без выделения диоксида серы. Кислород окисляет металлическое железо штейна и растворяется в штейне в форме оксидов железа, образуя оксисульфид $\text{FeO}-\text{FeS}$. После насыщения расплава кислородом начинается выделение SO_2 по реакциям:



Заметим, что в процессе конвертирования штейна по указанным реакциям идет окисление только серы, а железо лишь обменивает серу на кислород, т.е. не меняет валентности и не окисляется. Окисление железа имеет место лишь при образовании магнетита.

7.2.1. Поведение никеля и кобальта при конвертировании никелевых штейнов

Никелевые штейны, получаемые при шахтной плавке окисленных никелевых руд, отличаются высоким содержанием металлического железа. При конвертировании это приводит к быстрому разогреву конвертера и разрушению футеровки. Для удержания температуры в конвертере не выше 1250 °С, как правило, на залитый в конвертер штейн дают холодные присадки — оборотные продукты, твердый штейн, а к концу процесса — вторичное сырье. Кварц подают по возможности равномерно, стремясь получить конвертерные шлаки с 25—28 % SiO_2 .

При соблюдении этих правил и использовании высококачественных хромомагнезитовых огнеупоров различных марок длительность кампании конвертера составляет 5—7 сут, а после трехкратной замены прогоревшей футерованной зоны конвертер ставят на капитальный ремонт.

Поведение металлов при конвертировании уфалейского никелевого штейна показано на рис. 7.10 [212]. По мере удаления железа из штейна содержание никеля в нем растет вплоть до получения файнштейна. При этом часть никеля переходит в конвертерный шлак; в соответствии с ЗДМ при малом содержании железа в шпурштейне содержание никеля в шлаке резко возрастает, достигая 6—10 %.

Распределение кобальта, занимающего промежуточное положение между никелем и железом, при окислении расплава имеет более сложный характер. По мере снижения содержания железа в шпурштейне доля кобальта, переходящего в шлак, возрастает в большей степени, чем переход никеля, и наступает положение, когда потери кобальта со шлаком так велики, что содержание его в шпурштейне падает, а вслед за этим снижается и его содержание в конвертерном шлаке.

Состав продуктов конвертирования никелевого штейна, начиная с 46 % никеля, приведен в табл. 7.8 [69]. Из

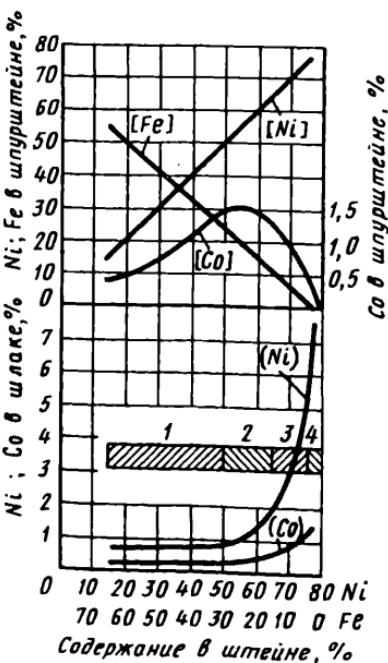


Рис. 7.10. Изменение содержания никеля и кобальта в штейне и в шлаке по ходу конвертирования никелевого штейна на УНК

7.8. Состав продуктов конвертирования никелевого штейна и шпурштейна от обеднения конвертерных шлаков

таблицы видно, что при снижении содержания железа в шпурштейне с 27,5 до 1,1 % содержание никеля в конвертерных шлаках увеличилось с 0,68 до 7,50 %, кобальта — с 0,15 до 0,67 %. Процесс шел при температуре 1250 °С и лишь к концу операции температура снизилась до 1210 °С. В соответствии с высокой температурой конвертерные шлаки отличались высоким содержанием диоксида кремния.

Условные константы равновесия были малы, что характерно для богатых шпурштейнов, так же как низкое содержание в них кислорода — сумма основных компонентов равна 97—100 %.

Обращает на себя внимание увеличение степени металлизации шпурштейна по ходу продувки, вплоть до 100 % при 1,1 % Fe. Рост степени металлизации подтверждается совпадением констант равновесия, подсчитанных по общему железу в шпурштейне и по Fe⁰.

Максимальное содержание кобальта в шпурштейне (0,93 %) соответствует содержанию железа 13,8 %.

Операция конвертирования шпурштейна от обеднения конвертерных шлаков, приведенная в табл. 7.8, имеет аналогичные показатели.

Более наглядно поведение кобальта при конвертировании более богатых кобальтом продуктов иллюстрирует табл. 7.9. Эти данные были получены при операциях приготовления анодной массы в бывшем пироотделении кобальтового цеха "Южуралникеля" [148]. Они в значительной мере воспроизводятся процессом получения автоклавной массы в конвертерах, описанным ранее.

Максимальное содержание кобальта в шпурштейне (4 %) в операции 1 достигалось при 12—16 % Fe и падало до 1,9 % при удалении железа до 1,2 %. Расчет извлечения сделан по уравнениям Н.С. Грейвера. Как видно из табл. 7.9, извлечение никеля в шпурштейн было высоким — не ниже 89 %; треть кобальта переходила в шлак при содержании в шпурштейне 12 % Fe, а при содержании железа 1,2 % в шпурштейне оставалось всего 24 % кобальта.

Операция 2 приготовления анодной массы интересна высоким содержанием кобальта — 10,8 %. При этом конвертерный шлак содержал 5,5 Со — больше, чем никеля (4,6 %).

Температура процесса была низкой — порядка 1100—1150 °С вследствие малых размеров конвертера и, вероятно, меньшей металлизации. Соответственно конвертерные шлаки содержали 12—18 % SiO₂.

Технологические схемы извлечения кобальта из никелевого сырья варьируются в зависимости от того, предусматривается переработка конвертерных шлаков в отдельно кобальтовой ветви производства или основное количество кобальта извлекают через файнштейн на стадии электролиза никелевых анодов.

7.9. Состав продуктов конвертирования кобальтово-никелевого штейна

№ слива	Шпурштейн			Шлак			Условная константа равновесия	Извлечения в шпурштейн, %		
	Масса, т	Содержание, %		Содержание, %				$K_{Ni/Fe}$	$K_{Co/Fe}$	Никель
		Ni	Co	Fe	Ni	Co	Fe			
Операция 1										
—	100	22,8	2,14	47,8	—	—	—	—	—	100
1	65	33,2	2,69	37,3	2,50	0,81	60	0,042	0,19	95
2	57	37,7	3,28	31,7	2,50	0,45	60	0,035	0,07	94
3	50	41,8	3,40	26,1	2,50	0,62	60	0,026	0,08	93
4	47	44,9	3,50	25,8	2,50	0,70	60	0,024	0,09	92
5	41	54,1	4,00	15,8	2,50	0,61	60	0,012	0,04	97
6	34	60,0	4,05	11,7	2,50	0,86	60	0,012	0,04	90
7	32	64,5	3,63	8,6	3,1	0,91	60	0,006	0,04	90
8	30	69,4	3,63	4,7	3,2	0,98	60	0,003	0,02	91
9	27	74,8	3,11	4,2	3,3	1,21	60	0,002	0,03	89
10	25	81,1	1,88	1,2	3,8	1,59	60	0,001	0,02	89
Операция 2										
—	100	30	9,0	38	—	—	—	—	—	100
1	88	34	9,4	27	1,3	2,0	52	0,019	0,11	98
2	67	44	9,8	21	1,1	2,7	55	0,010	0,11	98
3	64	46	10,4	17	1,8	3,4	57	0,012	0,10	98
4	51	56	10,8	10	4,6	5,5	54	0,015	0,09	61

В первом случае стремятся вести конвертирование так, чтобы максимальное количество кобальта перевести в конвертерный шлак, во втором случае создаются схемы с возвратом кобальта из конвертерного шлака в файнштейн.

На уральских заводах, где никель не подвергается электролизу, стремятся оставить минимальное содержание железа и кобальта в файнштейне; в кобальтовой ветви при приготовлении анодной массы для электролиза в кобальтовом цехе оставляли 6–12 % Fe, при получении автоклавной массы содержание железа удерживают на уровне 5 %.

Процесс конвертирования никелевого штейна может быть разделен на четыре периода (см. рис. 7.10) [69, 174].

1-й период — набор горячего и холодного штейна, продувка с кварцем, слив шлаков при достижении 40–50 % никеля в обогащенном штейне (шпурштейне). Введение набора на богатом шпурштейне способствует переходу кобальта в шлак. К концу периода шпурштейн содержит, %: до 55 Ni, 15–18 Fe; 1,4–1,6 Co; 26 S. Слитый шлак называют рядовым.

Во 2-м периоде продолжают набор и частично обогащают шпурштейн холостыми продувками без заливки штейна. Шпурштейн содержит до 65 % Ni; 8–10 % Fe; 1,2–1,4 % Co. Отличительной особенностью этого периода является повышение вдвое содержания никеля и кобальта в шлаках, которые названы нами промежуточными.

3-й период начинается с перелива шпурштейна из всех конвертеров в один и заключается в холостых продувках, вплоть до получения файнштейна. Шлаки этого периода к концу продувки содержат до 6–8 % Ni, 1,8–2,0 % Co.

В 4-м периоде файнштейн рафинируют добавками штейна и дополнительными продувками с доведением содержания кобальта до 0,3–0,4 %, железа — до 0,2–0,3 %. Содержание серы в файнштейне снижается до 20–21 %, металлизация его ($Fe^0:Fe$) растет.

В табл. 7.10 приведено распределение никеля и кобальта по типам шлаков. В дальнейшем тексте шлаки промежуточные и холостых продувок объединены как богатые, причем граница их получения может сдвигаться.

На "Южуралникеле" рядовые, а затем богатые конвертерные шлаки заливают в конвертеры обеднения, стремясь обогатить массу кобальтом.

Рафинирование начинают при 75 % Ni (фиолетовая проба на ломке). С этой целью шлак сливают по возможности полностью, заливают штейн или конвертерный шлак, продувают 10–15 мин, сливают шлак и анализируют файнштейн на кобальт; при содержа-

7.10. Распределение металлов и SiO_2 , %, по конвертерным шлакам разной стадии конвертирования

Шлак	Длительность периода, ч	Масса, %	Co		Ni		Fe		SiO_2	
			β	ϵ	β	ϵ	β	ϵ	β	ϵ
Рядовой	5	62,7	0,35	36,3	0,76	29,5	55,8	66,5	27,9	60,2
Промежуточный	2	25,1	0,64	26,6	1,50	23,2	48,9	23,3	31,9	27,7
Холостых продувок	2	7,3	1,87	22,6	6,48	29,2	45,3	6,3	28,3	7,1
Рафинировочный	3	4,9	1,81	14,5	6,00	18,1	42,5	3,9	29,7	5,0
Всего и в среднем	12	100,0	0,61	100,0	1,62	100,0	—	100,0	—	100,0

нии более 0,5 % Со рафинирование повторяют. Затем загружают кварц и ведут продувку до готовности файнштейна — до желтой пробы на ломке. По ТУ файнштейн должен содержать не более 0,26 % Fe, 0,38 % Со. Кварца дают столько, чтобы образовалась корка горошкового шлака, из-под которого сливают файнштейн.

На "Уфалей никеле" рядовые конвертерные шлаки направляют на обеднительные электропечи в кобальтовую ветвь производства, а богатые шлаки предварительно обедняют в конвертере для возвращения никеля в никелевое производство. Шлаки рафинирования сворачивают и оставляют в конвертере для размычки в следующей операции.

В табл. 7.11 приведена расходная часть баланса процесса конвертирования на "Уфалей никеле". В файнштейн переходит и "теряется" до 15 % кобальта; конвертерные шлаки в среднем содержали 0,4 % Со, 0,8 % Ni.

Как видно из баланса, вместе с конвертерным шлаком сливали в ковш до 10 % никеля в виде штейна. Известно, что чем меньше содержание SiO_2 в конвертерном шлаке, тем труднее он отделяется от штейна и большая доля его сливаются вместе со шлаком. Поэтому полагается выливать конвертерный шлак из ковша не до конца, замораживая остаток с никелем в виде корки.

Весьма эффективным способом существенного уменьшения соотношения никеля к кобальту и максимальной концентрации кобальта в кобальтовом штейне является продувка шпурштейна от обогащения

* Цвет ломковых проб по ходу продувки меняется от серого, черного, фиолетового, красного (0,6 % Fe), малинового до желтого (0,20 % Fe).

**7.11. Расходная часть баланса конвертирования никелевого штейна
(10 суток наблюдений)**

Статья	Масса, т (усл.)	Co		Ni		Fe		S	
		β	ϵ	β	ϵ	β	ϵ	β	ϵ
Файнштейн	100	0,40	14,5	77,3	82,5	0,17	0,1	21,6	18,3
Конвертерный шлак	553	0,32	64,9	0,79	4,7	54,9	87	2,44	11,5
Штейн, слитый со шлаком	55	0,79	16,1	16,9	10,0	50	8	23,0	10,8
Корки, пыль, газы и невязка	—	—	4,5	—	2,8	—	5	—	59,4
Всего	—	—	100,0	—	100,0	—	100,0	—	100,0

конвертерных шлаков на вторичный конвертерный шлак. Такая операция осуществлялась на "Южуралникеле" длительное время; после упрощения схемы и отмены этой операции переход никеля в кобальтовую ветвь производства заметно увеличился.

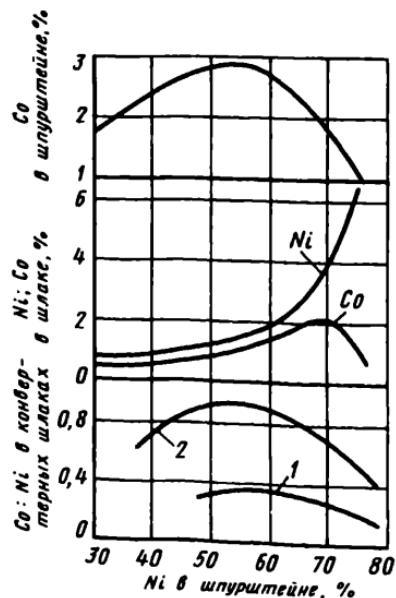
Результаты наблюдений при опытной продувке шпурштейна на "Уфалейникеле" приведены на рис. 7.11 [69, 174].

Как видно из рис. 7.11, при продувке шпурштейна максимальному содержанию в нем кобальта (3 %) соответствовало 55 % никеля; дальнейшая продувка до 75 % никеля сопровождалась снижением содержания кобальта до 1 %. Во вторичном конвертерном шлаке наивысшее содержание кобальта достигало 2 % при 70 % Ni в шпурштейне; при этом в шлаке было 3,5 % Ni. Продолжение конвертирования приводило к снижению содержания кобальта в шлаке и возрастанию содержания никеля до 7 %. Отношение Co:Ni во вторичном конвертерном шлаке составило в среднем 0,8:1, что в 2,3 раза выше, чем в первичном конвертерном шлаке. Во вторичный шлак переходило 67–87 % кобальта, 7–17 % никеля.

Опытные плавки и расчеты показали, что при продувке до 72–75 % Ni

Рис. 7.11. Состав продуктов конвертирования шпурштейна, полученного при обеднении конвертерных шлаков рудным штейном:

1 — отношение Co:Ni в первичном конвертерном шлаке; 2 — то же во вторичном



в шпурштейне во вторичный конвертерный шлак, содержащий в среднем 2,8 % Ni, 1,1 % Co, 48 % Fe, 29 % SiO₂, можно перевести до 50 % кобальта и 10 % никеля из всей массы первичных конвертерных шлаков.

Однако осуществить концентрацию кобальта и отделение его от никеля таким способом на "Уфалейникеле" оказалось невозможным. С одной стороны, для обеднения всех конвертерных шлаков потребовалось бы более половины всего жидкого штейна, с другой — объем шпурштейна при продувке от рудного штейна до шпурштейна сокращается в несколько раз, оголяя фурмы конвертера.

7.2.2. Совместное конвертирование никелевого штейна с ферроникелем

Одним из способов извлечения кобальта из ферроникеля является совместное конвертирование ферроникеля с никелевым штейном до файнштейна с переводом кобальта в конвертерный шлак.

В 1958 г. под руководством С.С. Тавастшерна [218] были проведены опыты по переработке никелевой крицы совместно со штейном в промышленном конвертере комбината "Южуралникель". В конвертер заливали штейн шахтных печей и добавляли в качестве холодной присадки крицу, которая содержала 2,5 % Ni; 0,17 % Co; 71,5 % Fe; 2 % C и 18,5 % шлака. Крицу загружали совместно с кварцем.

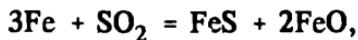
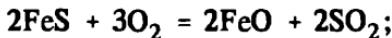
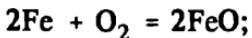
Было проведено три опыта, в каждом из которых начало переработки крицы было приурочено к разным стадиям продувки штейна. Показатели продувок приведены в табл. 7.12.

В процессе продувки температура оставалась на обычном для конвертирования штейна уровне (около 1220 °C); лишь при повышении расхода дутья сверх 140 м³/мин температура поднялась до 1320 °C. Было установлено, что непрерывная и равномерная загрузка крицы обеспечивала устойчивое поддержание температуры фурменного пояса конвертера и поверхности расплава.

Было установлено почти полное отсутствие десульфуризации — в газах не было диоксида серы. Сера распределялась между штейном и конвертерным шлаком. Было дано объяснение этому протеканием следующих реакций:

7.12. Показатели совместной переработки крицы с никелевым штейном

Показатель	№ опыта		
	1	2	3
Состав исходного штейна, %:			
Ni	16,2	21,8	29,6
Co	0,76	0,60	1,56
S	20,2	26,0	20,4
Количество переработанной крицы от массы штейна, %	212	162	160
Состав полученного штейна, %:			
Ni	44,0	39,4	55,0
Co	1,0	1,04	1,61
S	27,1	28,0	24,7
Выход шлака от массы штейна, %	500	371	352
Состав шлака, %:			
Ni	0,50	0,56	0,67
Co	0,15	0,12	0,34
Fe	43,0	44,5	43,1
S	2,2	2,6	1,8
SiO ₂	29,8	27,5	31,5
Температура, °C	1210	1220	1210
Извлечение никеля, %:			
в штейн	89,6	90,0	91,0
в шлак	11,6	8,1	7,1
Потери кобальта со шлаком, %	26,8	15,6	11,5
Извлечение серы, %:			
в штейн	57,6	62,1	65,7
в шлак	43,0	36,1	30,0



что близко к представлению об образовании окиссульфидов. Именно отсутствие десульфуризации обеспечивает возможность переработки одной порцией штейна большого количества металлического железа.

Содержание никеля и кобальта в конвертерных шлаках было обычным для конвертирования штейна; в штейн переходило 90 % никеля, 58–66 % кобальта.

Полученный сульфидный расплав дорабатывали, получая обычный файнштейн.

Расчеты показали технологическую и экономическую целесообразность совместного конвертирования штейна и ферроникеля, содержащего более 10 % Ni. Для переработки более бедного ферроникеля было рекомендовано заменять никелевый штейн синтетическим сульфидным расплавом.

Промышленные испытания были продолжены под руководством Н.Т. Таращука [219]. В 20-тонный конвертер заливали штейн и загружали полученный при электроплавке ферроникель кусками 15–50 см по 2–4 т. Состав исходных материалов приведен в табл. 7.13, результаты опытов — в табл. 7.14 [219]. Получившийся в результате опытов шпурштейн додували до файнштейна обычного состава; конвертерный шлак направляли, как обычно, на обеднение.

7.13. Состав исходных материалов, %

Материал	Ni	Co	Fe	S	Si	Cr	Cu	C
Никелевый штейн	15	0,7	60	19	—	—	—	—
Бедный ферроникель	8,6	0,43	84,3	1,5	2,6	1,2	1,4	—
Богатый ферроникель	21,1	1,23	77,6	0,09	Следы	Следы	—	0,04

7.14. Показатели совместной переработки ферроникеля с никелевым штейном

Показатель	Штейн	Штейн с ферроникелем			
		бедным		богатым	
		1	2	3	4
Переработано на единицу штейна, %:					
ферроникеля	—	150	214	117	264
холодных оборотов	210	15	19	83	143

Показатель	Штейн	Штейн с ферроникелем			
		бедным		богатым	
		1	2	3	4
Состав исходного шпурштейна, %:					
Ni		29,8	37,4	34,3	32,6
Co		1,07	1,40	1,24	1,20
S		25,1	25,1	24,4	23,1
Состав шпурштейна через 35 мин после последней загрузки ферроникеля, %:					
Ni	—	61,6	61,8	59,7	55,8
Co	—	0,94	0,98	1,07	1,59
S	—	25,5	22,4	24,9	16,8
Продолжительность продувок до содержания 50–55 % Ni, мин	330	210	210	150	180
Выход шлака от массы переработанного штейна и ферроникеля, %	124	135	146	120	115
Состав шлака, %:					
Ni		1,93	2,10	2,22	1,17
Co		0,38	0,46	0,46	0,42
Fe		47,3	51,4	54,1	54,2
Fe ₃ O ₄		5,7	3,1	3,4	4,4
SiO ₂		29,1	29,4	31,3	27,5
MgO		3,6	3,2	2,8	2,9
S		1,4	1,0	1,8	2,1
Расход воздуха, м ³ /мин	124	175	163	161	182
Температура процесса, °C	1234	1286	1281	1269	1260

Как видно из табл. 7.14 температура процесса конвертирования с ферроникелем превышала обычную на 30–50 °C. Максимальное количество переработанного ферроникеля достигало 214 и 264 % к массе штейна; за 8-часовую плавку перерабатывали до 18 т ферро-никеля.

При расходе воздуха 170 м³/мин скорость окисления и шлакования железа была равна 79 кг/мин, а скорость растворения кускового ферроникеля — 43 кг/мин, хотя температура расплава была относительно высокой (1273 °C). Малая скорость растворения больших кусков ферроникеля ограничивала количество перерабатываемого

сплава; очевидно, что для совместной переработки со штейном ферроникель желательно гранулировать.

При продувках с ферроникелем благодаря несколько повышенной температуре процесса и меньшим ее колебаниям фурмы стали лучше, их реже приходилось чистить, а расход дутья возрос на 30—40 %.

Содержание серы в штурштейне и магнетита в шлаке при совместной продувке было ниже, чем при продувке одного штейна, что характеризует повышенную степень металлизации.

Баланс никеля и кобальта не проводили, но переход этих металлов в конвертерные шлаки практически не отличался от обычного, как это видно из анализов, приведенных в табл. 7.14.

Автор пришел к выводу о возможности совместной переработки ферроникеля со штейном в соотношении до 2,6:1 при одновременной загрузке холодных присадок до 140 % к массе штейна. Для снижения выхода конвертерного шлака и повышения производительности конвертера рекомендовано перерабатывать богатый ферроникель, содержащий как минимум 10—15 % Ni.

А.В. Петров и С.С. Тавастшерна [220] на основе проведенных выше опытных данных рассчитали материальные и тепловые балансы совместного конвертирования ферроникеля со штейном и пришли к следующим выводам.

1. При конвертировании штейна с 16 % Ni и 20 % S можно переработать на единицу штейна 2,13 единиц ферроникеля, содержащего 27 % (Ni + Co). Чем беднее ферроникель, тем большее его количество может быть переработано на единицу массы штейна; это количество определяется балансом серы.

2. Независимо от состава ферроникеля максимальная температура процесса конвертирования достигает 1330 °C при условии сохранения определенной пропорции между расходом дутья и количеством добавляемых ферроникеля и кварца; при превышении расхода ферроникеля температура процесса снижается.

3. Переработка ферроникеля совместно со штейном позволяет максимально использовать серу штейна. При этом выброс серы в атмосферу сокращается до минимума.

Приведенные экспериментальные данные и расчеты подтверждают, что совместная переработка ферроникеля со штейном или со специально приготовленным сульфидным расплавом позволяют разделить никель и кобальт ферроникеля на уровне, аналогичном для переработки штейна.

Главным преимуществом сульфидирования ферроникеля перед плавкой на штейн является высокое извлечение кобальта при плавке на ферроникель; кроме того, сульфидирование ферроникеля требует меньшего расхода сульфидизатора, так как выход ферроникеля от руды составляет всего 5–10 %, а десульфуризация в процессе сульфидирования меньше, чем при шахтной плавке на штейн.

7.2.3. Поведение никеля и кобальта при конвертировании медно-никелевых штейнов

На комбинатах, перерабатывающих медно-никелевое сырье, технологические схемы предусматривают извлечение кобальта через файнштейн, причем кобальт сопутствует никелю на всех переделах и выделяется лишь из раствора при электролизе никеля.

Для сохранения кобальта в файнштейне в процессе конвертирования осуществляется ряд приемов, к числу которых относятся:

ведение набора в конвертер на бедном штейне с частым сливом образующегося шлака;

получение конвертерных шлаков с максимальным содержанием диоксида кремния; по рекомендации никелевого завода НГМК, при содержании железа в шпурштейне более 25 % конвертерный шлак может содержать 16–18 % SiO_2 , при дальнейшем снижении содержания железа, когда получаются более богатые шлаки, — 22–24 % SiO_2 ;

возврат "кобальтового" штейна от обеднения конвертерных шлаков на никелевое конвертирование;

заливка ковша штейна перед сливом конвертерного шлака для его обеднения;

заливка кобальтового штейна и загрузка богатых оборотных продуктов на обогащенный шпурштейн в конце периода набора;

снижение температуры в конвертере к концу процесса — при варке файнштейна;

сохранение в готовом файнштейне 2–4 % Fe;

размывка свернутого шлака от предыдущей плавки продувкой со свежим штейном и перелив обогащенного штейна в конвертер, ведущий варку файнштейна;

обеднение богатых конвертерных шлаков свежим штейном в отдельном конвертере и перелив обогащенного штейна на варку.

Наличие конвертеров большой емкости и большой выход штейна при плавке медно-никелевых руд позволяет вести конвертирование без переливов, т.е. каждый конвертер может вести процесс от набора до варки файнштейна, независимо от других конвертеров. Поэтому

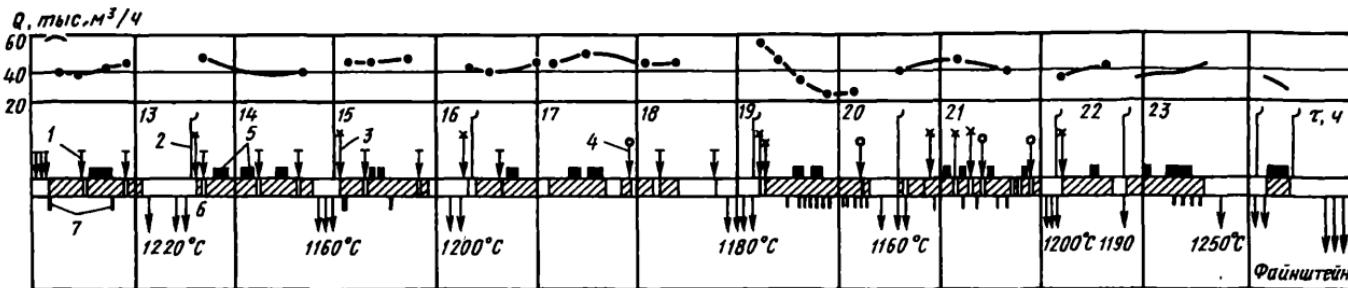


Рис. 7.12. Циклограмма работы конвертера при проведении опытной плавки на "Североникеле"; заштриховано время под дутьем:

Q — расход воздуха; 1 — заливка штейна РТП; 2 — отбор пробы; 3 — загрузка холодных присадок; 4 — заливка штейна ОЭП; 5 — загрузка кварцита (длительность в минутах); 6 — слив шлака; 7 — формовка. Каждая стрелка соответствует одному ковшу

7.15. Состав, количество и температура продуктов конвертирования медно-никелевых штейнов на "Североникеле" по сливам шлака

Продукт	Содержание в штейне, шпурштейне, %								μ , %	Длительность продувки, мин		
	Ni	Cu	Co	Fe			S	Σ				
				Всего	В том числе							
					Fe ⁰	Fe ₃ O ₄						
Штейн РТП	7,12	6,01	0,37	61,0	5,8	5,9	27,8	102,3	9,5	—		
Штейн ОЭП	8,41	6,11	1,00	60,3	5,9	8,4	23,1	98,9	9,8	—		
Слив 1	10,3	9,5	0,79	44,7	5,3	14,3	24,1	89,4	11,8	52		
" 2	13,4	9,6	0,76	42,7	4,9	10,0	21,3	87,8	11,5	67		
" 3	16,4	10,3	0,81	41,3	5,0	11,5	20,7	89,5	12,1	49		
" 4	23,9	15,2	1,11	32,0	5,6	8,3	26,5	98,7	17,5	99		
" 5	26,2	17,1	1,52	28,0	6,8	6,1	24,7	97,5	24,3	59		
" 6	30,0	19,0	1,87	22,4	8,7	5,6	25,7	99,0	38,8	64		
" 7	32,5	23,5	2,37	16,5	6,0	3,8	25,0	99,9	36,4	29		
" 8	38,0	26,8	2,13	7,9	3,2	1,5	23,6	98,4	40,5	45		
Файнштейн	40,2	30,3	1,97	3,6	3,4	—	23,6	99,6	94,4	—		

последними двумя приемами часто пренебрегают, увеличивая циркуляцию кобальта между переделами плавильного цеха.

В качестве примера соблюдения режима в интересах сохранения максимального количества кобальта в файнштейне приведем результаты опытной плавки на комбинате "Североникель", проведенной под руководством И.Д. Резника, М.С. Четверткова, В.А. Одинцова и А.С. Анджапаридзе [70].

На рис. 7.12 приведена циклограмма плавки, в табл. 7.15 — состав, количество и температура продуктов конвертирования этой плавки.

Из циклограммы видно, что длительность плавки была равна 12 ч, причем первые 7 ч шел набор на бедной массе.

Процесс вели относительно короткими продувками с получением и сливом конвертерного шлака в количестве не более 2—3 ковшей и последующей заливкой не более двух ковшей штейна, в том числе одного перед сливом очередной порции шлака.

Сначала в конвертер заливали штейнrudнотермических электропечей (РТП) и загружали кварцит, затем заливали более богатый штейн электропечей обеднения (ОЭП) и загружали холодные присадки.

При каждом сливе отбирали пробу шпурштейна путем погружения стакана в ванну конвертера через горловину и соответствующую пробу конвертерного шлака ложкой.

Температура сливаемого шлака — от 1180 до 1250 °С, температура кладки конвертера в районе футменного пояса — от 1230 до 1290 °С.

Штейн ОЭП, заливавшийся в конвертер, содержал в 2,8 раза больше кобальта и несколько меньше серы, чем штейн РТП, однако степень металлизации была в обоих штейнах почти одинаковой. Сумма основных компонентов в штейнах была близка к 100 %.

После продувки и первого слива шлака сумма основных компонентов шпурштейна снизилась до 89,4 % и снова приблизилась к 100 % лишь после 4-й или 6-й продувки, когда содержание железа заметно снизилось. В штейнах присутствовал магнетит, содержание которого падало по мере уменьшения содержания железа. Заметим, что при пересчете магнетита на кислород сумма компонентов в бедных штейнах все же не достигала 100 %; так, в штейне после слива 1 содержание кислорода по расчету равно 3,9 %, а сумма компонентов — 93,3 %, т.е. в расплаве присутствовал окисульфид.

Одновременно с магнетитом в шпурштейне находилось металлическое железо; по мере продувки степень металлизации росла и при содержании 7,9 Fe_{общ} она достигла 40 %, а в файнштейне — 94 %.

Конвертерные шлаки содержали 24—28 % SiO₂; низкое содержание (16,4 %) SiO₂ в сливе 5 объясняется холодным ходом конвертера

7.16. Распределение никеля и кобальта, %

Материал	Никель	Кобальт
Загружено		
Штейн РТП	50,9	25,8
Штейн ОЭП	21,0	27,0
Анодный шлак	6,8	12,5
Оборотные продукты	3,7	2,1
Уфалейский штейн	2,1	7,3
Металлоотходы и пр.	15,5	25,3
Всего	100,0	100,0
Получено		
Файнштейн	72,3	34,4
Конвертерный шлак	17,6	63,9
В том числе:		
сливы 1—4	4,2	15,4
" 5—7	10,7	22,7
" 8	2,7	24,9
Невязка и остаток в конвертере	10,1	1,7

вследствие загрузки в этот период большого количества холодных присадок. Именно в шлаке этого слива содержание магнетита было наивысшим — 22,3 %.

Содержание никеля и кобальта в конвертерных шлаках удовлетворительно подчинялось уравнению условной константы равновесия при подстановке содержания металлического железа Fe^0 в штейне вместо $Fe_{общ}$.

Условные константы для никеля колебались около равновесного значения 0,005, для кобальта — около равновесного значения 0,03. Более богатые шлаки сливов 5 и 6 были получены при охлаждении расплава холодными присадками и повышенном содержании магнетита.

В табл. 7.16 показано распределение никеля и кобальта по продуктам плавки. Ориентировочный материальный баланс составили путем учета емкости ковшей с расплавами (взвешивали только полученный файнштейн). Прямое извлечение в файнштейн составило 72,3 %

никеля и 34,4 % кобальта; если отнести невязку баланса на файнштейн, оставшийся в конвертере из-за большого количества кварцита, загруженного для сворачивания последних шлаков, то извлечение никеля составит 82,4 %, кобальта 36,1 %.

Следует отметить, что кобальт, не извлеченный в файнштейн, попадает в конвертерный шлак и частично извлекается в следующем цикле обеднение — конвертирование, как это показано, например, в [213].

Выход шлаков набора (первые четыре слива) составил 55 % от общей массы конвертерных шлаков; в среднем они содержали 0,55 % Ni; 0,22 % Co и в них перешло 24 % никеля, 25 % кобальта от общего количества этих металлов, перешедших в шлаки.

Рис. 7.13. Зависимость содержания кобальта и никеля в шпурштейне и файнштейне от содержания в нем железа

1 — кобальт; 2 — никель

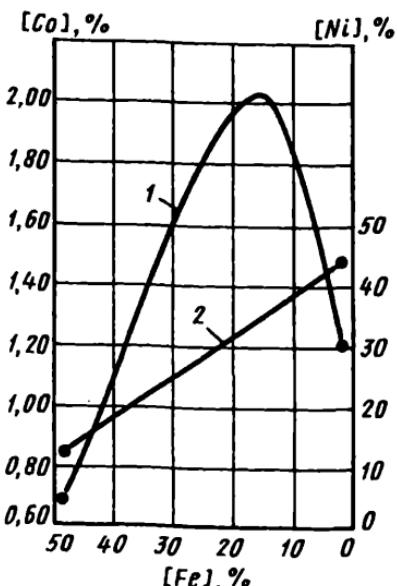
От следующих трех сливов выход конвертерных шлаков составил 30 %, они содержали в среднем 2,54 % Ni, 0,56 % Co и в них перешло 60 % никеля, 35 % кобальта. Выход варочного шлака составил 15 %, в нем содержание никеля снизилось до 1,51 %, кобальта — увеличилось до 1,29 %; в этот шлак перешло 16 % никеля, 40 % кобальта или 23 % кобальта всей плавки.

На рис. 7.13 показано изменение содержания никеля и кобальта при варке файнштейна [70]. Максимальное содержание кобальта в шпурштейне (2,37 %) было достигнуто при 16,5 % железа. Дальнейшая продувка привела к снижению содержания кобальта при 7,9 % Fe до 2,13 %, при 3,6 % Fe — до 1,97 %.

Оценим долю никеля и кобальта, переходящих в конвертерный шлак при этой продувке, с помощью уравнения Н.С. Грейвера. Расчет показывает, что при снижении содержания железа в шпурштейне с 7,9 до 3,6 % в конвертерный шлак перешло 13,2 % кобальта, т.е. последняя продувка привела к заметному снижению извлечения кобальта в файнштейн.

Сопоставление степени перехода кобальта в файнштейн при конвертировании медно-никелевых штейнов и штейнов из окисленных руд [212] показывает большое значение режима конвертирования: ведение набора на бедном шпурштейне с сохранением более 3 % Fe в файнштейне обеспечивает на "Североникеле" при почти одинаковом извлечении никеля в файнштейн в 3,5 раза более высокое извлечение кобальта (34,4 и 9,5 %) по сравнению с конвертированием на Уфалейском никелевом комбинате, которое ведется с набором на богатом шпурштейне с переливом из нескольких конвертеров в один и более полным удалением железа (до 0,1—0,3 %).

Противоположная задача — удаление максимального количества кобальта из медно-никелевого файнштейна возникает при разработке технологической схемы с выводом кобальтового штейна от обеднения конвертерных шлаков на автоклавное выщелачивание.



С этой целью А.С. Анджапаридзе провел на "Североникеле" несколько операций рафинирования файнштейна от железа и кобальта. В одной из плавок на готовый файнштейн с 2,7 % Fe залили один ковш штейна РТП, загрузили кварцит, продули, слили шлак, снова загрузили кварцит и кратковременной продувкой свернули остаток шлака. Был получен рафинированный файнштейн, содержащий 46 % Ni, 32 % Cu, 0,69 % Co, 1,2 % Fe, 19,2 % S. Слитый шлак содержал 4,03 % Ni, 1,48 % Co, 18 % SiO₂. В шлак перешло 2,7 % никеля и 16 % кобальта. Общее извлечение кобальта в файнштейн от поступившего к конвертеру снизилось до 22 %. В других плавках удавалось снижать содержание кобальта в файнштейне до 0,15—0,6 %, железа — до 0,4—0,9 %.

При снижении содержания железа в файнштейне снижалось содержание серы до 19—21,5 %, что увеличило выход металлической фракции при флотации. В более медистых файнштейнах содержание серы в файнштейне после рафинирования снижалось до 17 %.

Отрицательное влияние металлизации может быть устранено путем сульфидирования рафинированного файнштейна, что полезно при флотации файнштейна любого состава.

Как было показано ранее, обеднение богатых конвертерных шлаков в конвертере позволяет вернуть на следующую плавку свыше 50 % кобальта из этих шлаков и соответственно снизить среднее содержание кобальта в конвертерных шлаках, направляемых в ОЭП.

На основе изучения показателей размывки свернутого шлака и обеднения богатых шлаков Гинцветметом был разработан способ конвертирования, названный варкой с обеднением.

Способ предусматривает согласованную работу двух конвертеров с двухсменным циклом, причем режим работы одного конвертера смешен на одну смену относительно второго; когда один конвертер начинает набор штейна, второй переходит на холостые продувки и варку файнштейна.

Процесс осуществляют следующим образом (рис. 7.14). Конвертер № 1 в начале первой смены ставят на размывку свернутого шлака от варки файнштейна. С этой целью в конвертер заливают штейн РТП и продувают до полного размывания свернутого шлака и оставшегося кварцита. Полученный штейно-шлаковый расплав, обогащенный кобальтом, переливают в конвертер № 2, который варит файнштейн (Ф).

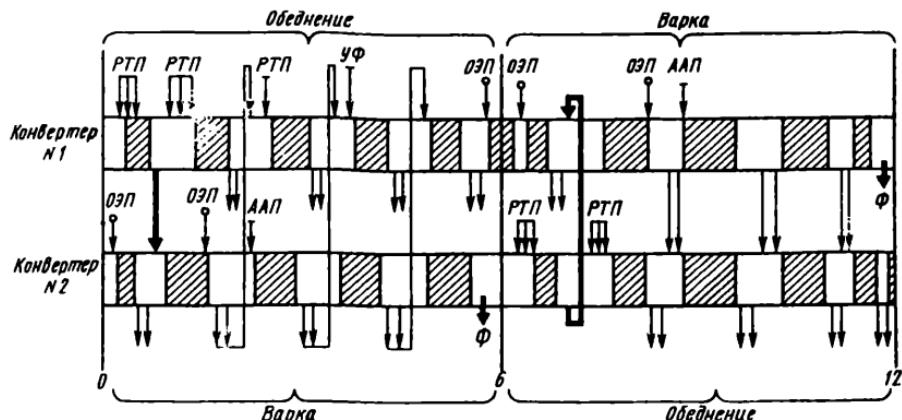


Рис. 7.14. Циклограмма конвертирования по способу "варка — обеднение"; каждая стрелка — один ковш

Промытый конвертер № 1 начинает работать в режиме обеднения. В него заливают штейн РТП и порционно — по два ковша — богатые шлаки конвертера № 2. В конвертер загружают привозной штейн (УФ), кварцит, ведут продувку и сливают обедненный шлак, направляемый в ОЭП. При этом 60—70 % кобальта из богатых шлаков, или 20—30 % от общего количества кобальта, поступающего на плавку, остается в конвертере для следующей плавки.

К концу 1-й смены конвертер № 2 заканчивает варку файнштейна, сливает его и оставляет свернутый шлак. Во 2-й смене конвертер № 2 ставят на размыкку свернутого шлака и полученный расплав переливают в конвертер № 1, который ставят на варку. Таким образом, конвертер № 2 повторяет все операции, которые выполнял в предыдущую смену конвертер № 1, а конвертер № 1 — все операции конвертера № 2.

Сравнительные плавки показали, что при работе по способу "варка—обеднение" прямое извлечение кобальта в файнштейн возрастило с 39,4 до 49,7 %, никеля — с 91,7 до 92,9 %. Содержание кобальта в файнштейне увеличилось с 1,19 до 1,51 %. Снижение среднего содержания кобальта в конвертерных шлаках, направляемых на ОЭП, на 0,1 % или 20 % относительных снижает потери кобальта с отвальным шлаками ОЭП и дает дополнительное извлечение.

Частичное применение способа на "Североникеле" повышало содержание кобальта в файнштейне на 10 %.

Освоение автогенной плавки норильской руды на "Североникеле" дало большой и разносторонний эффект [160, 214]. Переключение части норильской руды с плавки в руднотермических печах (РТП) на плавку в агрегате автогенной плавки (ААП) и получение при этом богатых штейнов привело к изменению потоков материалов по пределам плавильного цеха и к перераспределению кобальта, что будет проанализировано ниже. Здесь мы рассмотрим изменение условий конвертирования и сравним показатели процесса за 1989 г. с показателями 1984 г. — последнего года работы цеха до применения автогенной плавки [157].

Средневзвешенный состав штейна, поступающего от всех плавильных агрегатов в конвертеры, претерпел существенные изменения (табл. 7.17). Содержание (Ni + Cu) выросло с 15,1 до 18,3 %, содержание Co — с 0,55 до 0,66, несмотря на пониженное содержание его в сырье. Основная доля штейна выдавалась из РТП, доля самых богатых штейнов ААП была невелика, содержание в них кобальта мало. Состав штейна ОЭП — ААП — обеднительной электропечи при ААП был близок к составу штейна РТП.

Получение более богатых штейнов уменьшило потребность в количестве работающих конвертеров и позволило вести операцию конвертирования быстрее. Однако попытка сократить длительность плавки файнштейна с 12 до 6 ч дала отрицательные результаты. Ускоренный режим привел к снижению содержания в конвертерных шлаках SiO_2 с 24 до 14 % и к снижению прямого извлечения кобальта в файнштейн из-за ведения продувок на богатой массе и при повышенной температуре. Малокремнистый шлак хуже отделялся от штейна и при сливе уносил с собой значительное количество сульфидных никеля и меди.

7.17. Состав и распределение продуктов конвертирования на "Североникеле", %

Продукт	Масса, усл. т	Ni		Cu		Co		Fe	SiO_2
		β	ϵ	β	ϵ	β	ϵ	β	β
1984 год									
Залито									
Штейн РТП	78	8,11	—	7,13	—	0,34	—	51,8	—
Штейн ОЭП	26	8,54	—	6,88	—	1,05	—	48,0	—
Штейн ААП	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Штейн ОЭП-ААП	9	6,29	—	7,52	—	0,88	—	55,0	—
Усредненный штейн	113	8,05	—	7,11	—	0,55	—	51,3	—

Продукт	Масса, усл. т	Ni		Cu		Co		Fe	SiO ₂
		β	ε	β	ε	β	ε	β	β
Получено									
Файнштейн	28	37,9	87,5	35,5	86,7	1,11	38,07	2,94	—
Конвертерный шлак	129	0,65	7,4	0,72	7,8	0,36	58,86	50,3	24
Извлечение в файнштейн по цеху	—	—	96,26	—	93,92	—	65,28	—	—
1989 год									
Залито									
Штейн РТП	60	9,58	—	7,28	—	0,49	—	49,3	—
Штейн ОЭП	13	8,40	—	7,80	—	1,69	—	53,3	—
Штейн ААП	4	22,9	—	21,3	—	0,31	—	24,1	—
Штейн ОЭП-ААП	10	9,74	—	8,55	—	0,48	—	51,4	—
Усредненный штейн	87	10,1	—	8,20	—	0,66	—	48,9	—
Получено									
Файнштейн	26	37,9	83,5	36,2	82,6	1,20	39,1	—	—
Конвертерный шлак	69	1,50	8,9	1,55	9,5	0,56	49,5	54,8	15,1
Корки	11	—	6,2	—	7,1	—	10,5	—	—
Извлечение в файнштейн по цеху	—	—	95,2	—	94,0	—	64,16	—	—

Возврат к 12-часовой плавке, однако, не привел к заметному повышению содержания SiO₂ в конвертерных шлаках. Между тем тепловые расчеты Гинцветмета и данные Надеждинского завода НГМК [215] показывают, что при конвертировании большой массы штейнов с 20—30 % (Ni + Cu) образуется избыток теплоты, позволяющий получать высококремнистые шлаки и перерабатывать в конвертере некоторое количество холодных присадок.

Изменение состава штейнов уменьшило выход конвертерных шлаков и повысило содержание в них ценных металлов: с 0,65 до 1,50 % Ni, с 0,36 до 0,56 % Co.

Снижение содержания SiO₂ в конвертерных шлаках и обогащение их кобальтом существенно усложнило работу обеднительных электропечей, и потребовалась разработка новых режимов обеднения конвертерных шлаков.

Прямое извлечение кобальта в файнштейн осталось на низком уровне — 38,1 % в 1984 г. и 39,1 % в 1989 г.

Анализ работы конвертеров позволил дать следующие рекомендации:

повысить содержание SiO_2 в конвертерных шлаках до 18–22 %;

в полной мере осуществить конвертирование по разработанному режиму "варка — обеднение", заключающемуся в спаренной работе двух конвертеров;

применять обогащенное кислородом дутье для переработки холодных оборотных продуктов и увеличенного количества кварцита.

Представляет интерес рассмотреть поведение кобальта при конвертировании богатых медно-никелевых штейнов после автогенной плавки на Надеждинском металлургическом заводе (НМЗ) НГМК [215].

Особенность работы определяется большим размером 80-тонных конвертеров, обогреваемых природным газом, и большим объемом ковшей — 10,8 м³, вмещающих 20 т штейна.

Конвертер заряжают тремя ковшами штейна печей взвешенной плавки (ПВП), загружают оборотные продукты, песчаник и 1–3 % коксового орешка. Продувают до получения одного ковша шлака, промывают ковшом штейна ОЭП и сливают при температуре 1150–1180 °С. При холодном ходе конвертера в течение 5–10 мин подают обогащенное до 30 % O_2 дутье. В конвертер заливают новую порцию штейна и снова сливают шлак, удерживая содержание в шпурштейне не ниже 15–18 % Fe. Затем в конвертер заливают один–два ковша богатого шпурштейна от размывки никелистого шлака медного конвертирования, загружают богатые оборотные продукты и ведут холостую продувку, в ходе которой температура поднимается до 1240 °С.

После слива последнего ковша конвертерного шлака конвертер ставят на варку. С целью максимального сохранения кобальта и серы в файнштейне ведут непрерывную загрузку песчаника, снижают расход дутья и понижают температуру до 1150–1180 °С. Песчаникдается с избытком с целью образования свернутого шлака. Перед доводкой файнштейна на дутье подается малыми порциями известняк в количестве 25–60 % от массы железа в шпурштейне.

Вся плавка длится 4–6 ч при расходе воздуха 30–40 тыс. м³/ч. В связи с большим количеством корок и других оборотов расход песчаника ограничен и конвертерные шлаки содержат 14–18 % SiO_2 , лишь по мере разогрева конвертера содержание диоксида кремния повышается до 18–20 %. При этом установлено, что при повышении содержания SiO_2 с 14 до 20 % содержание кобальта в конвертерном шлаке снижается с 0,42 до 0,28 %, ($\text{Ni} + \text{Cu}$) — с 7,2 до 1,9 %.

Средний состав исходных и конечных продуктов конвертирования приведен в табл. 7.18 [215].

Извлечение в файнштейн составляет: никеля 75 %, меди 71 %, кобальта 42 %. Применение коксового орешка предположительно повышает извлечение кобальта на 2,3 %.

В ходе пуска и освоения технологии НМЗ в конце 1981 г. бригада Гинцветмета совместно с Опытно-исследовательским цехом НГМК (ГМОИЦ) изучала поведение никеля и кобальта при конвертировании никелевых штейнов [216].

В табл. 7.19 приведены составы продуктов конвертирования по сливам шлака в одной из опытных плавок, в табл. 7.20 — материальный баланс этой плавки.

Сначала было залито два ковша штейна ОЭП и один ковш ПВП, после продувки слит ковш шлака, залит для промывки один ковш штейна ОЭП и слит второй ковш шлака без дополнительной продувки. Промывка обеднила конвертерный шлак с 1,12 % никеля, 1,27 % меди и 0,37 % кобальта до 0,89 % никеля, 0,94 % меди и 0,32 % кобальта. Аналогично заливка ковша штейна ОЭП обеднила шлак второго слива с 1,92 % никеля и 0,36 % кобальта до 0,79 % никеля и 0,35 % кобальта. Затем в конвертер был залит шпурштейн из конвертера от переработки никелистого шлака (проба 6), проведен третий слив шлака и сварен файнштейн, отличавшийся высоким содержанием меди. По ходу продувки металлизация шпурштейна росла, несмотря на присутствие окисульфидов. Относительно небольшие константы равновесия по металлическому железу свидетельствовали о приближении к равновесию, несмотря на низкое содержание SiO_2 и высокое содержание Fe_3O_4 .

7.18. Средний состав исходных и конечных продуктов конвертирования на НМЗ, %

Продукт	Ni	Cu	Co	Fe			S	SiO_2		
				Всего	В том числе					
					Fe^0	Fe_3O_4				
Никелевый штейн ПВП	25—29	7—12	0,6	30—37	1	5—7	26	—		
Никелевый штейн ОЭП	13—18	19—38	0,4—1,2	25—40	4—15	—	26	—		
Файнштейн	33—39	35—38	0,6	2,9—3,3	—	—	22	—		
Конвертерный шлак	1,5—2,5	1,6—2,0	0,3—1,0	45—55	—	27—34	2	17—25		

7.19. Состав и температура продуктов конвертирования

№ пробы	Шпурштейн, файнштейн, %									Конвертерный		
	Ni	Cu	Co	Fu		S	Σ	μ	Ni	Cu	Co	
				Всего	Fe^0							
1	—	—	—	—	—	—	—	—	1,12	1,27	0,37	
2	15,6	20,6	0,83	22,4	7,0	27,2	86,6	31	0,89	0,94	0,32	
3	19,2	23,2	0,84	19,8	7,4	23,7	86,7	37	1,92	1,68	0,36	
4	—	—	—	—	—	—	—	—	0,79	0,87	0,35	
5	—	—	—	—	—	—	—	—	1,44	1,27	0,60	
6	21,4	33,8	0,50	12,4	6,6	20,7	88,8	53	2,23	2,90	0,31	
7	30,7	29,8	0,94	9,5	5,9	22,1	93,0	62	—	—	—	
8	35,8	35,5	0,73	3,7	2,5	20,2	95,9	67	—	—	—	

7.20. Ориентировочные материальные балансы и распределение металлов при конвертировании на НМЗ, %

Продукт	Масса, т	Ni		Cu		Co		Fe	
		β	ϵ	β	ϵ	β	ϵ	β	ϵ
Поступило									
Штейн ПВП	23	20,0	—	10,1	—	0,55	—	37,1	—
Штейн ОЭП	82	12,0	—	18,4	—	0,67	—	39,6	—
Шпурштейн	33	21,4	—	33,8	—	0,50	—	12,4	—
Холодные присадки	2	4,8	—	11,2	—	0,23	—	44,2	—
Всего	140								
Получено									
Файнштейн	74	35,8	95,3	35,5	95,5	0,73	55,7	3,69	4,5
Конвертерный шлак,	102	1,29	4,7	1,22	4,5	0,42	44,3	55,7	95,5
В том числе слив:									
1-й	12	1,12	0,15	1,27	4,1	0,37	11,1	55,1	—
2-й	12	0,89	0,4	0,94	4,1	0,32	11,8	58,1	—
3-й	24	1,92	1,6	1,68	9,3	0,36	22,2	55,2	—
4-й	24	0,79	0,7	0,87	8,2	0,35	23,2	57,3	—
5-й	30	1,44	1,5	1,27	18,6	0,60	17,2	54,1	—

шлак, %				Темпера- тура, °С	Константы равновесия			
Fe		S	SiO		$K_{Ni/Fe}$	K_{Ni/Fe^0}	$K_{Co/Fe}$	K_{Co/Fe^0}
Всего	Fe_3O_4							
55,1	31,1	3,3	14,7	1210	—	—	—	—
58,1	28,5	3,9	15,6	—	0,022	0,007	0,15	0,05
55,2	30,3	4,0	15,4	1220	0,036	0,013	0,15	0,06
57,3	24,5	3,0	17,0	—	—	—	—	—
54,1	24,9	1,7	19,9	1290	—	—	—	—
55,1	32,6	3,0	12,8	1260	0,024	0,012	0,14	0,07
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—

По балансу извлечение в файнштейн составило 95,3 % никеля, 95,6 % меди, 55,7 % кобальта. Высокое извлечение металлов связано с переработкой богатых штейнов 30 % (Ni + Cu) и отсутствием оборотных продуктов.

После варки и слива черновой меди в конвертере остается сухой никелистый шлак и невылившаяся медь. Для размывания этого остатка в конвертер залили два ковша никелевого штейна и продули в течение 30 мин. Был слит ковш шлака при температуре 1260 °С и ковш шпурштейна. В результате этой операции конвертер очистился и был начат набор медного штейна. Вылитые из конвертера продукты были взвешены и проанализированы.

В табл. 7.21 приведен ориентировочный материальный баланс, в котором по разности масс и металлов определено количество и состав остатка в конвертере — никелистого шлака [216]. Из таблицы видно, что никелистый шлак от медного конвертирования содержал 7,3 % Ni, 36,5 % Cu, 11,8 % Fe.

Учитывая наличие в цехе параллельно работающих никелевой и медной линий плавки и конвертирования по проекту предполагалось ведение "перекрестного" конвертирования. Оно заключалось в том, что каждый конвертер поочередно варит черновую медь и никелевый файнштейн, оставляя свернутые шлаки от варки в конвертере.

Сухой никелистый шлак, образующийся при варке меди, должен был размываться продувкой с никелевым штейном и оставаться в наборе для варки файнштейна. Таким образом устраивалась необходимость вываливать из конвертера твердую массу никелистого шлака.

**7.21. Ориентировочный материальный баланс и распределение металлов
при промывке никелистого шлака медного конвертирования**

Продукт	Масса, т	Ni			Cu			Co			Fe		
		β, %	Масса, т	ε, %	β, %	Масса, т	ε, %	β, %	Масса, т	ε, %	β, %	Масса, т	ε, %
Поступило													
Штейн ПВП	20	20,0	4,0	—	10,1	2,0	—	0,55	0,11	—	37,1	7,4	—
Штейн ОЭП	20	12,0	2,4	—	18,4	3,7	—	0,67	0,13	—	39,6	7,9	—
Всего	40	—	6,4	83,8	—	5,7	47,9	—	0,24	104,3	—	15,3	88,4
Получено													
Шлак	24	2,23	0,54	—	2,90	0,70	—	0,31	0,07	—	55,1	13,2	—
Шпурштейн	33	21,4	7,10	—	33,8	11,2	—	0,50	0,16	—	12,4	4,1	—
Всего	57	—	7,64	100	—	11,2	100,0	—	0,23	100,0	—	17,3	—
Никелистый шлак с черновой медью	17	7,3	1,24	16,2	36,5	6,2	52,1	0	-0,01	-4,3	11,8	2,0	11,6

Однако при этом много меди переходило в никелевый файнштейн. усложняя все дальнейшие переделы никелевого производства. В свою очередь, после варки файнштейна свернутый шлак с повышенным содержанием никеля и кобальта размывался продувкой медным штейном, что способствовало переходу в медный передел больших количеств никеля и кобальта.

Перекрестное конвертирование привело к смешению никелевых и медных корок и оборотных продуктов. Конвертерщики — мастера по варке никелевого файнштейна не имели достаточной квалификации для варки меди и наоборот.

Бригадой Гинцветмета и ГМОИЦ в конце 1981 г. было предложено заменить перекрестное конвертирование "полуперекрестным" с тем, чтобы разделить функции никелевых и медных конвертеров [216]. При этом операция размывки никелистых шлаков медного конвертирования никелевым штейном сохранялась, но продукты размывки следовало переливать в никелевый конвертер, а на медном вести варку только медного штейна.

Впоследствии полуперекрестная схема была усовершенствована. Никелистый шлак сначала промывали продувкой медным штейном и после слива медистого шлака — никелевым штейном, полностью защищая конвертер для медного конвертирования.

Как видно из табл. 7.22, никелистый шлак отличается высоким содержанием меди, которая в значительной мере находится в виде металла; никель и кобальт преимущественно представляют собой оксиды и силикаты.

После продувки с медным штейном "отмытый" шлак содержит значительно меньше меди и соотношение никель: медь в нем близко к 1:1. Отмытый шлак продувают с никелевым штейном и сливают шлак и обогащенный штейн. Этот штейн заливают в никелевый конвертер на холостую продувку или варку файнштейна, как указано выше. Шлак заливают в ОЭП или подвергают еще одному обеднению в отдельном конвертере.

Конвертерный шлак медного конвертирования содержит 0,03–0,05 % Со и не представляет интереса для извлечения кобальта.

Из приведенных многочисленных примеров продувки различных медно-никелевых штейнов видно, что задача сохранения кобальта

7.22. Состав никелистого шлака, %

Продукт	Ni	Cu	Co	Fe	S	SiO ₂
Свернутый никелистый шлак	13	41	0,08	21	0,1	13
Отмытый шлак	0,7–1,3	0,6–1,2	0,3–0,5	50	1–1,5	25

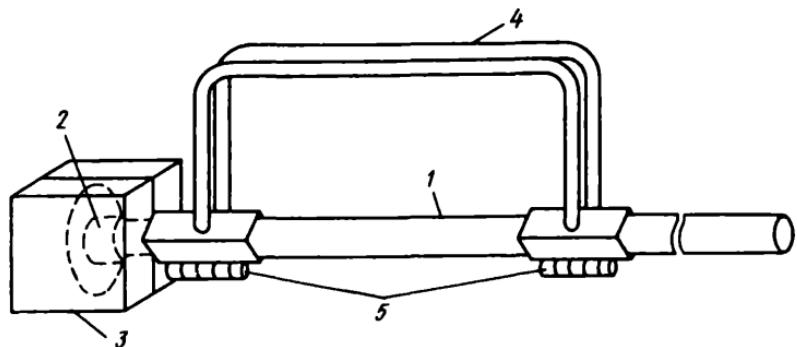


Рис. 7.15. Пробоотборник для взятия проб штейна через форму конвертера:
1 — стальная труба \varnothing 19 мм, длиной 1,5 м; 2 — заглушка трубы с отверстием \varnothing 1,2 мм;
3 — каплеуловитель; 4 — ручки; 5 — поворотные петли ручек

в файнштейне диктует весь ход процесса конвертирования, усложняя его по сравнению с конвертированием никелевых штейнов.

Подтверждение описанным рекомендациям по режиму конвертирования находим в докладе Дж. Гринхилла, К.Л. Муррея, Р.Г. Оппа [217].

Как сообщают авторы, когда в конце 70-х годов цены на кобальт резко поднялись, и извлечение кобальта на заводе "Томпсон" (Канада) стало выгодным, было решено усовершенствовать технологию извлечения кобальта при конвертировании медно-никелевых штейнов.

Для изучения поведения кобальта был сконструирован пробоотборник, вводившийся в расплав через форму конвертера (рис. 7.15); для экспресс-анализа на содержание железа откалиброван анализатор "Оутокумпу Икс-мет".

Была установлена четкая зависимость между содержанием железа в шпурштейне, кобальтом и никелем в шлаке.

Первое нововведение заключалось в промывке конвертерного шлака ковшом свежего штейна перед сливом. При этом содержание железа в расплаве повышалось на 4—6 %, соответственно сливаляемый конвертерный шлак содержал меньше кобальта и никеля.

Второе нововведение заключалось в обеднении конвертерных шлаков "второй половины цикла", т.е. всех богатых конвертерных шлаков, в отдельном конвертере рудным штейном. Как видно из рис. 7.16, равновесие при обеднении достигалось за 2—3 мин продувки.

Главным мероприятием явилось ведение набора штейна на массе с содержанием 10—15 % Fe. С этой целью был разработан метод

Рис. 7.16. Длительность продувки для достижения равновесия после заливки ковша шлака

регулирования расхода дутья по расчету, исходя из установленной корреляции между расходом дутья на 1 т окисленного железа и содержанием железа в шпурштейне. На рис. 7.17 приведена диаграмма, составленная для исходного штейна с 34 % (Ni + Cu) [217].

Первую пробу шпурштейна отбирают после продувки, когда в ванне не остается нерастворенного шлака от предыдущей загрузки. На рис. 7.17 первая точка нанесена на диаграмме при 18,2 % Fe при шести залитых ковшах штейна.

От этой точки по горизонтали откладывают требуемый расход дутья для снижения содержания железа в шпурштейне до 10 %. Затем заливают один ковш штейна, сливают один ковш шлака и снова продувают до 10 % Fe. Так продолжают вести набор штейна по одному ковшу и сливают шлак, не переходя границу содержания 10 % Fe.

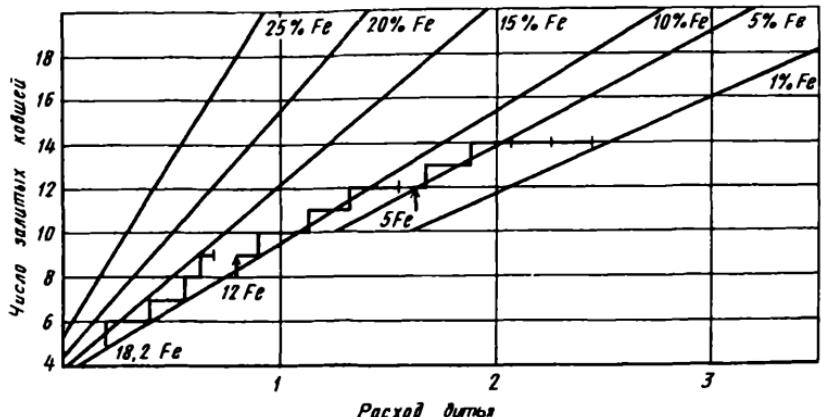
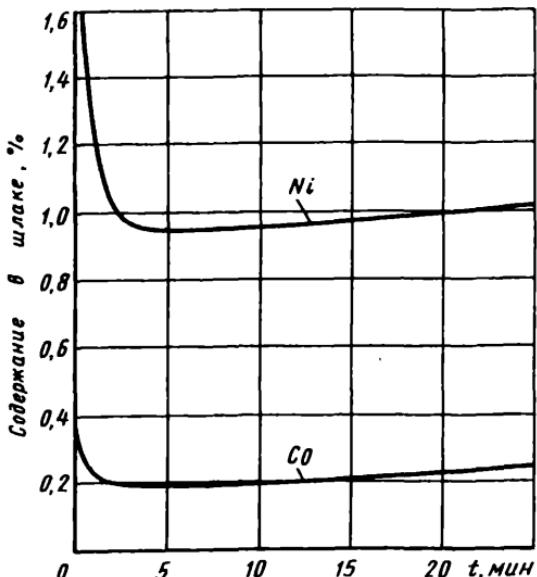


Рис. 7.17. Диаграмма регулирования расхода дутья для полного цикла конвертирования штейна с 34 % (Ni + Cu)

На рис. 7.17 показано, что при следующем контролльном отборе пробы в шпурштейне оказалось 12 % Fe вместо расчетных 14 %. От корректированной точки продолжают вести набор на бедной массе до заполнения конвертера. Переход на варку файнштейна показан прекращением заливки штейна; с этого момента шлаки становятся богатыми и подлежат обеднению в конвертере, а затем возвращаются на рудную электроплавку.

Точный учет расхода дутья позволяет дозировать также подачу кварцевого флюса.

В результате строгого соблюдения перечисленных правил извлечение кобальта при конвертировании составило 52 %, а полное извлечение из концентратов в файнштейн при плавке в электропечи и возврате всех конвертерных шлаков в электропечь выросло с 43 до 61 %. Возвратная нагрузка конвертерного шлака снизилась 73 до 57 %.

Была также установлена зависимость между износом футеровки и температурой конвертера по содержанию хрома в конвертерном шлаке, поскольку хром поступает только из хромомагнезитового кирпича (рис. 7.18).

Другой метод расчета расхода дутья для ведения набора на бедной массе предложен В.А. Одинцовым. В основу расчета принято, что на окисление 1 кг железа штейна требуется $2,22 \text{ м}^3$ воздуха.

Приведем пример расчета применительно к условиям "Североникеля", приняв следующую вместимость ковшей, состав исходных штейнов и конвертерных шлаков (табл. 7.23).

Расчет 1-й продувки. Принято, что в конвертер залито шесть ковшей РТП, продувку решено вести до образования трех ковшей конвертерного шлака.

В табл. 7.24 приведен баланс продувки, в котором количество металлов в конечном шпурштейне 1 определено по разности между

залитым штейном и слитым шлаком, а количество шпурштейна рассчитано исходя из суммы $\text{Ni} + \text{Cu} + \text{Co} + \text{Fe} = 72 \%$.

На 20,7 т окисленного железа требуется $20700 \cdot 2,22 = 46000 \text{ м}^3$ воздуха; при расходе дутья 35 тыс. $\text{м}^3/\text{ч}$ длительность продувки равна 80 мин.

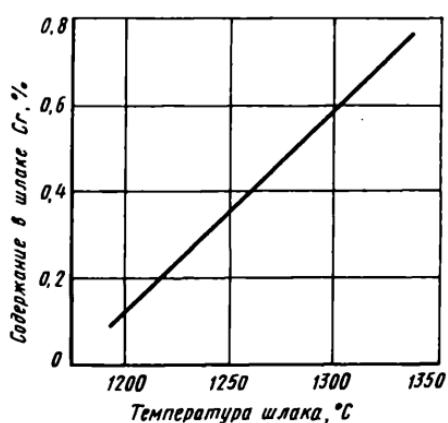


Рис. 7.18. Зависимость износа хромомагнезитовой футеровки от температуры в течение продувки до момента отбора пробы шлака

**7.23. Вместимость ковшей,
состав исходных штейнов и конвертерных шлаков**

Продукт	Масса в ковше, т	Содержание, %		
		Ni + Cu	Fe	SiO
Штейн РТП	12,4	13	54	—
Штейн ОЭП	15,5	17	56	—
Файнштейн	—	73	3	—
Шлак конвертерный	13,8	0,5—2,0	50	25

7.24. Расчет операции конвертирования

Продукт	Масса, т	Ni + Cu		Fe		Объем воздуха, тыс.м ³	Длительность продувки, мин
		%	Масса, т	%	Масса, т		

1-я продувка

Поступило

Штейн РТП	74,4	13,0	9,66	54,0	40,2	—	—
-----------	------	------	------	------	------	---	---

Получено

Шлак конвертерный	41,4	0,50	0,20	50,0	20,7	—	—
-------------------	------	------	------	------	------	---	---

Шпурштейн 1	40,2	23,5	9,46	48,5	19,5	46	80
-------------	------	------	------	------	------	----	----

2-я продувка

Поступило

Шпурштейн 1	40,2	23,5	9,46	48,5	19,5	—	—
-------------	------	------	------	------	------	---	---

Штейн РТП	24,8	13,0	3,22	54,0	13,4	—	—
-----------	------	------	------	------	------	---	---

Всего	65	—	12,68	—	32,9	—	—
--------------	-----------	----------	--------------	----------	-------------	----------	----------

Получено

Шлак конвертерный	27,6	0,8	0,22	50,0	13,8	—	—
-------------------	------	-----	------	------	------	---	---

Шпурштейн 2	43,8	28,4	12,46	43,5	19,1	30,6	52,0
-------------	------	------	-------	------	------	------	------

3-я продувка

Поступило

Шпурштейн 2	43,8	28,4	12,46	43,5	19,1	—	—
-------------	------	------	-------	------	------	---	---

Штейн РТП	24,8	13,0	3,22	54,0	13,4	—	—
-----------	------	------	------	------	------	---	---

Всего	68,6	—	15,68	—	32,5	—	—
--------------	-------------	----------	--------------	----------	-------------	----------	----------

Получено

Шлак конвертерный	27,6	1,1	0,30	50,0	13,8	—	—
-------------------	------	-----	------	------	------	---	---

Шпурштейн 3	47,3	32,5	15,38	39,5	18,7	30,6	52
-------------	------	------	-------	------	------	------	----

Продукт	Масса, т	Ni + Cu		Fe		Объем воздуха, тыс.м ³	Длительность продувки, мин			
		%	Масса, т	%	Масса, т					
4-я продувка										
Поступило										
Шпурштейн 3	47,3	32,5	15,38	39,5	18,7	—	—			
Штейн ОЭП	31,0	17,0	5,27	56,0	17,4	—	—			
Всего	78,3	—	20,65	—	36,1	—	—			
Получено										
Шлак конвертерный	41,4	1,4	0,58	50,0	20,7	—	—			
Шпурштейн 4	46,8	43,1	20,07	33,1	15,4	46,0	80,0			
5-я продувка — варка										
Получено										
Файнштейн	26,7	73,0	19,5	3,0	0,8	—	—			
Шлак варочный	29,2	1,8	0,57	50,0	14,6	32,4	78,0			
Всего	—	—	20,07	—	15,4	—	—			

Расчет 2-й продувки. Залито два ковша штейна РТП, слито два ковша шлака; на продувку требуется 30 600 м³ воздуха, длительность продувки 52 мин. По балансу принято некоторое повышение содержания Ni + Cu в шлаке.

Расчет 3-й продувки — аналогичен.

Расчет 4-й продувки — залито два ковша штейна ОЭП, слито три ковша шлака. Набор штейна закончен.

Расчет 5-й продувки. Конвертер поставлен на варку до получения файнштейна с 3 % Fe. Расход дутья снижен до 25 тыс. м³/ч.

Длительность продувки 78 мин. В течение 5-й продувки можно сливать по одному ковшу шлака, а последний шлак свернуть избытком кварца.

За плавку переработано штейна РТП 10 ковшей, штейна ОЭП — 2 ковша, всего 155 т. Слито шлака 12,1 ковша — 167 т.

Длительность продувок 342 мин, при коэффициенте нахождения под дутьем, равном 0,7, продолжительность плавки равна 500 мин, не считая времени на заправку конвертера и слив файнштейна.

Расход кварцита на плавку

$$167 \cdot 0,23 / 0,8 = 48 \text{ т.}$$

При загрузке холодных присадок вносят соответствующие корректиры.

На основании аналогичных расчетов составлены технологические карты конвертирования, обеспечивающие максимальное извлечение кобальта.

Несмотря на соблюдение ряда специальных приемов извлечение кобальта в файнштейн из рядовых штейнов едва доходит до 40 %, из богатых штейнов — менее 60 %. Это указывает на противоречивость задачи сохранения кобальта в файнштейне в условиях окислительного процесса конвертирования, при котором кобальт стремится перейти в шлак в форме оксидов. Технически это противоречие решается циркуляцией кобальта из конвертера через конвертерный шлак в обеднительные электропечи и в виде кобальтового штейна возвращение в конвертер.

Более логичным является вывод кобальта с конвертерным шлаком из никелевой ветви производства и извлечение его восстановительными процессами.

ГЛАВА 8

Теория и практика применения процессов обжига для извлечения кобальта

Принципы извлечения кобальта с использованием различных видов обжига коренным образом отличаются от способов извлечения кобальта и никеля с применением плавки. Отсутствие расплавленных металлосодержащей и шлаковой фаз, находящихся в равновесии, позволяет селективно извлекать кобальт за одну—две операции, полностью отделяя его от железа, независимо от содержания железа в исходном материале.

Процессы обжига являются менее энергоемкими по сравнению с процессами плавки, а выщелачивание огарка и другие гидрометаллургические переделы экологически благоприятней пиromеталлургических.

Протекающие при обжиге превращения разнообразны в зависимости от состава газовой среды и температуры.

К числу видов обжига, являющегося подготовительной операцией перед выщелачиванием, относятся восстановительный, сульфатизирующий, сульфатохлорирующий и низкотемпературный хлорирующий обжиги; такие виды, как сегрегационные обжиг и хлоридовозгонка, обеспечивают непосредственное выделение продукта, обогащенного кобальтом.

8.1. СЕЛЕКТИВНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЙ ОБЖИГ ОКИСЛЕННЫХ НИКЕЛЬ-КОБАЛЬТОВЫХ РУД

Данный вид обжига является основой одной из комбинированных технологических схем переработки ОНР, целью которых вначале являлось извлечение никеля и лишь впоследствии также и кобальта. Способ был предложен в Голландии инженером М.Х. Кароном и запатентован им в США в 1923 г. [221].

Способ основан на наблюдениях автора, установившего, что природные оксиды никеля и кобальта практически не растворяются в аммиачно-карбонатных растворах. Но если их восстановить до металлического состояния и окислить порошкообразные металлы в указанном растворе, то свежеобразованные оксиды обладают способностью взаимодействовать с аммиаком, образуя соответствующие аминокомплексы.

Это своеобразие поведения соединений никеля и кобальта определило технологию и аппаратурное оформление пирометаллургических операций подготовки окисленных никель-кобальтовых руд к выщелачиванию.

Изучению процесса восстановления ОНР посвящен ряд работ, выполнявшихся независимо за рубежом и в бывшем СССР — в институтах Гинцветмет под руководством Ц.Э. Фишковой и в Гипроникеле Ф.Т. Киреенко (1946—1948 гг.) [222]. Авторы пришли в принципе к одному выводу, хотя работали с рудами разных месторождений и составов. Показано, что предварительный окислительный обжиг разрушает гидроксиды и гидросиликаты кобальта и никеля, благодаря чему ускоряется и углубляется процесс восстановления последних газами-восстановителями, содержащими CO и H₂. Установлено, что для лучшего извлечения в раствор никеля и кобальта из огарка из окристых железных руд железо должно быть восстановлено только до магнетита, тогда как в серпентинитовой разновидности не только никель и кобальт в основной массе восстанавливаются до металлического состояния, но и 2—7 % железа.

Минералогический состав соединений кобальта в лимонитовой руде рассмотрен в гл. 2 — это в основном высшие оксиды кобальта, марганца и никеля; железо представлено лимонитом (Fe₂O₃·3H₂O), гетитом (Fe₂O₃·H₂O), гематитом (α -Fe₂O₃), магнетитом (γ -Fe₂O₃), а также наиболее трудновосстановимыми магнетитом (FeO·Fe₂O₃) и хромитом (FeO·Cr₂O₃).

В серпентинитовой руде кобальт присутствует в незначительном количестве за счет примеси лимонита, а также изоморфной примеси в основных никелевых трудновосстановимых минералах: гарниерите (Ni, Mg)O·SiO₂·H₂O, непуите 3(Ni, Mg)O·2SiO₂·2H₂O и гетите

$2\text{NiO} \cdot 2\text{MgO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; железо — в основном в форме фаялита. Поэтому условия восстановления кобальта, никеля и железа из руд этих двух типов существенно различаются: необходимо обеспечить максимально возможное восстановление никеля при минимальном железе и умеренном — кобальта.

Таким образом, сущность головных операций способа Карона состоит в газовом восстановлении предварительно высушенной и тонкоизмельченной (менее 74 мкм) руды в условиях, при которых большая часть оксидов никеля и кобальта и от 0 до 7 % железа восстанавливаются до металлического состояния в многоподовых (обычно 17 подов) печах типа Герресгофа и охлаждении огарка в восстановительной атмосфере перед последующим выщелачиванием в аммиачно-карбонатном растворе в окислительной среде. В настоящем разделе рассматриваются режимы и аппаратурное оформление головных пирометаллургических операций схемы.

Промышленное применение способ получил впервые на Кубе, где правительством США и компанией "Фрипорт сальфер К^о", на базе руд района г. Никаро, в 1942—44 гг. была построена первая очередь комбината (12 многоподовых печей), действовавшая до 1947 г. До 1951 г. комбинат реконструировали и строили вторую очередь. В итоге проектная производительность комбината (22 печи) достигала 22650 т никеля в год в форме синтера — полу восстановленной спеченной закиси никеля, содержащей около 85—90 % Ni [223—225]. В указанный период и далее, пока синтер поставлялся сталеплавильным предприятиям США, последние ограничивали содержание кобальта в синтере менее 0,7 %, что отвечает извлечению его в синтер 11—12 %, остальной кобальт терялся с отвальным хвостами. Уровень извлечения никеля в синтер 76—78 %.

На рис. 8.1 показана принципиальная аппаратурно-технологическая схема пирометаллургической части предприятия, практически идентичная и для других предприятий рассматриваемого профиля.

В период реконструкции комбината в США были проведены разработки технологии извлечения кобальта из растворов аммиачно-карбонатного выщелачивания огарка обжига руды, и смешанный кобальт-никелевый сульфид осаждали сероводородом или сернистым натром или другими растворимыми сульфидными реагентами. Эти разработки не были внедрены в Никаро, но, по-видимому, использованы на ряде других зарубежных предприятий, построенных с использованием американских и канадских технологических разработок и аппаратуры ("Гринвейл" в Австралии, "Мариндюк" на Филиппи-

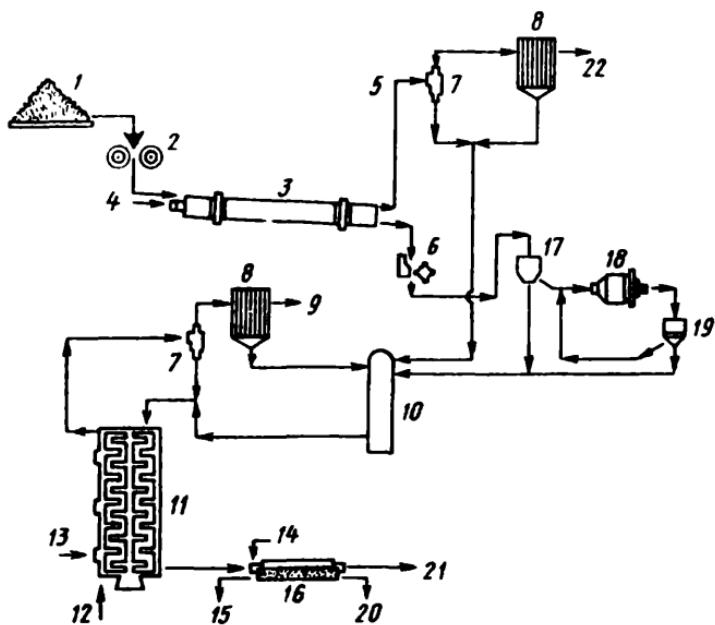


Рис. 8.1. Принципиальная аппаратурно-технологическая схема пирометаллургической части предприятия:

1 — открытый рудный склад; 2 — валковая дробилка-питатель; 3 — сушильные печи; 4 — подача воздуха и мазута; 5 — поток пыли; 6 — молотковые дробилки; 7 — циклоны; 8 — электростатические пылесовыводители; 9 — газы — в трубу; 10 — силосы для сухой измельчения руды; 11 — многошахтные печи Геррессгофа; 12 — подача газа-восстановителя, производимого из антрацита и водяного пара; 13 — мазутная подтопка (4 шт. по высоте печи); 14 — вода для охлаждения поверхности холодильника; 15 — вода на выброс; 16 — герметичный холодильник восстановленной руды; 17, 19 — воздушные классификаторы; 18 — шаровые мельницы; 20 — горячая вода на электростанцию; 21 — охлажденная восстановленная руда — на окислительное аммиачно-карбонатное выщелачивание

нах). Извлечение кобальта из растворов выщелачивания существенно улучшает качество синтера никеля, поскольку вместе с сульфидами $\text{NiS} + \text{CoS}$ осаждаются цинк и медь.

Это позволяет изменить режим восстановительного обжига руды для повышения извлечения в раствор кобальта и никеля.

Аналогичные разработки были выполнены по заказу Кубы для Никаро Институтом металлургии ЧССР и применены на заводе в г. Серед (Чехия), перерабатывающем латеритовые железистые руды, импортируемые из Албании; завод былпущен в эксплуатацию в 1962 г. [225].

Позднее в ряде стран было сооружено еще несколько предприятий по схеме Карона.

По ориентировочной оценке,

все заводы мира, работающие по схеме Карона, способны производить в смешанных сульфидах $\text{CoS} + \text{NiS}$ до 6—7 тыс. т кобальта в год, что составит 20—25 % мирового производства.

Наиболее подробные данные имеются по заводу "Никаро". В переработку поступает смесь лимонитовой и серпентинитовой руд в среднем массовом соотношении 2:1; средний состав (по сухим пробам) которых приведен в табл. 8.1.

Одной из важнейших проблем проектирования и эксплуатации предприятия является выбор технологии: совместной или раздельной обработки руды на пирометаллургической стадии, поскольку, как показано выше, оптимальные режимы восстановления железистой и серпентинитовой фракций заметно различаются. Аппаратурная схема завода "Никаро" позволяет вести процесс по любому варианту. По данным исследований Карона (1952 г.) видно, что после подсушки рудной массы в трубчатых печах в интервале температур 870 — 120 °C до влажности 2—3 %, более прочные серпентиниты на молотковой дробилке сохраняют крупность в основном выше 5 мм.

При грохочении получены результаты (%),

	Выход	Ni	Co	Fe	MgO
-5 мм	71,8	1,33	0,087	39,3	6,4
+ 5 мм	28,2	1,47	0,023	8,7	27,9

Таким образом, в лимонитовой (латеритовой) фракции содержится около 18 % серпентинитовой.

Сушильные печи в Никаро, отмечает Карон, не приспособлены для эффективной сушки перед последующим грохочением, так как они имеют неодинаковый диаметр по длине, что приводит к повышенному измельчению серпентинитов; сушить нужно в простой цилиндрической печи до влажности около 10 % (исходная 25—35 %), после чего фракции обе раздельно измельчаются в шаровых мельницах до крупности ~74 мкм (выход 83—85 %) и пневмотранспортом направляются в силосы, где непрерывно перемешиваются воздухом для предотвращения слеживания. Далее автор подчеркивает, что после сушки разделение должно позволить восстанавливать латериты при 800 °C, серпентиниты с умеренным содержанием латеритов при

8.1. Средний состав руд. %

Компоненты	Лимонитовая	Серпентинитовая
Ni	1,22	1,60
Co	0,07	0,03
Fe	49,00	12,00
SiO_2	5,90	35,30
Al_2O_3	1,96	1,39
MgO	1,20	29,00
Cr_2O_3	2,80	1,80
H_2O (крист.)	12,00	14,31

900 °C, для того, чтобы магний при выщелачивании сделать практически нерастворимым. При отмеченных температурных условиях Карон в лабораторных опытах получил извлечение в раствор из лимонитовой фракции 88,1 % никеля, из серпентинитовой 91,0 %; по кобальту данные не приведены.

Однако крупномасштабные промышленные испытания, выполненные в мае—сентябре 1957 г. на промышленных печах завода "Никаро" (17-подовые печи, диаметр внутренний 6,7 м, высота 21 м, генераторный газ подают в печь на 16-й под, на 4-м поду его дожигают подачей воздуха; для регулирования температуры по высоте печи имеются четыре мазутных форкамеры на 6, 9, 11 и 13-м подах; средняя длительность нахождения руды в многоподовых печах около 4 ч, толщина слоя руды на подах 120—150 мм, давление в печах положительное 4—8 мм вод. ст., до металла восстанавливается 80—85 % никеля и 3—4 % железа) были проведены при более низких температурах. Сводка результатов испытаний приведена в табл. 8.2.

Анализ хода процесса по среднесуточным данным показывает, что отклонение процента восстановления никеля от среднего при обжиге лимонитовой фракции и смеси руд колеблется в пределах 1—1,5 %, тогда как для серпентинитовой отклонения достигали ± 5 %, что указывает на большую чувствительность руды к изменению иных факторов, помимо температуры.

В период опытов исходный состав газа-восстановителя, подававшегося на все печи был одинаковым; на 10-м поду состав газа колебался в следующих пределах:

$$\text{CO}_2/\text{CO} = 0,75 \dots 1,61; \quad \text{H}_2\text{O}/\text{H}_2 = 0,91 \dots 1,47.$$

Удельная производительность печи составляла от 7,9 до 9,3 т/(м²· сут).

Расход топлива в пиromеталлургической части схемы: на сушке руды (от 26—36 до 5,5 % W) расход мазута 24 кг/т сухой руды; восстановительный газ производится в генераторах из антрацита (0,04 т на 1 т руды) и водяного пара при наибольшей подтопке мазутом; состав газа по проекту (% объемн): 28,7 CO; 15,0 H₂; 4,0 CO₂ и 1,6 CH₄; расход мазута в цехе восстановления 13 кг/т руды.

По наблюдениям [224], скорость нагрева руд заметно влияет на извлечение никеля при последующем выщелачивании огарка. Так, при скорости нагрева серпентинитов 2° F/мин (1,1 °C/мин) между 538 и 718 °C извлечение было 90 %, а при 6° F/мин (3,3 °C/мин) снижалось до 80 %.

Обобщение результатов приведенных выше опытно-промышленных испытаний [226] позволило заключить следующее.

**8.2. Результаты промышленных испытаний восстановительного обжига
руд Никаро в 1957 г. (длительность — 71 сут)**

Тип руды	Содержание, %		Производительность печи		Расход газовосстановителя, м ³ /ч	Температура по подам, °C						Степень восстановления никеля, %
	Ni	Fe	т/ч	т/(м ² · сут)		0	7	9	11	13	15	
Лимонит	1,376	42,2	13,7	9,3	164,4	381	601	639	672	700	708	87,49
Серпентин	1,325	23,9	11,6	7,9	122,1	392	621	667	700	739	769	70,66
Смесь	1,354	36,1	12,9	8,8	149,1	385	599	649	685	724	733	82,14

1. Добавка серпентинитовой руды к лимонитовой не вызывается технологической необходимостью — при соответствующем регулировании температурного режима лимонитовая руда не спекается.

2. Восстановительный обжиг лимонитовых руд в многоподовых печах не представляет технических трудностей, и по сравнению с переработкой серпентинитовых и смешанных руд имеет следующие преимущества: производительность печей по руде выше на 15—25 %, извлечение никеля выше на 5—17 %; производительность печей по восстановленному никелю более чем на 1/3 выше, чем при переработке серпентинитовой фракции.

3. Самостоятельная переработка последней также не вызвала технических трудностей, но протекала при более низких технико-экономических показателях.

В табл. 8.3 приведены более поздние показатели работы завода в Никаро.

Отметим далее следующие различия в конструкции и режиме работы многоподовых печей: в Никаро применяется прямой нагрев руды на подах, на заводе "Серед" [225] печи имеют 15 подов, они сконструированы с косвенным нагревом, чтобы топочные газы не смешивались с газом-восстановителем; это должно было значительно экономить последний, состав которого по проекту составлял $(CO + H_2):(CO_2 + H_2O) = 1,2:1$, производительность печи 140 т/сут, что значительно ниже, чем в Никаро.

После нескольких лет эксплуатации печи были реконструированы на прямой нагрев, что позволило увеличить суточную производительность цеха до 1870 т/сут — косвенный нагрев себя не оправдал.

Конструкция многоподовых печей сложна, дорога, сложен и дорог их ремонт. В связи с этим в Гинцветмете в 1963—1965 гг. М.С. Заком и Г.Я. Лейзеровичем были проведены исследования по применению двухкамерных печей кипящего слоя для восстановительного обжига окисленных руд Буруктала [227], а также Никаро.

8.3. Данные по пиromеталлургическим переделам завода "Никаро"

Показатель	1971 г.	1975 г.
Получено сухой руды в цехе сушки, тыс. т	1961,3	1955,8
Влажность исходной руды, %	28,0	28,0
Расход мазута (на сухую руду) на сушку, кг/т	27,0	26,0
Состав сухой руды, %		
Ni	1,291	1,264
Co	0,071	0,080

Показатель	1971 г.	1975 г.
Fe	36,0	39,0
SiO ₂	15,1	12,9
MgO	9,6	7,9
Тонкость измельчения (-74 мкм), %	82,9	83,3
Режим восстановления:		
расход топлива (на руду сухую), кг/т	56,5	62,4
температура на 15-м поду, °С	735	724
выход пыли, %	9,5	—
Потери руды, тыс. т:		
через трубу	7,4	11,4
через электрофильтры	22,5	13,0
Извлечение в раствор никеля, %	77,6	80,93
Введено в процесс кобальта, т	1432,5	1666,6
Извлечение в раствор кобальта, %	14,44	15,59

Замена механических печей печами без подвижных устройств должна иметь значительные преимущества при реконструкции аппаратуры процесса Карона.

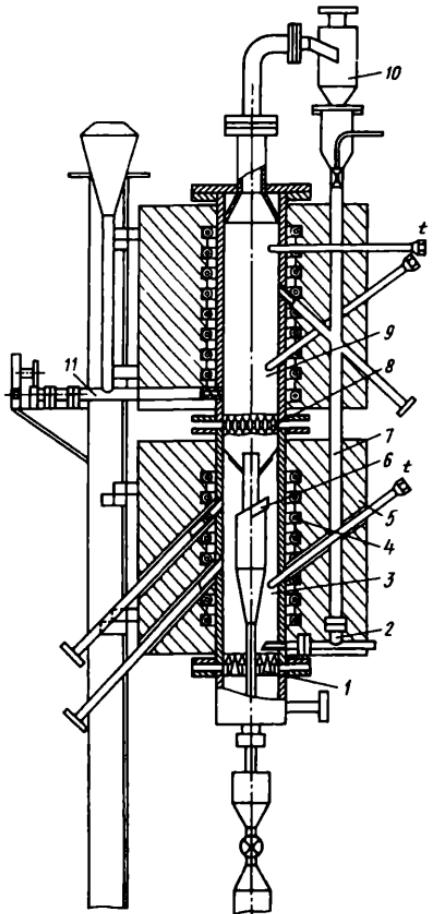
Исследования проведены на пробе следующего состава (%): 0,7–0,9 Ni; 0,05–0,08 Co; 26–30 Fe; 29–42 Si; 0,76–2,2 MgO; 0,5–0,6 CaO; крупность 100 % — 1 мм, средний эквивалентный диаметр зерна 0,13–0,17 мм. Руда такого гранулометрического состава имеет критическую скорость псевдоожигания в нормальных условиях ~0,16–0,18 м/с, а при температуре 720 °С, по опытным данным ~0,1–0,12 м/с. Термограммы этой руды, снятые в окислительной атмосфере, показали, что основные преобразования в ее структуре заканчиваются при температуре 540–580 °С; следовательно, при этой температуре должен проводиться предварительный обжиг.

Восстановительный обжиг проводили в двухкамерной печи, схема которой показана на рис. 8.2; для настоящего исследования в нижней камере был установлен циклонный пылеуловитель для вывода восстановленных мелких частиц, выносимых из кипящего слоя нижней камеры.

Восстановительный газ получали конверсией природного газа на катализаторе при $\alpha = 0,30 \dots 0,35$, при температуре 800–850 °С; состав газа (%): 30–35 H₂; 16–18 CO; 1–1,5 CO₂; ~3H₂O; 2–3 CH₄; остальное N₂; как видим, он содержит излишне высокие концентрации водорода и CO.

Рис. 8.2. Двухкамерная печь для восстановительного обжига:

1 — газораспределительная подина нижней камеры; 2 — эжектор переточного устройства; 3 — нижняя камера печи; 4 — электронагреватели; 5 — теплоизоляция; 6 — внутренний циклон с разгрузочным устройством; 7 — переточное устройство; 8 — промежуточная газораспределительная решетка; 9 — верхняя камера; 10 — верхний циклон; 11 — шnekовый питатель с бункером



Методика работы печи КС. В печь при температуре в нижней камере 740—750 °С и в верхней 550—560 °С из камеры конверсии метана через нижнюю газораспределительную решетку подавали газ-восстановитель и воздух под давлением 0,10—0,12 атм; устанавливался заданный расход природного газа в эжекторе переточного устройства и азота в затворе циклона первой ступени при давлении 0,5 атм. После установления заданного режима по газу и температуре, в верхнюю камеру печи начинали загрузку крупной окисленной руды (-1 + 0,22 мм), не выносимой из слоя при скоростях потока газа ~0,5 м в верхней и ~0,6 м/с в нижней камере.

После набора слоя в верхней камере руда через переточное устройство поступала в нижнюю, где также создавался заданный слой. Выход печи на заданный технологический и гидродинамический режим определялся по установлению следующих значений температуры и сопротивления кипящего слоя: в нижней камере 720—740 °С и $\Delta P = 420\ldots480$ мм вод.ст., в верхней 540—560 °С и $\Delta P = 260\ldots300$ мм вод. ст. Затем в верхнюю камеру печи начинали загрузку рядовой руды крупностью < 1 мм с остаточной влажностью 3—5 %. Мелкие фракции руды (< 0,224 мм), выносимые из кипящего слоя верхней камеры, улавливались в циклоне первой камеры и эжекционным затвором подавались в переточное устройство, куда из верхней камеры поступали также крупные фракции, сливающиеся через порог.

Руда, термически обработанная в верхней камере, восстанавливается в кипящем слое нижней камеры и выводилась из печи двумя путями: крупные фракции — через порог, мелкие — через встроенный пылеуловитель. Восстановленная руда после охлаждения пересыпалась из герметичных бункеров непосредственно в аммиачно-карбонатный раствор, где и выщелачивалась.

Извлечение никеля в раствор при температуре восстановления 660–680 °С составляло из огарков 57 и из пыли 65 %, причем степень восстановления железа в огарке выше, чем в пылях. Это дает основание полагать, что снижение степени восстановления железа с 6—9 в нижней и 5—6 % в верхней камере до 3—4 % и ниже позволит увеличить извлечение никеля и повысить удельную производительность печи, составляющую в опытах $9,65 \text{ t}/(\text{m}^2 \cdot \text{сут})$, что будет в 1,5—2 раза выше производительности механической печи на руде идентичного состава.

Несмотря на ряд преимуществ обжига в кипящем слое, он не получил применения в этом процессе, так как не решена задача медленного подъема температуры, что осуществлено на многоподовых печах и обеспечивает более высокое извлечение из руды.

8.2. СУЛЬФАТИЗИРУЮЩИЙ ОБЖИГ

Высокое извлечение в раствор при выщелачивании сульфатизированного огарка основано на хорошей растворимости в воде образующегося при обжиге сульфата кобальта. Сульфатизирующий обжиг может быть осуществлен таким образом, чтобы был получен сульфат кобальта, а железо и некоторые другие металлы перешли при этом в форму малорастворимых окислов и ферритов, что обеспечивает высокую степень селективности извлечения кобальта при выщелачивании огарка.

8.2.1. Химизм сульфатизирующего обжига

Как видно из рис. 8.3, при равновесных условиях при 700 °С чистый сульфат железа полностью диссоциирует, превращаясь в нерастворимые в воде оксиды; сульфаты меди, цинка и никеля разлагаются при этой температуре в меньшей степени. Наиболее термически устойчив сульфат кобальта, что и позволяет подбирать режим обжига для избирательного извлечения кобальта. Присутствие примесей облегчает термическую диссоциацию сульфатов и оптимальная температура обжига находится обычно в пределах 600—650 °С, что ниже, чем показано на рис. 8.3, характеризующем чистые сульфаты.

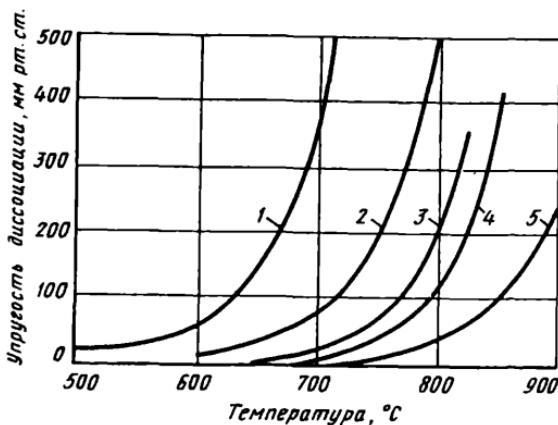


Рис. 8.3. Упругость диссоциации сульфатов при различной температуре:
1 — FeSO_4 ; 2 — CuSO_4 ; 3 — ZnSO_4 ; 4 — NiSO_4 ; 5 — CoSO_4

Большинство сульфатов цветных металлов не могут существовать со своими сульфидами уже при сравнительно невысоких температурах и в результате взаимодействия дают оксиды металлов и диоксид серы.

Так, по данным, приведенным в [148, 197, 228], выделение диоксида серы по реакции

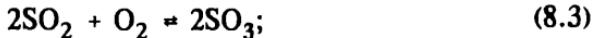


начинается при 250°C ; при 400°C равновесное давление SO_2 по этой реакции составляет 37 мм рт.ст. (в системе СИ 1 мм рт.ст. = $133,322$ Па), при 500°C — 257 мм рт.ст. Для аналогичной реакции взаимодействия сульфата и сульфида никеля равновесное давление SO_2 при 500°C составляет 2400 мм рт.ст. В результате при обжиге никель-кобальтовых материалов происходит преимущественная сульфатизация кобальта.

Химизм реакций и механизм окисления сульфидов при сульфатизирующем обжиге описан в [148, 228].

Образование сульфатов в процессе обжига происходит в конечном итоге не по реакции прямого окисления сульфидов, а через образование оксидов. Химическое взаимодействие поверхностной пленки оксида с газами и образование сульфата могут быть выражены уравнениями:





Исходя из обратимости реакций (8.3) и (8.4), можно теоретически рассчитать оптимальные температурные условия сульфатизирующего обжига. Равновесие реакции (8.3) выражается уравнением

$$K_p = \frac{P_{\text{SO}_2}^2 P_{\text{O}_2}}{P_{\text{SO}_3}^2}, \quad (8.5)$$

из которого может быть определено парциальное давление триоксида серы в печных газах

$$P_{\text{SO}_3} = P_{\text{SO}_2} \sqrt{P_{\text{O}_2}/K_p}. \quad (8.6)$$

Равновесие реакции по уравнению (8.4), характеризующее упругость термической диссоциации сульфата, выражается уравнением

$$K'_p = P'_{\text{SO}_3}. \quad (8.7)$$

Температурная зависимость K'_p видна из рис. 8.3. Сульфат может образоваться в том случае, если парциальное давление P_{SO_3} в печных газах больше упругости диссоциации сульфата P'_{SO_3} , т.е. когда

$$P_{\text{SO}_2} \sqrt{P_{\text{O}_2}/K_p} > P'_{\text{SO}_3}, \quad (8.8)$$

и, наоборот, когда парциальное давление P'_{SO_3} в печных газах ниже упругости диссоциации сульфата, образуются оксиды.

Принимая во внимание реакцию (8.3), реакцию (8.4) можно представить в виде



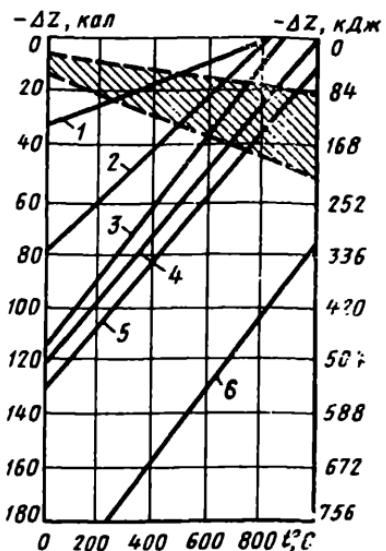


Рис. 8.4. Изменение изобарно-изотермического потенциала реакций сульфатизации оксидов металлов в зависимости от температуры по Б. Фишеру:

1 — реакция $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3$; 2 — $2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3$; 3 — $2\text{CuO} \cdot \text{CuSO}_4 + 2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 4\text{CuSO}_4$; 4 — $2\text{CoO} + 2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{CoSO}_4$; 5 — $2\text{NiO} + 2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{NiSO}_4$; 6 — $2\text{CaO} + 2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{CaSO}_4$

для нее

$$K_p^{\text{II}} = P_{\text{SO}_2}^2 P_{\text{O}_2}. \quad (8.10)$$

Уравнение (8.10) показывает, что для любой заданной температуры равновесное состояние оксида и сульфата обеспечивается только при одном определенном значении произведения

$P_{\text{SO}_2}^2 P_{\text{O}_2}$, т.е. все реакции сульфатизации имеют константу, определяемую соотношением SO_2 и O_2 при реакции образования SO_3 в газовой фазе.

На рис. 8.4 приведено влияние температуры на изменение стандартного изобарно-изотермического потенциала реакций образования

сульфатов из оксидов ΔZ_T^0 в расчете на два моля диоксида серы и один моль кислорода. Равновесный состав газовой фазы связан с ΔZ_T^0 соотношением

$$\ln K_p^{\text{II}} = \ln \left(P_{\text{SO}_2}^2 P_{\text{O}_2} \right) = \frac{\Delta Z_T^0}{RT}. \quad (8.11)$$

Если в реальных условиях значение логарифма меньше правой части равенства, сульфат будет разлагаться с образованием оксида металла, диоксида серы и кислорода; при большем значении логарифма сульфат будет устойчивым.

При обжиге на воздушном дутье верхний предел содержания в газах близок к 10 % SO_2 и 7 % O_2 . При таком составе газов произведение $P_{\text{SO}_2}^2 P_{\text{O}_2} = 7 \cdot 10^{-4}$ и значение $\Delta Z_T^0 = -60,4$ кДж ($-14,4$ ккал). Нижний предел принят условно при 0,1 % SO_2 , что соответствует произведению $P_{\text{SO}_2}^2 P_{\text{O}_2} = 1 \cdot 10^{-8}$. Этими заштрихован-

ными на рис. 8.4 границами очерчена практически возможная область протекания реакций сульфатизации. Очевидно, что при сульфатизирующем обжиге температура процесса должна быть ниже, чем при окислительном, поскольку возможность повышения температуры ограничена термической диссоциацией сульфатов. Вместе с тем концентрация сернистых газов при сульфатизирующем обжиге должна быть выше, чем при окислительном. Это требование может быть осуществлено за счет меньшего разбавления печных газов избытком воздуха при обжиге и прямоточной работой многоподовой обжиговой печи.

8.2.2. Извлечение кобальта из пиритно-кобальтовых концентратов

Технология извлечения кобальта из пышминских пиритно-кобальтовых концентратов была разработана под руководством А.А. Цейдлера и А.Ю. Лоскутовой в Гинцветмете в 1938—40 гг. Она была освоена на опытной установке под Москвой под руководством Н.В. Гудимы. Промышленный цех былпущен на Березниковском азотно-туковом комбинате в 1941—42 гг. До 1943 г. процесс вели с сульфатохлорирующим обжигом огарка, затем перешли на прямой сульфатизирующий обжиг концентрата. Обжиг шел на семиподовых печах с площадью подов 107 м^2 . Удельная производительность $51 \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{сут})$. Концентрат содержал 0,5—0,6 % Co; 1,5 % Cu; 40 % Fe и 40 % S; кобальт в нем находился в виде изоморфной примеси к пириту. Получаемые при обжиге сернистые газы направляли на производство серной кислоты.

Изменение состава компонентов по ходу обжига можно иллюстрировать данными Г.И. Блинова [66, 148], изображенными на рис. 8.5.

По исследованиям В.И. Смирнова и А.И. Тихонова [228] (рис. 8.6), на верхних подах печи происходила термическая диссоциация пирита, выжигалось основное количество серы сульфидов и здесь реакции образования растворимых соединений металлов не имели места. После снижения содержания серы в огарке до 4—5 % начинали протекать реакции сульфатизации, получавшие наибольшее развитие на пятом и шестом подах печи; при этом общее содержание серы уже не изменялось. Таким образом, по существу вели окислительно-сульфатизирующий обжиг.

Температура в печи до третьего пода возрастила, а затем снова снижалась и ни на одном поду не должна была превышать 750°C . Оптимальный температурный режим предусматривал достижение на третьем поду 730 и на пятом поду 500°C . Температуру на третьем

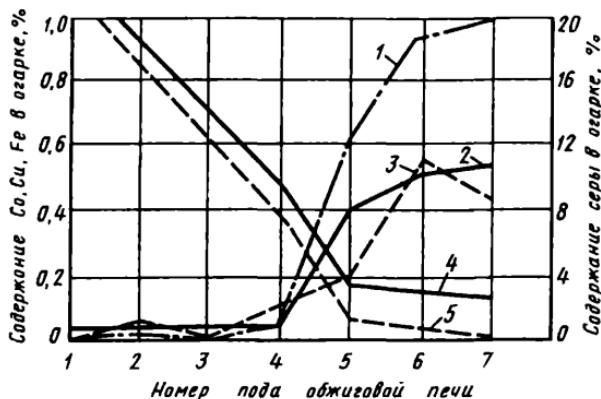


Рис. 8.5. Изменение состава огарка в семиподовой печи при сульфатизирующем обжиге пиритно-кобальтового концентрата:

1 — содержание воднорастворимой меди, $\text{Cu}_{\text{раств}}$, %; 2 — $\text{Co}_{\text{раств}}$; 3 — $\text{Fe}_{\text{раств}}$; 4 — общее содержание серы, $S_{\text{общ}}$; 5 — $S_{\text{сульф}}$

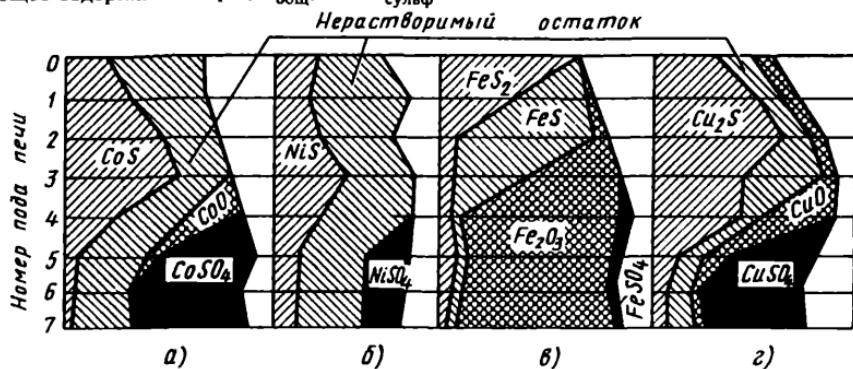


Рис. 8.6. Изменение фазового состава огарка при сульфатизирующем обжиге в семиподовой печи:

а — соединения кобальта; б — соединения никеля; в — соединения железа; г — соединения меди

поду регулировали изменением количества загружаемого концентрата: при увеличении загрузки температура повышалась.

Увеличение производительности печи ограничивалось недопустимостью повышения температуры на каком-либо поду сверх 750°C , поскольку это снижает перевод кобальта в водорастворимую форму. Оптимальная производительность, обеспечивавшая перевод 70—75 % кобальта в водорастворимую форму, составляла около $0,1 \text{ т}/(\text{м}^2 \cdot \text{сут})$. При такой производительности не хватало теплоты на нижних подах обжиговой печи и для повышения температуры на пятый под раньше добавляли элементную серу, а впоследствии —

свежий концентрат. При этом десульфуризация достигала 95–97 %, а в отходящих газах, направляемых в сернокислотное производство, содержалось в среднем 6 % SO₂ и 13 % O₂.

Трудности строгого поддержания заданной температуры по подам обжиговой печи приводили практически к пониженному извлечению кобальта, в среднем обычно ниже 70 %. Следует заметить, что в Японии при сульфатизирующем обжиге пиритного концентрата (0,1 % Co; 42 % Fe и 45 % S) извлечение кобальта в раствор также не превышало 70 %.

Исследования сульфатизирующего обжига пиритных концентратов в кипящем слое, проведенные Г.Я. Лейзеровичем и И.С. Лонским [229], показали возможность значительного улучшения степени сульфатизации кобальта и более высокого извлечения его в раствор по сравнению с обжигом в многоподовой печи.

Был уточнен оптимальный режим обжига: температура в слое 600 °C, избыток воздуха 80 %, удельная производительность 3,9 т концентрата на 1 м² в сутки, линейная скорость воздуха 10 см/с.

Благодаря возможности точного поддержания заданной температуры перевод кобальта в водорастворимую форму достиг 87 %, как это видно из табл. 8.4.

В этом режиме работа велась вплоть до остановки кобальтовой установки в 1976 г. в связи с исчерпанием запасов руды.

Ряд исследований — от лабораторных опытов по полупромышленным испытаниям — по сульфатизирующему обжигу был проведен с пиритно-кобальтовыми концентратами Соколовско-Сорбайского горно-обогатительного комбината. Концентрат получали флотацией хвостов магнитного обогащения магнетитовых железных руд.

Во ВНИИцветмете под руководством И.М. Чередника, Л.П. Ушкова, Л.С. Гецкина [230] были проведены укрупненно-лабораторные опыты на печи КС диаметром 0,2 м. Как видно из табл. 8.5, оптимальный режим обжига, обеспечивающий перевод в водорастворимые формы до 80 % кобальта и не более 0,5 % железа заключался в следующем: температура обжига 650 °C, высота кипящего слоя 1,5 м, коэффициент избытка кислорода $\alpha = 1,8$, линейная скорость дутья 0,11 нм/с.

8.4. Состав продуктов обжига пышминского концентрата и степень перевода компонентов в водорастворимую форму при обжиге в кипящем слое

Показатель	Co	Ni	Fe	Cu	Zn	S
Содержание в продуктах обжига, %	0,60	0,21	45	0,63	0,96	4,4
Доля водорастворимого, %	87	31	0,9	54	89	81

8.5. Влияние температуры обжига и высоты кипящего слоя на перевод кобальта и железа в водорастворимую форму (при $\alpha = 1,8$)

Температура, °C	Высота слоя, м	Растворимость кобальта, %	Отношение концентрации Fe:Co в растворе
600	1,5	80	2,3:1
650	1,5	77	0,83:1
700	1,5	55	0,39:1
650	1,0	74	0,82:1
650	0,6	67	0,67:1

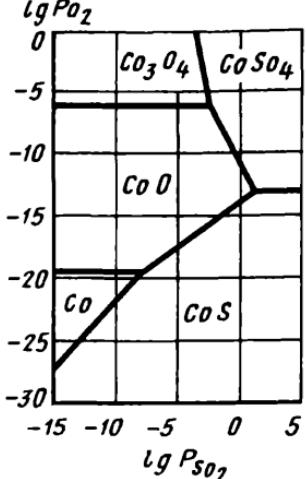
При обогащении дутья до 38 % кислорода производительность печи возросла с 2,5 до 4,6 т/(м²· сут), растворимость кобальта увеличилась на 3—4 %. При $\alpha = 1,8$ газы содержали 15,3 % SO₂; 16,3 % O₂.

Полупромышленные испытания сульфатизирующего обжига были проведены на печи КС с площадью пода 0,79 м². Лучшие результаты (растворимость кобальта 79,3 %, железа 0,4 % при соотношении Fe:Co в растворе 1:1) были достигнуты при температуре 650 °C, концентрации кислорода в дутье 33 %, расходе дутья 300 м³/ч (6 · 3 м³/м² · мин), $\alpha = 1,8$, удельной производительности 4,2 т/(м² · сут). Газы на выходе из печи содержали 12 % SO₂, 14 % O; десульфуризация составила 93,3 %, в огарок и пыль электрофильтра перешло всего 3,8 % серы. Огарок содержал 0,20 % Co, 0,12 % Cu, 0,21 % Zn, 1,8 % S.

Кек после выщелачивания огарка водой при Ж:Т = 3:1, температуре 50 °C, продолжительности агитации 60 мин содержал 61,5 % Fe, 0,058 % Co, 0,09 % Cu, 0,09 % Zn, 0,07 % Pb, 0,95 % S. Содержание кобальта, меди и цинка в железном кеке не подтверждает высокой степени перевода этих металлов в водорастворимую форму, однако авторы не комментируют это расхождение.

В институте "ВНИИцветмет" совместно с ЛГИ на основе проведенных исследований была предложена и проверена в полупромышленном масштабе схема извлечения кобальта из соколовско-сорбайских пиритно-кобальтовых концентратов на полупромышленной установке [231]. Схема состояла из процессов окислительно-сульфатизирующего обжига концентратов, водного выщелачивания огарка, выделения металлов из растворов сорбционным и экстракционным методами. По данным авторов Л.С. Гецкина, В.Н. Старцева, И.М. Чередника, В.В. Яцкука, из концентрата с 0,13 % Co извлечение кобальта по гидрометаллургическим переделам составило 75 %,

Рис. 8.7. Диаграмма фазовых равновесий в системе Co—S—O при 650 °C

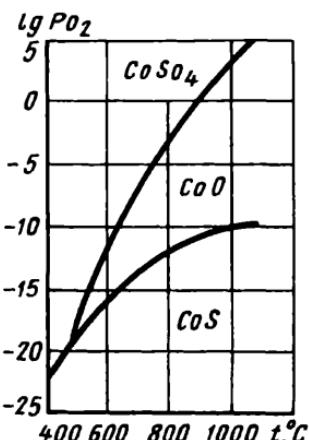


сквозное извлечение из концентрата в товарную продукцию — 74 %. Следует заметить, что в последующие годы были разработаны режимы, существенно повышающие извлечение кобальта из растворов.

С целью выбора рационального аппаратурного оформления сульфатизирующего обжига авторы испытывали различные конструкции печей КС, в том числе с двумя и тремя пода- ми. Была подтверждена возможность интен- сификации процесса, однако сложность экс- плуатации таких печей прервала работы в этом направлении. Наиболее удачным реше- нием было признано применение печи КС-

ЦВ конструкции НИУИФа, обеспечившей возможность увеличения расхода дутья и циркуляции диоксида серы. При полупромышленных испытаниях этой печи на дутье с 36,5 % кислорода была достигнута производительность 8 т/(м²· сут) при растворимости кобальта 86,4 %, железа — не более 0,5 %; газы содержали 18–20 % SO₂ и 5 % O₂.

Анализируя взаимосвязи основных параметров сульфатизирующе- го обжига пиритных концентратов, содержащих кобальт, Ф.Т. Бума- жнов [232–234] термодинамическими расчетами показал, что фазо- вое равновесие соединений кобальта определяется парциальным давлением P_{O₂} и P_{SO₂} (рис. 8.7) и существенно сдвигается при изме- нении температуры (рис. 8.8).



Из фазовых диаграмм видно, что равновесие реакции окисления сульфида кобальта идет с образованием CoO, а давле- ние SO₂ способствует сульфатизации оксидов кобальта. Таким образом, процесс сульфати- зации идет через образование оксидов.

Результаты расчетов были подтверждены экспериментально. Из табл. 8.6 видно, что уже при 760 °C 96 % сульфата кобальта разлагается в отсутствии SO₂; при концен- трации 6,5 % SO₂ в газовой фазе сульфат кобальта термически не диссоциировал.

Рис. 8.8. Влияние температуры на фазовое равновесие в системе Co—S—O при P_{SO₂} = 0,1 атм

8.6. Влияние температуры и концентрации SO_2 на степень диссоциации сульфата кобальта

Концентрация SO_2 , %	Степень диссоциации сульфата кобальта при температуре, °C			
	650	700	750	800
0	4,2	48	96	99
1,0	0	3	59	85
6,5	0	0	0	0

При коэффициенте избытка кислорода 1,3 при 650 °C степень сульфатизации составляла 85—87 % кобальта, 82—85 % меди и 75—80 % цинка.

Продолжая совершенствовать технологию сульфатизирующего обжига, Ф.Т. Бумажнов изучил влияние обогащения дутья до 36 % кислорода и добавки сульфата натрия [235].

Исследования проводили на лабораторных установках кипящего слоя с пиритно-кобальтовым концентратом, содержащим 43,5 % Fe, 45 % S, 0,15 % Co, 0,12 % Cu, 0,02 % Zn, 7 % пустой породы. Необходимый состав газовой фазы достигался смешением воздуха с диоксидом серы. Сульфат натрия вводили в твердом состоянии или смачиванием пиритного концентрата насыщенным раствором сульфата натрия.

Было установлено, что при 550 °C появляется расплавленная фаза, представляющая эвтектику $\text{MeSO}_4\text{---Na}_2\text{SO}_4$, количество ее растет по мере увеличения добавки сульфата натрия.

Наличие расплавленной фазы приводило к некоторому укрупнению обжигаемого материала, что до некоторого предела благоприятствовало протеканию сульфатизации, однако при расходе более 2 % сульфата к массе огарка начиналось склеивание частиц, ухудшалось кипение слоя, а при расходе более 3—4 % сульфата кипящий слой залегал. Было высказано предположение, что сульфат натрия растворяет пленку сульфатов цветных металлов, препятствующую диффузии газов в глубь частицы, и сдвигает равновесие.

Как видно из рис. 8.9, степень сульфатизации кобальта и меди возрасала при повышении расхода сульфата натрия [234]. Наиболее интенсивное увеличение степени сульфатизации происходило при добавке 1—1,5 %: растворимость кобальта повышалась на 6—8 %, меди на 20 % и железа на 1,8 %. Все дальнейшие опыты были проведены при расходе 1,5 % Na_2SO_4 .

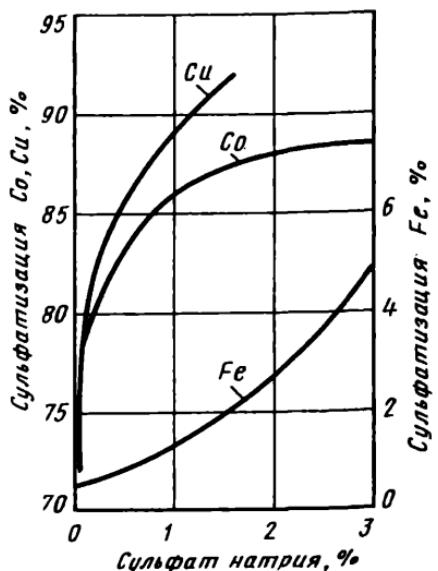


Рис. 8.9. Зависимость сульфатизации металлов от расхода сульфата натрия

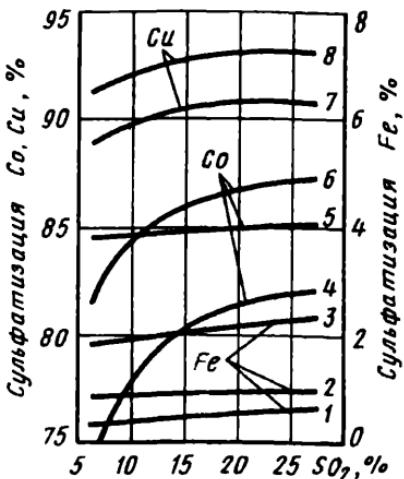


Рис. 8.10. Зависимость сульфатизации металлов от концентрации SO₂ в газовой фазе. Степень сульфатизации при температуре, °C:

Fe: 1 — 800; 2 — 750; 3 — 700; Co: 4 — 800; 5 — 700; 6 — 750; Cu: 7 — 750; 8 — 700

Изменение концентрации диоксида серы с 6 до 27 % SO₂ не оказывало заметного влияния на степень сульфатизации при температурах 700° и ниже (рис. 8.10) [234]. При повышении до 750—800 °C для поддержания высокой степени сульфатизации требовалась концентрация SO₂ не ниже 15 %.

Рассмотрение кинетических кривых сульфатизации (рис. 8.11) позволяет различить на них три условных участка, соответствующих трем периодам сульфатизирующего обжига — окислительному, интенсивной и медленной сульфатизации металлов. Сульфатизация кобальта с максимальной скоростью протекает во втором периоде, соответствующем десульфуризации с 75—80 % до практически полного окисления серы. При этом продолжительность второго периода в присутствии сульфата натрия на 30 % меньше, а степень сульфатизации кобальта на 4—5 % выше, чем при обжиге без сульфата.

Таким образом, введение сульфата натрия в процесс сульфатизирующего обжига пиритных концентратов увеличивает степень и скорость сульфатизации металлов. Образующийся твердый раствор $\text{MnSO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$ обладает большей термохимической устойчивостью, чем сульфаты цветных металлов. Расход сульфата натрия ограничи-

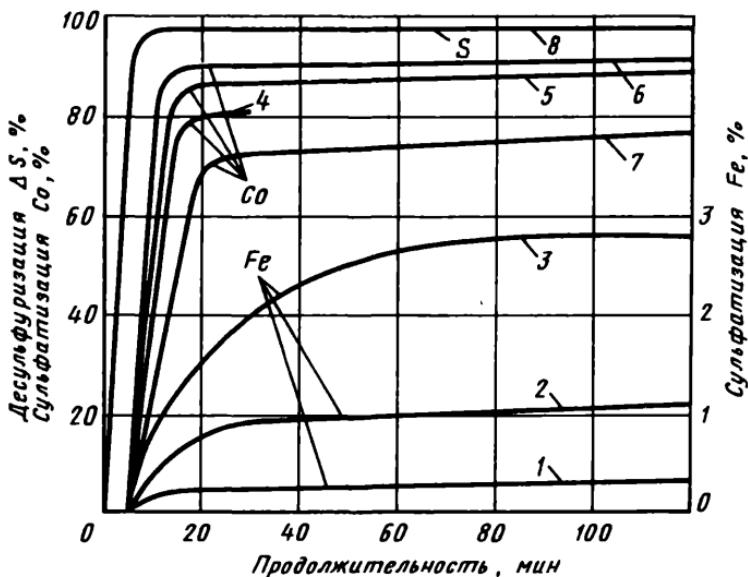


Рис. 8.11. Зависимость сульфатизации Co и Fe от температуры °С и продолжительности обжига при расходе 1,5 % Na_2SO_4 и содержании в газовой фазе 27 % SO_2 : Fe: 1 – 800; 2 – 750; 3 – 700; Co: 4 – 650; 5 – 700; 6 – 750; 7 – 650 без Na_2SO_4 ; S: 8 – 650, десульфуризация, %

вается условиями кипения в слое и переводом железа в сульфатную форму.

Разработку способов улучшения показателей сульфатизирующего обжига вели также исследователи Казахского политехнического института.

В.В. Васильевский, В.А. Луганов, В.И. Шабалин [236] изучили влияние предварительного нагрева пиритного концентрата с целью термической диссоциации пирита на показатели сульфатизирующего обжига. Исходный концентрат содержал 43,6 % Fe, 49 % S, 0,13 % Co; после нагрева при 800 °С содержал 56,3 % Fe, 35,5 % S, 0,17 % Co.

Сульфатизирующий обжиг вели на лабораторной установке ЛГИ в кипящем слое. Было установлено, что оптимальная температура сульфатизации у термически диссоциированного, "пирротинизированного" концентрата выше и равна 730 °С; при этом степень сульфатизации достигает 98,2 %. При обжиге пиритного концентрата на той же установке оптимальная температура была равна 690 °С, а степень сульфатизации 82 %. Оптимальное содержание SO_2 в газовой фазе 20 % при содержании кислорода в дутье 40 %.

Подводя итоги исследования по переработке соколовско-сорбайских пиритно-cobальтовых концентратов, следует отметить, что совершенствование гидрометаллургических процессов за последние годы позволяет создать более совершенную схему комплексного извлечения кобальта, серы (или серной кислоты), железа, чем это было сделано ранее. Учитывая, что эти концентраты являются крупным и перспективным сырьевым источником кобальта, следует считать дальнейшую разработку технологической схемы важным направлением работ по металлургии кобальта.

Институтом металлургии УНЦ и Казахским ПТИ разработан и испытан в опытно-промышленном масштабе процесс совместной переработки пиритных концентратов и никелевых штейнов и других никелевых промпродуктов [237]. После сульфатизирующего обжига и водного выщелачивания получали железный концентрат с 63 % Fe, 0,65 % Ni, 0,11 % Co, 0,1 % S, который мог служить основой железоникелевой лигатуры, а в раствор переходило 72–77 % кобальта, 13–16 % никеля.

На металлургическом заводе в Спарроус Пойнт (США) сульфатохлорирующий обжиг богатого кобальтом пиритного концентрата в многоподовых печах был заменен сульфатизирующим обжигом в печи кипящего слоя [197, 229, 238]. Установка в Спарроус Пойнт состояла из механической мешалки для репульпации концентрата водой, печи кипящего слоя диаметром 5,5 м, двух последовательно расположенных циклонов, мокрого скруббера и врачающегося ходильника для огарка и циклонной пыли. В конструкциях аппаратуры широко использовали коррозионно-стойкую сталь и резину. Пульпа с 75 % твердого концентрата проходит грохот и вдувается в печь; туда же вводят кальцинированную соду из расчета 5 кг/т концентрата. Расход воздуха 130 м³/мин, температура в слое 600 °C поддерживается автоматически добавкой воды. Температура огарка перед охладителем 400 °C, за ним 40 °C. Десульфуризация превышает 93 %; газы содержат 8,3 % SO₂; 1,3 % SO₃; 7,2 % O₂ и идут на производство серной кислоты. Ввиду тонкости концентрата унос пыли из печи в циклоны составлял 75 %. Производительность печи по концентратору составляла 2,1–3 т/(м²· сут). Исходный концентрат содержал 1,4 % Co; 41 % Fe; 49 % S. Огарок направляли на завод в Уилмингтоне, где его выщелачивали и доводили кобальт до металла. Извлечение в раствор показано в табл. 8.7; полное извлечение из руды в металлы — 65 %. Кек от выщелачивания (66 % Fe; 0,25 % Co;

8.7. Распределение компонентов при сульфатизирующем обжиге в кипящем слое и выщелачивании на заводе в Спарроус Пойнт

Статья расхода	Распределение, %			
	Co	Fe	Cu	S
В раствор	82,1	0,8	87	5,1
В кек	10,3	92,6	—	0,2
В обжиговые газы	—	—	—	93,4
Потери при пылеулавливании из-за несовершенства системы	7,6	6,6	—	1,4
Всего	100,0	100,0		100,0

0,17 % S) после агломерации направляли на доменную плавку. Последние годы о работе этих заводов нет сообщений.

Крупное производство кобальта из пиритно-кобальтовых концентратов было осуществлено в 1967 г. А/О "Оутокумпу" на заводе в Коккола, выдающем 1200 т кобальта в год [239, 240].

Схема переработки включает сульфатизирующий обжиг сырья, выщелачивание огарка, очистку раствора, выделение кобальта водородом в автоклавах.

Пирит-пирротиновый концентрат содержал 0,6–0,7 % Co, 0,3 % Ni, 0,2 % Cu, 0,2 % Zn, 50 % Fe, 40 % S, 6 % SiO₂, концентрат смешивали с пиритным огарком в пропорции 2:3. Огарки получали с целлюлозных заводов, при их нехватке обжигали концентрат окислительным обжигом на серном заводе. По данным [197], в шихту вводили 5 % сульфата натрия.

Сульфатизирующий обжиг ведут на двух прямоугольных печах КС площадью 64 м² каждая. Печь состоит из четырех секций 4×4 м, разделенных перегородками с отверстиями у подины для перетока материала. Загрузка огарка ведется в крайнюю секцию, концентрата — во все четыре камеры. Высота кипящего слоя 2 м. Концентрат подают сжатым воздухом несколько ниже уровня кипящего слоя (рис. 8.12).

Загрузка автоматически регулируется таким образом, чтобы поддерживать в каждой секции температуру 680 °С. Состав газов во всех секциях одинаков — 4 % SO₂; 0,5 % SO₃; 12–13 % O₂. При производительности по шихте 5,9 т/(м²· сут) время пребывания огарка в печи составляет 8 ч. Расход воздуха 17 тыс. м³/ч, упругость дутья 2500 мм вод. ст.

Отвод газов осуществляется из верхней части каждой секции; над каждой камерой установлен циклон из жаропрочной стали, возвра-

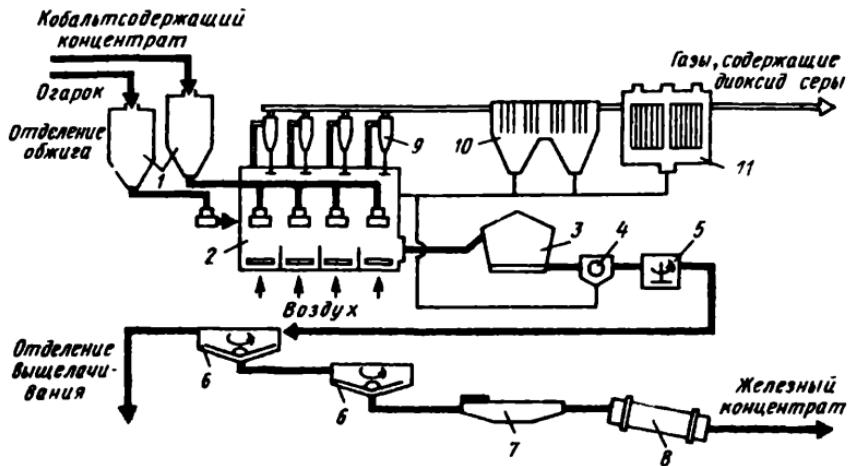


Рис. 8.12. Схема установки сульфатизирующего обжига на заводе Коккола:
 1 — загрузочные бункера; 2 — четырехсекционная печь КС; 3 — колодильник; 4 — магнитный сепаратор; 5 — реактор; 6 — сгуститель; 7 — горизонтальный фильтр; 8 — трубчатая печь для сушки; 9 — циклон; 10 — котел-утилизатор; 11 — электрофильтр

щающий уловленную пыль в соответствующую секцию. Газы из всех циклонов по общему коллектору поступают в котел-утилизатор, затем в электрофильтр и далее на сернокислотное производство. Уловленная пыль обогащена сульфатом железа и возвращается во вторую секцию печи.

Разгрузка огарка из последней секции ведется с уровня пода шнеком с регулируемой частотой вращения. Огарок поступает в охладитель с кипящим слоем, стенки которого состоят из труб с циркулирующей водой. Кипящий слой создается небольшим количеством подаваемого воздуха.

Охлажденный до 110 °С огарок подвергается сухой магнитной сепарации при напряженности магнитного поля 120 Э (в системе СИ 1Э-79,577 А/м). Выход магнитного продукта 20 %, значительная часть кобальта в нем находится в виде ферритов, его возвращают во вторую камеру обжиговой печи. Немагнитная фракция содержит 90 % водорастворимого кобальта и направляется на выщелачивание слабым сернокислым раствором. Пульпа отфильтровывается на вакуум-фильтрах с промывкой железного продукта, который представляет собой железный концентрат с 62–63 % Fe, 0,25 % S, 0,08 % Co, 0,11 % Ni, 0,03 % Cu, 0,03 % Zn. Раствор направляется на очистку и водородное восстановление кобальта.

Начиная с 1987 г. завод в Коккола начал перерабатывать никель-кобальтовые сульфидные концентраты, получаемые с австралийского завода в Ябулу и довел выпуск кобальта до 1500 т в год.

Сульфатизирующий обжиг пиритных концентратов в кипящем слое применяют в Японии и других странах [241].

Сульфатизирующий обжиг пирротинового концентрата в кипящем слое с добавкой сульфата натрия с целью выщелачивания никеля, меди и кобальта был введен также на заводах "Фальконбридж" и "Томпсон" (Канада) [242, 243].

Как видно из приведенных примеров, сульфатизирующий обжиг пиритных концентратов, содержащих кобальт, обеспечивает высокое извлечение кобальта простым выщелачиванием, глубокое разделение кобальта и железа, возможность использования большей части серы для производства серной кислоты.

8.2.3. Извлечение кобальта из сульфидных медно-кобальтовых концентратов

Пять африканских заводов, расположенных в Заире и Замбии, перерабатывают сульфидные медно-кобальтовые концентраты и выдают 70 % мирового производства кобальта (исключая Россию). Все эти заводы применяют сульфатизирующий обжиг с различными способами выщелачивания огарка и различными гидрометаллургическими схемами получения товарной продукции [282].

Ведущей кампанией по добыче и переработке медно-кобальтовых руд Заира является государственная кампания "Жекамин", занимающая первое место в мире по производству кобальта: на принадлежащих ей заводах "Шитуру" и "Луилу" было произведено в 1989 г. 10000 и 4500 т электролитного кобальта соответственно [244]. На заводе "Шитуру" в Ликаси сульфатизирующий обжиг в кипящем слое был освоен в 1956 г. [240, 241, 245]. На обжиг поступали медно-кобальтовые концентраты, содержащие 42–56 % Cu, 2 % Co, 1–3 % Fe, 10–16 % S, 11–25 % SiO₂, до 4 % CaO и Al₂O₃, до 6 % MgO. Обжиг вели в печи КС диаметром 3,8 м в области кипящего слоя, 4,3 м — над ним. Для улавливания пыли установлены стальной циклон и скруббер. Пульпа с 75 % твердого подается через свод; температура 675 °C. Высота кипящего слоя 1,2 м; расход воздуха 120–130 % от теоретического. Производительность 80 т/сут сухого концентрата. Содержание кислорода в отходящих газах 5–6 %. Вынос пыли 20–25 %.

Практически вся сера переходит в сульфатную форму; по балансу при обжиге лишь 17 % серы удалялось с газами (табл. 8.8). Если

содержание серы в концентрате менее 10 % и не хватает теплоты от экзотермических реакций, в печь вводят уголь.

При выщелачивании отработанным медным электролитом из огарков извлекали 95–96 % кобальта, 97–98 % меди; переход серы в виде растворенных сульфатов и основных солей составлял 85 %. Растворимость железа огарка равна 5–10 кг на 1 т концентрата; при этом, учитывая малое содержание железа в исходном концентрате, переход железа в раствор достигал 40 % (рис. 8.13).

В последние годы состав сырья изменился — вместо медно-кобальтовых концентратов стали перерабатывать кобальт-медные с содержанием 2 % Co; 4 % Cu; 1–3 % Fe; 10–16 % S.

Завод "Луилу", пущенный в 1960 г., с проектной мощностью 200 тыс. т. меди и 9 тыс. т кобальта в год работает на таком же сырье, как завод "Шитуру".

Сульфатизирующий обжиг ведут на двух печах КС диаметром 4,9 м с подтопкой печи углем, поддерживая температуру 675–680 °C. Переход в водорастворимую форму составляет 96–98 % меди, 94–95 % кобальта.

Процесс обжига интенсифицирован применением дутья с 26–30 % кислорода. Это привело к повышению извлечения по полному переделу меди с 82–85 до 86–88 %, кобальта с 84–88 до 88–92 % [240].

В Замбии производство кобальта ведется на двух заводах "Рокана" и на заводе в Чамбиши [240, 244, 246]. Старый завод "Рокана" пущен в 1952 г. и перерабатывает медно-кобальтовые концентраты с 3–4 % Co; 4–7 % Cu; 17–22 % S. По сравнению с заирским заводом сырье содержит больше железа; кобальт приурочен главным образом к пиритам. Сульфатизирующий обжиг вели сначала на 8-подовой печи, затем — на печи КС диаметром 6 м с 450 соплами в подине. Расход воздуха — до 12 тыс. м³/ч. Высота кипящего слоя 1 м. Концентрат поступает в печь в виде пульпы с 70 % твердого.

Процесс идет автогенно; для поддержания оптимальной температуры 700 °C в печь вводят дополнительную воду. Огарок разгружают через герметичный шлюз, охлаждают и складируют для последующего выщелачивания; пыль улавливается последовательно в циклонах,

8.8. Состав продуктов обжига на заводе "Шитуру", %

Материал	Cu	Co	S _{общ}	S _{сульфат}
Концентрат исходный	40,6	2,31	12,0	—
Огарок	33,8	1,94	9,1	8,9
Циклонная пыль	33,8	1,87	8,1	7,6
Остаток от выщелачивания	4,8	0,37	1,2	0,5

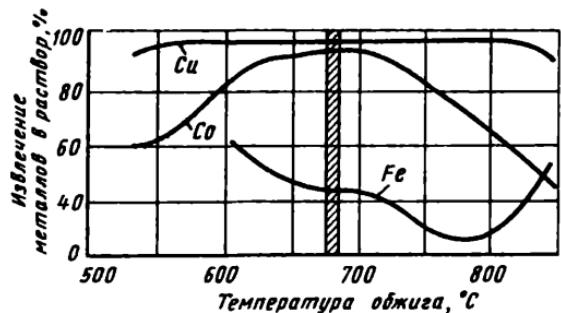


Рис. 8.13. Извлечение в кислый раствор меди, кобальта и железа при выщелачивании огарков в зависимости от температуры обжига на заводе в Шитуре

электрофильтре и скруббере, направляется на выщелачивание; газы используют для производства серной кислоты. Производительность печи 200 т концентрата в сутки, или 7 т/(м²· сут). Переход кобальта в водорастворимую форму 80—90 %. Производительность завода 2,2 тыс. т кобальта в год.

Новый завод "Рокана", пущенный в 1982 г., работает на аналогичном сырье и также ведет сульфатизирующий обжиг. Мощность старого и нового заводов 4 тыс. т кобальта.

Завод "Чамбиши", реконструированный в 1978—81 гг., имеет мощность, рассчитанную на 2,4 тыс. т кобальта при переработке концентратов, содержащих 3—4 % Co, 18—30 % Cu [240]. По данным [244], концентрат в 1983 г. содержал 1,7 % Co, 12,5 % Cu, 22 % Fe, 28 % S, 24 % SiO₂.

Старая печь КС имеет производительность 200 т концентрата в сутки, новая — диаметром 9,8 м и высотой 12 м — обжигает 466 т/сут или 6,2 т/(м²· сут). Расход воздуха 40 тыс. м³/ч.

Практика африканских заводов подтверждает достоинства технологических схем с сульфатизирующим обжигом сульфидных концентратов, содержащих не только кобальт, но и медь.

8.2.4. Сульфатизация серной кислотой и бисульфатом натрия

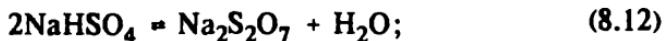
Сульфатизация оксидов металлов концентрированной серной кислотой идет весьма легко. Этот способ применительно к конвертерным шлакам и кобальтсодержащим штейнам изучали А.А. Цейдлер, И.О. Кричман, Т.А. Сосюра, К.А. Большаков [66, с. 156—229] и др. Однако высокий расход кислоты — до 100 % к массе шлака — и неудовлетворительная селективность лишили процесс практической целесообразности.

Позднее Сяо Чжи-чайн и В.И. Смирнов [247] установили, что расход серной кислоты можно снизить до 45—60 % к массе шлака, а селективность извлечения несколько улучшить, если конвертерный шлак предварительно разваривать в серной кислоте при 200—250 °C,

а затем пульпу обжигать в кипящем слое при 600 °С. При выщелачивании переходило в раствор 80 % кобальта, 77 % никеля и 17 % железа.

Обжиг окисленных материалов с бисульфатом натрия детально изучен К.А. Большаковым [248; 66, с. 156–229].

При нагревании бисульфата натрия с оксидами металлов происходят реакции разложения бисульфата и образования пиросульфата натрия, а затем сульфата натрия и сульфатов других металлов:



Проведение обжига конвертерного шлака с расходом 100 % бисульфата к массе шлака при 750 °С позволило перевести кобальт на 66 % в сульфатную форму. Предварительный окислительный обжиг шлака повысил содержание растворимого кобальта до 90 %; сульфат железа при столь высокой температуре не обнаруживался. В результате обжига образуется легкоплавкий сплав, состоящий из сульфата натрия и сульфатов кобальта, никеля, железа, меди и цинка, который направляют на выщелачивание.

Несмотря на высокое извлечение кобальта, этот метод применительно к конвертерным шлакам не нашел практического применения вследствие разработки более экономичных пирометаллургических способов переработки конвертерных шлаков.

8.3. СУЛЬФАТОХЛОРИРУЮЩИЙ ОБЖИГ

Сульфатохлорирующий обжиг применяли уже 200 лет назад для переработки серебряных руд, а в настоящее время он распространен в США, Германии, Швеции и в других странах для извлечения меди из пиритных огарков сернокислотных заводов.

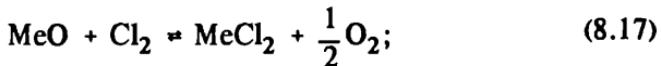
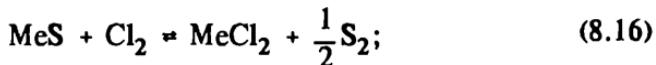
Сущность процесса заключается в добавке к огарку каменной соли (NaCl), карналлита ($\text{NaCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) или сильвинита ($\text{KCl} \cdot \text{NaCl}$) и обжига смеси при 600–700 °С, в результате чего медь и некоторые другие металлы переходят в водорастворимую форму, как и при сульфатизирующем обжиге.

Практическое применение в металлургии кобальта сульфатохлорирующий обжиг получил для переработки мышьяксодержащих

концентратов и шпейз, пиритных огарков и кобальтсодержащих штейнов.

При обжиге пиритных огарков исследованиями А.А. Цейдлера и А.Ю. Лоскутовой было установлено, что введенные в шихту хлористые добавки теряют свой хлор, который переходит в газы и уходит из печи главным образом в виде паров соляной кислоты. Кобальт и некоторые другие металлы, в том числе натрий и калий, находятся в обожженном продукте в виде сульфатов, а не хлоридов. При недостатке серы для образования сульфатов в исходной шихте переход кобальта и меди в водорастворимую форму уменьшается. На основе своих экспериментов авторы пришли к выводу, что роль образующихся из хлоридов паров соляной кислоты и в меньшей степени хлора заключается в катализическом действии, ускоряющем процесс сульфатизации металлов, что дает основание называть этот процесс сульфатохлорирующим обжигом.

Работами А.И. Тихонова и В.И. Смирнова [228] показано, что в основе процесса сульфатохлорирующего обжига лежит взаимодействие сернистых газов с хлоридами щелочных металлов в присутствии кислорода; оксиды железа и никеля являются катализаторами реакций хлорирования:



Однако, как видно из рис. 8.14, хлорирование оксидов различных металлов хлором проходит в неодинаковой степени.

Ряд хлоридов, неустойчивых при температуре обжига, например хлориды железа, кобальта и никеля, взаимодействуя с кислородом печных газов, разлагаются и дают оксиды металлов; другие хлориды, например хлорид меди, сохраняются в окислительной атмосфере даже при сравнительно высоких температурах.

При более низких температурах наряду с реакциями хлорирования идут процессы сульфатизации оксидов металлов. В результате сульфатохлорирующего обжига кобальт, никель и железо образуют сульфаты и оксиды, а медь может быть сульфатной и хлоридной. Ферриты и силикаты кобальта и никеля при сульфатохлорирующ-

Рис. 8.14. Интенсивность хлорирования окислов меди, никеля, кобальта и железа в зависимости от температуры

щем обжиге практически не реагируют и остаются в нерастворимой форме.

Работами В.И. Смирнова и А.И. Тихонова, так же как и более ранними исследованиями Ю.В. Морачевского, А.А. Цейдлера и А.Ю. Лоскутовой, подчеркнуто большое значение серы для нормального протекания процесса.

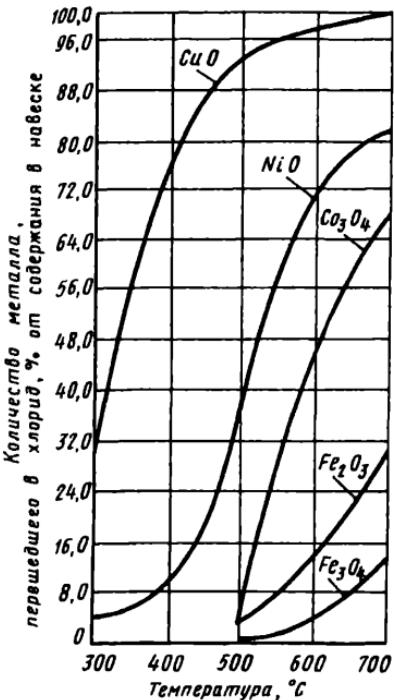
8.3.1. Извлечение кобальта из пиритных огарков

Кобальтсодержащие пиритные концентраты перерабатывают преимущественно по схеме: окислительный обжиг концентрата с получением газов для производства серной кислоты — сульфатохлорирующий обжиг и выщелачивание огарка с последующим извлечением из раствора меди и других металлов — использование железосодержащих хвостов в черной металлургии. Этим способом перерабатывают концентраты с незначительным содержанием драгоценных металлов, с высоким содержанием железа и малым содержанием диоксида кремния. По этой схеме работает ряд заводов за рубежом.

При обжиге пиритных огарков вводят 10—20 % каменной соли (галит NaCl) и добавляют пиритный концентрат из расчета получения 4—6 % серы в шихте. Закономерности управления процессом при сульфатохлорирующем и сульфатизирующем обжигах аналогичны.

Исследования, проведенные под руководством А.А. Цейдлера [249], и заводской опыт показали, что извлечение металлов в раствор при сульфатохлорирующем обжиге пиритных огарков очень сильно зависит от температуры и продолжительности обжига (рис. 8.15).

Сульфатохлорирующий обжиг позволяет извлекать кобальт из очень бедных пиритных огарков. По данным Е.А. Давыдовской [250] и М.В. Ботяновской, из пиритного огарка (0,03 % Co, 0,005 % Cu, 0,3—0,9 % Zn, 3—7 % S, 1,5 г/т Au и 15 г/т Ag) после обжига с 13 % каменной соли в кислотно-растворимую форму переходило до 50 % кобальта, почти 100 % меди и цинка, 79 % золота и 95 % серебра.



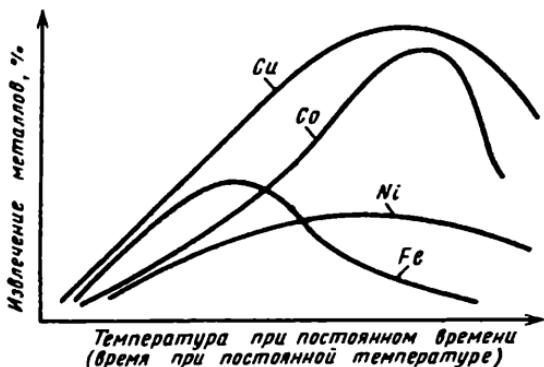


Рис. 8.15. Зависимость извлечения металлов от температуры обжига или его продолжительности при сульфатохлорирующем обжиге пиритных огарков

При сульфатохлорирующем обжиге огарка пышминского пирито-кобальтового концентрата на семиподовой печи с добавкой 8–12 % каменной соли и небольшого количества концентрата перевод кобальта в водорастворимую форму при оптимальных условиях достигал 82,5 %, а при длительной работе составлял в среднем 70 %; водорастворимого никеля получалось 30 %, меди и цинка — выше 90 %. Печь имела мазутные форсунки на первом поду для подогрева шихты и работала с прямоточным движением газов. Производительность по загрузке огарка 140 кг/(м²· сут).

Как показано ранее, при сульфатизирующем обжиге пышминского концентрата на той же семиподовой обжиговой печи показатели были хуже, чем при сульфатохлорирующем обжиге: производительность была в 3 раза ниже, наибольшее извлечение кобальта 70–75 %, практически ниже 70 %.

В наибольших масштабах в Западной Европе переработка пиритных огарков ведется на Дуйсбургском заводе (ФРГ) [241, 251, 252]. Смесь пиритных огарков, перерабатываемых на заводе, содержит: 42–60 % Fe; 0,03–0,60 % Co; 0,1–4 % Cu; 0,5–11 % Zn; 0,3–1,2 % Pb; 2,5–4 % S; 0,1–20 г/т Au; 0,5–80 г/т Ag; 40–100 г/т Cd; 15–45 г/т Tl.

Завод перерабатывал 2,3 млн. т. огарков в год и выдавал около 1500 т кобальта, 530 тыс. т. железистых окатышей, цинка, медь, сернокислый натрий.

Предварительно измельченные до —4 мм пиритные огарки смешивают с 8–12 % каменной соли и обжигают при 550–600 °C; если содержание серы в огарках меньше 4–5 %, в шихту добавляют необожженный пирит. Обжиг огарка вели на 22 одиннадцатиподовых и 14 девятиподовых печах суточной производительностью 110–135 т огарка. Прохлорированный огарок смачивали водой, охлаждали и направляли на перколяционное выщелачивание. В результате извлекали медь, цинк, кобальт и серебро; для извлечения золота железный

kek дополнительно промывали хлорной водой. Кек агломерировали и направляли на доменную плавку. Обжиговые газы, содержащие HCl, SO₂ и SO₃, промывали водой, получая башенную кислоту с 60–100 г/л H₂SO₄ + HCl.

Общее извлечение кобальта в металл составляло 50 %.

По этой схеме работает ряд заводов в разных странах.

Следует заметить, что аналогичная схема была запроектирована на Ново-Тульском металлургическом заводе. Однако пиритные огарки содержали значительно меньше цветных металлов, чем в Дуйсбурге, а низкое содержание железа из-за присутствия более 15 % SiO₂ не позволяло использовать железный кек для доменной плавки. Кроме того, огарки были тонко измельчены и непригодны для перколяционного выщелачивания. В целом переработка отечественных огарков по столь сложной схеме оказалась нерентабельной и не была освоена.

Между тем сульфатохлорирующий обжиг пиритных огарков осуществлен на ряде заводов, так как они являются отходами сернокислотного и целлюлозно-бумажного производства и должны быть тем или иным способом переработаны.

Среди них упомянем завод в Уилмингтоне (США), где перерабатывали сульфатохлорирующим обжигом в КС американские и испанские пиритные огарки с переменным содержанием кобальта. Расход поваренной соли, как и на других заводах, поддерживался на уровне 8–14 %, содержание серы в шихте 4–5 %, температура обжига 425–475 °C.

Особый интерес представляет переработка на этом заводе богатых пиритных концентратов с 1,2 % Co, полученных при обогащении сульфидно-магнетитовых руд. При обжиге достигался перевод кобальта в водорастворимую форму на 90 %, железа — на 0,8 %. Газы с 8 % SO₂ используются для производства серной кислоты [154, с. 276].

Более высокая производительность, достигаемая при сульфатохлорирующем обжиге, по сравнению с сульфатизирующим, — одна из главных причин преимущественного распространения первого из этих процессов. При расчетах производительности, однако, следует учитывать, что переработка пиритных концентратов по этой схеме состоит из двух процессов обжига; окислительного — с целью получения сернистого газа для сернокислотного производства и сульфатохлорирующего — для извлечения цветных металлов, тогда как при окислительно-сульфатизирующем обжиге оба процесса осуществляются одновременно.

С разработкой сульфатизирующего обжига в кипящем слое преимущества сульфатохлорирующего обжига значительно уменьшились.

Извлечение кобальта в обоих процессах стало примерно одинаковым, так как печи кипящего слоя, оборудованные автоматикой, позволяют точно выдерживать заданную температуру обжига, что повышает выход водорастворимого кобальта. Так, например, в Японии предпочитают вести сульфатизирующий обжиг пиритных огарков, тем более что каменную соль приходится импортировать.

8.3.2. Извлечение кобальта из штейнов и шпейз

А.А. Цейдлер и А.Ю. Лоскутова [249] предложили подвергать сульфатохлорирующему обжигу кобальтовый штейн, полученный при шахтной плавке конвертерных шлаков с сульфидизатором.

Сульфатохлорирующий обжиг кобальтового штейна на Уфалейском никелевом заводе осваивали и совершенствовали под руководством Д.И. Лисовского, Г.И. Блинова, З.П. Лихницкой, В.Н. Балахиной [148, 253].

Измельченный до 0,14 мм штейн смешивали с 20–25 % сильвинита и обжигали при 600 °С. Сначала обжиг вели на одноподовых печах с окнами для ручного перегревания. Высота слоя была порядка 20 см, длительность пребывания материала в печи 12–14 ч. Затем обжиг перевели на семи- и пятиподовые печи Герресгофа, что сократило время пребывания штейна в печи до 6 ч. Хвосты выщелачивания содержали 0,5 % Co, 11–14 % Ni, 1–3 % серы в сульфатной форме.

На рис. 8.16 показано поведение компонентов при сульфатохлорирующем обжиге штейна с каменной солью в промышленной однопо-

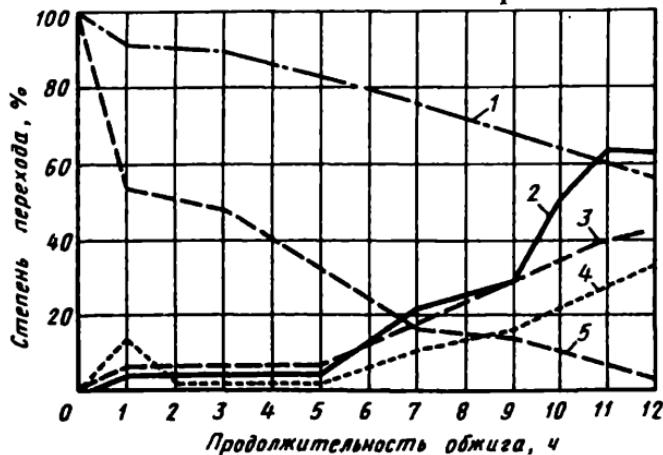


Рис. 8.16. Изменение состава огарка при сульфатохлорирующем обжиге никель-кобальтового штейна в одноподовой печи:

1 — степень перехода хлора в водорастворимую форму; 2 — то же кобальта; 3 — то же никеля; 4 — содержание сульфатной серы; 5 — содержание сульфидной серы

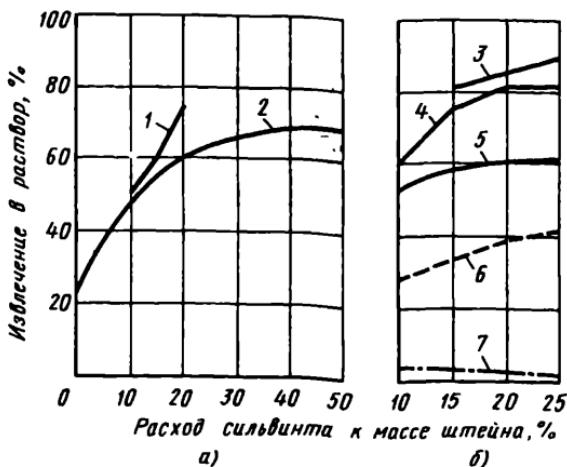


Рис. 8.17. Влияние расхода сильвинита на переход кобальта в водорастворимую форму при сульфатохлорирующем обжиге штейна:

a — по данным Д.И. Лисовского и М.А. Ароновой; *б* — по данным Б.П. Левина и Н.Д. Никольской (в кипящем слое); 1 — Со (огарок), семиподовая печь; 2 — Со (огарок), лабораторные опыты; 3 — Со (огарок), $-0,074$ мм; 4 — Со (огарок), $-0,208$ мм; 5 — Со (пыль), $-0,208$ мм; 6 — Ni (огарок), $-0,208$ мм; 7 — Fe (огарок), $-0,208$ мм

довой печи. Здесь, как и при сульфатизирующем обжиге, в первой половине процесса удаляется значительная часть серы, а затем параллельно с образованием сульфатной серы растет доля водорастворимого кобальта.

Из рис. 8.17 видно, что высокий расход сильвинита способствует переводу кобальта в водорастворимую форму.

Оптимальная температура обжига $600\text{--}650$ °С. В этих условиях извлечение кобальта из штейна с 1–1,5 % Со и 15 % Ni в раствор составляло 60–70 %, никеля 25 %, меди 100 % и железа 1 %. Производительность печи 100–200 кг/(м². сут) штейна.

Как показали В.Н. Балахнина [253] и Л.И. Пименов [254], одним из путей повышения степени перевода кобальта в водорастворимую форму является уменьшение доли металлического кобальта в штейне. Желательно иметь штейн с 25 % S и не допускать к выщелачиванию штейн, содержащий менее 19 % S (рис. 8.18). Было замечено, что из-

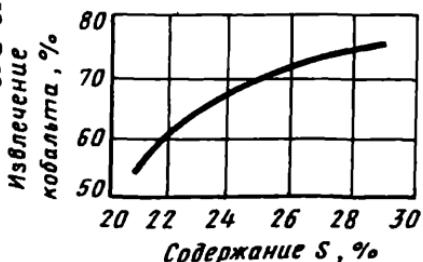


Рис. 8.18. Влияние серы штейна на извлечение кобальта в раствор

влечение кобальта в раствор увеличилось, когда шахтную плавку конвертерных шлаков прекратили, и на обжиг стал поступать менее металлизированный штейн из обеднительных электропечей.

Было также отмечено, что из бедных по никелю штейнов с повышенным содержанием серы извлечение кобальта выше. Статистическая обработка заводских данных показала, что при отношении в штейне Ni:Co = 7,5:1 извлечение кобальта составляло 59,5, при 5,5:1 – 65 %, при 4,6:1 – 71 %, при 3,3:1 – 80 %.

Быстрое охлаждение штейна, препятствующее выделению металлического кобальта в отдельную фазу, также способствует повышению извлечения кобальта.

Определенное значение имеет тонина размола штейна; очень тонкое измельчение, порядка –0,044 мм, несколько улучшает результаты обжига; однако в пределах измельчения до –0,295 и до –0,104 мм обжиг дает одинаковые результаты.

Полезен отсев зерен огарка, диаметр которых превышает 5 мм. По данным В.Н. Балахиной [253], при выделении 10 % крупных классов содержание водорастворимого железа в огарке снижается на 25 %. По-видимому, в крупных зернах остается неразложившийся сульфат железа.

Повторный обжиг хвостов с сильвинитом был малоэффективен из-за недостатка серы. Была разработана технология повторного обжига с серной кислотой: хвосты подсушивали, добавляли 20–25 % сильвинита, "затворяли" 20 % крепкой серной кислоты, и обжигали при 600 °C в трубчатой муфельной печи непрерывного действия, впоследствии в печи Герресгофа. При этом из хвостов, содержащих 0,5–0,7 % Co, переходило в водорастворимую форму до 80 % кобальта и 20 % никеля, что повышало общее извлечение кобальта на 10–15 %.

Вторичные хвосты вместе с аналогичными хвостами от выщелачивания шпейз плавили в небольшой отражательной печи на штейн, который возвращали на первичный сульфатохлорирующий обжиг.

Сульфатохлорирующий обжиг штейна в кипящем слое был исследован Б.П. Левиным и Н.Д. Никольской [255, 256]. Оптимальный режим заключался в поддержании температуры 550–600 °C и расходе сильвинита 15–20 % к массе штейна. Крупность размола штейна составляла 77 % класса –0,104 мм. Высота слоя 1,3 м, избыток воздуха 100 %. Из исходного штейна (1,3 % Co, 7 % Ni, 63 % Fe и 25 % S) были получены огарок и циклонная пыль со средним содержанием водорастворимого кобальта 85–88 %, никеля 35 %, железа 3–5 % и серы выше 90 %. Содержание $\text{SO}_2 + \text{SO}_3$ в газовой фазе составило 4,7 %. Производительность печи 4,6–6,2 т/(м²· сут) штейна. По сравнению с обжигом в многоподовых печах перевод

кобальта в водорастворимую форму при кипящем слое повысился на 15–20 %, удельная производительность выросла в несколько раз, считая на печи с одинаковым диаметром.

В опытах было установлено существенное влияние крупности размола штейна. При снижении размера зерен с –1 до –0,074 мм переход кобальта из огарка в водорастворимую форму возрастал с 46 до 86 %, из циклонной пыли с 55 до 61 %. Дальнейшее снижение крупности размола не давало заметного эффекта. Исследования показали, что добавка сильвинита уменьшает выход пыли вследствие окомковывающего действия легкоплавких эвтектик, образующихся из сульфатов натрия и калия. Благодаря связующему действию сильвинита выход циклонной пыли при крупности исходного штейна –0,074 мм невелик и составлял 12 %. В промышленных условиях процесс не был осуществлен.

На Уфалейском заводе сложная схема извлечения кобальта путем двукратного обжига кобальтового штейна и выщелачивания огарка плохо вписывалась в плавильные пределы производства никеля. Учитывая малые количества кобальта, получаемого из руды, было решено кобальтовый штейн от обеднения конвертерных шлаков отправлять на "Североникель", и получение кобальта из этого сырья через обжиг и выщелачивание прекратить.

М.А. Пономарев, И.Ф. Худяков, Р.Н. Дудин, Л.И. Пименов и др. [257] изучили фазовый состав кобальтового штейна из электропечей обеднения, который заменил штейн от шахтной плавки конвертерного шлака. Штейн содержал 6,1 % Ni; 1,7 % Co; 64,1 % Fe; 25 % S. Сульфидная фаза составляла до 75 % всей массы штейна, металлизированная фаза – 20 % по объему. В сульфидную фазу переходило 25 % кобальта, 28 % никеля, в металлическую – 63 % всего кобальта, 52 % никеля.

Для повышения извлечения кобальта было предложено создать комбинированную схему, в голове которой была мокрая электромагнитная сепарация кобальтового штейна. Лучшие результаты были получены при сепарации штейна охлажденного со скоростью менее 20 °C/мин. Были получены два продукта (табл. 8.9); причем кобальт и никель в значительной мере сконцентрировались в магнитном

8.9. Состав продуктов магнитной сепарации кобальтового штейна

Продукт	Выход, %	Содержание, %				Извлечение, %			
		Co	Ni	Fe	S	Кобальт	Никель	Железо	Сера
Магнитный	37,2	3,69	14,3	70	10	83,0	89,5	41,5	55,6
Немагнитный	62,8	0,48	1,35	61	34	17,0	10,5	58,5	44,4

продукте, а сульфид железа — в немагнитном. Однако распределение железа было неблагоприятным — около половины всего железа перешло в магнитный концентрат.

Для улучшения качества магнитного продукта его доизмельчили до —0,074 мм и подвергли флотации. В результате выход кобальтового концентрата достиг 25 % и он содержал 4,75 % Co; 18 % Ni; 72 % Fe; 2,6 % S; извлечение кобальта составило 78,5 %, никеля 79,5 % и железа 28,3 %. Полученный концентрат было предложено подвергнуть автоклавному окислительному выщелачиванию.

Немагнитный сульфидный продукт предлагалось завернуть на обеднение конвертерных шлаков в качестве сульфидизатора.

Полупромышленные испытания подтвердили приведенные выше показатели. Ввиду сложности схемы, не обеспечивавшей существенного повышения извлечения кобальта по сравнению со схемой с сульфатохлорирующим обжигом, испытания были прекращены.

Сульфатохлорирующий обжиг с крепкой серной кислотой и сильвинитом, разработанный К.А. Большаковым, нашел промышленное применение для переработки обожженных мышьякосодержащих кобальтовых концентратов и некоторых других видов сырья. Так, например, дашкесанские мышьякосодержащие кобальтовые концентраты (26 % S и 8 % As) подвергали сначала окислительному обжигу, затем огарок замешивали с 25 % концентрированной серной кислоты с добавкой 25 % сильвинита и подвергали сульфатохлорирующему обжигу в одноподовой печи с ручным перегреванием. Обе операции обжига вели при 550—600 °C. По данным З.П. Лихницкой, исследовавшей этот процесс [66], 80—83 % кобальта и 3 % железа переходило в водорастворимую форму. Хвосты от выщелачивания содержали 0,7—0,8 % Co и подвергались повторному обжигу с 25 % сильвинита и 25 % серной кислоты.

Улетучивание мышьяка при обжиге шпейзы создавало недопустимую экологическую обстановку и процесс был прекращен, тем более что Дашкесанская кобальтосодержащая мышьяковая месторождение было отработано.

Для тувинского кобальтомышьякового сырья в Хову-Аксы был сооружен гидрометаллургический завод, практически полностью устранивший выброс оксидов мышьяка в атмосферу.

Подводя итоги, следует отметить, что для определенных видов сырья, в частности для пиритных концентратов, применение сульфатизирующего и сульфатохлорирующего обжига является эффективным способом комплексного извлечения кобальта и других цветных металлов при одновременном отделении от кобальта основных количеств железа.

8.4. НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ ХЛОРИРУЮЩИЙ ОБЖИГ

Высокая активность хлора и хлористого водорода при относительно низких температурах и хорошая растворимость хлоридов цветных металлов определили эффективность применения хлорирующего обжига в металлургии кобальта и некоторых других цветных металлов.

8.4.1. Химизм хлорирующего обжига

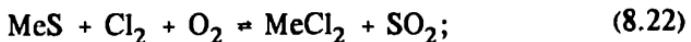
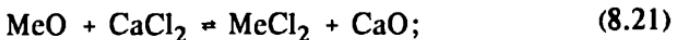
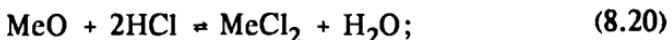
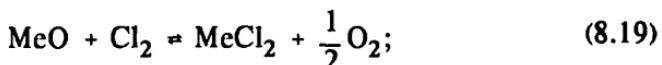
Термодинамические расчеты по хлорированию элементарным хлором выполнялись неоднократно, в меньшей мере подвергались анализу процессы хлорирования другими хлоринаторами [228, 258, 259].

Согласно расчетам [260], наиболее полно протекают реакции взаимодействия хлористого водорода с оксидами низких валентностей свинца, меди, цинка, железа, с металлическим серебром (рис. 8.19, 8.20).

На рис. 8.19 [260] и 8.20 [260] приведены результаты термодинамических расчетов, которые показали высокую активность хлорирования металлических железа, кобальта и никеля и их сульфидов газообразным хлором, малую активность оксидов кобальта и никеля и практическую невозможность хлорирования оксидов железа.

Основными параметрами, управляющими хлорированием, кроме индивидуальных свойств хлоридов отдельных металлов, являются состав газовой фазы, парциальное давление хлора и кислорода, H_2O и HCl , температура, продолжительность обжига.

Как видно из уравнений реакций хлорирования (8.18)–(8.23)



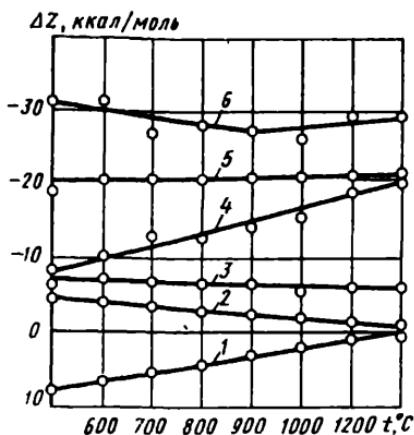


Рис. 8.19. Влияние температуры на Δz_t^0 реакций хлорирования оксидов металлов элементарным хлором:

1 – $1/3\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Cl}_2 = 2/3\text{FeCl}_3 + 1/2\text{O}_2$; 2 – $\text{CuO} + \text{Cl}_2 = \text{CuCl}_2 + 1/2\text{O}_2$; 3 – $\text{FeO} + \text{Cl}_2 = \text{FeCl}_2 + 1/2\text{O}_2$; 4 – $\text{ZnO} + \text{Cl}_2 = \text{ZnCl}_2 + 1/2\text{O}_2$; 5 – $\text{Cu}_2\text{O} + \text{Cl}_2 = \text{Cu}_2\text{Cl}_2 + 1/2\text{O}_2$; 6 – $\text{PbO} + \text{Cl}_2 = \text{PbCl}_2 + 1/2\text{O}_2$

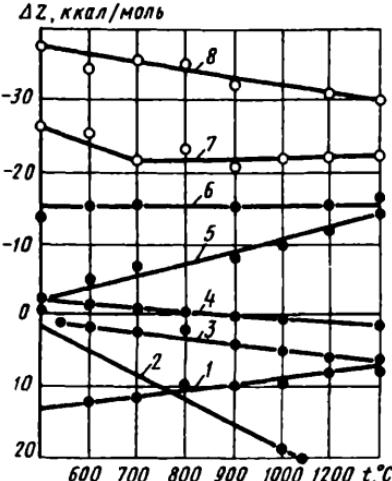


Рис. 8.20. Влияние температуры на Δz_t^0 реакций хлорирования оксидов металлов хлористым водородом:

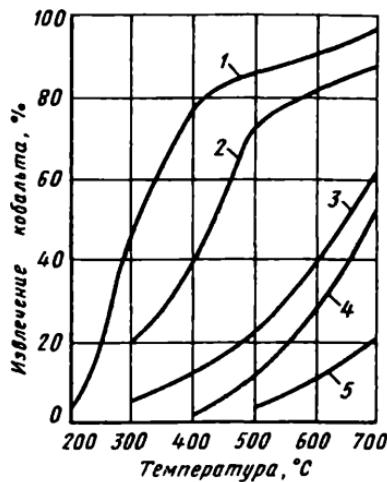
1 – $1/3\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{HCl} = 2/3\text{FeCl}_3 + \text{H}_2\text{O}$; 2 – $2\text{Au} + 1/2\text{O}_2 + 2\text{HCl} = 2\text{AuCl} + \text{H}_2\text{O}$; 3 – $\text{CuO} + 2\text{HCl} = \text{CuCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$; 4 – $\text{FeO} + 2\text{HCl} = \text{FeCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$; 5 – $\text{ZnO} + 2\text{HCl} = \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$; 6 – $\text{Cu}_2\text{O} + 2\text{HCl} = \text{CuCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$; 7 – $\text{PbO} + 2\text{HCl} = \text{PbCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$; 8 – $2\text{Ag} + 1/2\text{O}_2 + 2\text{HCl} = 2\text{AgCl} + \text{H}_2\text{O}$

повышение концентрации хлора и хлористого водорода в газовой фазе сдвигают реакции хлорирования вправо и содействуют полноте хлорирования и отгонки хлоридов металлов. Присутствие кислорода и паров воды препятствует хлорированию, способствуя разложению и гидролизу хлоридов. Регулируя парциальное давление P_{Cl_2} и $P_{\text{H}_2\text{O}}$

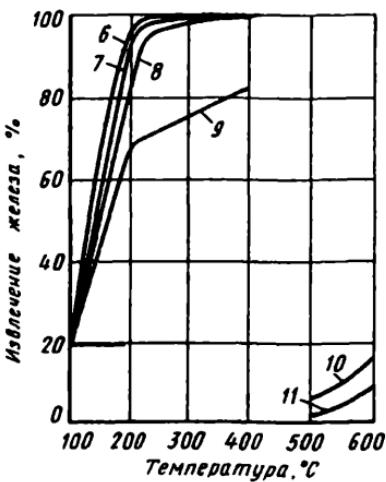
можно добиваться селективной отгонки тех или иных хлоридов. В особенности это относится к оксидам железа, которые плохо хлорируются, а их хлориды при относительно низких температурах легко гидролизуют.

Условия хлорирования кобальта, никеля и железа подробно изучены С.И. Денисовым [261, 262].

На рис. 8.21, а показано, что сульфиды и оксиды кобальта можно перевести в водорастворимые хлориды с помощью газообразного хлора при 600–700° за 1 ч в кипящем слое. Для извлечения кобальта из силикатов и ферритов требуется предварительная подготовка последних восстановлением или сульфидированием. Аналогич-



а)



б)

Рис. 8.21. Изменение интенсивности хлорирования в зависимости от температуры:
а — соединений кобальта; б — соединений железа; 1 — CoS ; 2 — CoO ; 3 — Co ;
4 — Co_2SiO_4 ; 5 — CoFe_2O_4 ; 6 — FeS_2 ; 7 — Fe ; 8 — Fe_7S_8 ; 9 — Fe_2O_3 ; 10 — Fe_3O_4

но ведут себя соединения никеля. По убывающей скорости и интенсивности образования хлоридов соединения кобальта и никеля располагаются в следующий ряд: сульфиды — оксиды — металлы — силикаты — ферриты. Закись — окись кобальта хлорируется значительно медленнее и менее полно, чем закись никеля.

Соединения железа по степени их хлорируемости отчетливо разделяются на две группы: легко хлорирующиеся сульфиды и металлическое железо и трудно хлорирующиеся оксиды железа (рис. 8.21, б).

Как показал С.И. Денисов, присутствие кислорода и паров воды уменьшает степень хлорирования кобальта, никеля и железа, следствие протекания обратимых реакций разложения хлоридов и их гидролиза (рис. 8.22) [263]. Поскольку хлориды железа гидролизуют сильнее, чем хлориды никеля и кобальта, наибольшая селективность отделения никеля и кобальта от железа может быть достигнута при концентрации хлора до 70 %, остальное — пары воды и кислород.

Эти наблюдения объясняют, почему при хлорирующем обжиге пиритных огарков удается переводить в водорастворимую форму медь, цинк, свинец, кобальт весьма полно, никель в меньшей мере, а железо оставлять нерастворенным.

С.И. Денисовым [264] проведены лабораторные опыты по хлорированию в кипящем слое арсенидной и арсенатной руд, содержащих

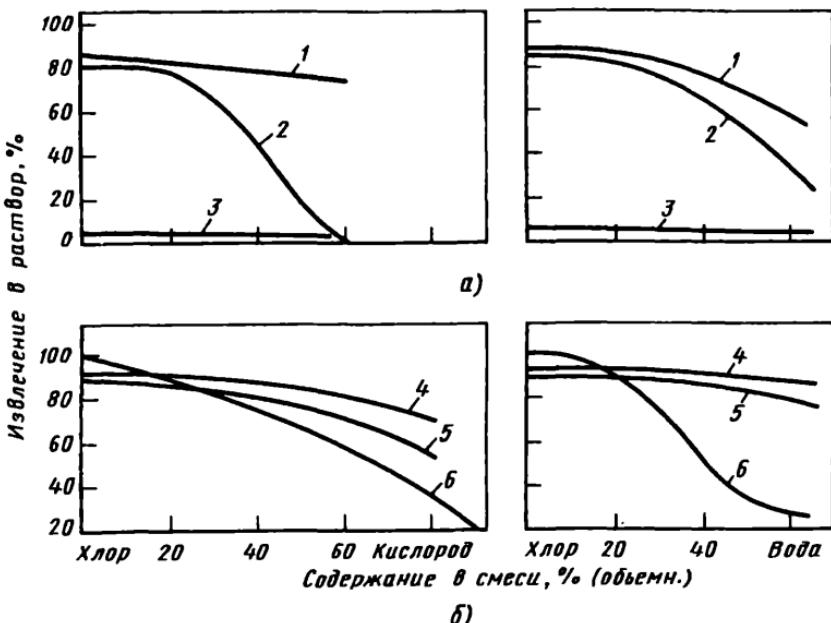


Рис. 8.22. Влияние кислорода и паров воды на степень хлорирования оксидов (а) и сульфидов (б) никеля, кобальта и железа:

1 — NiO; 2 — CoO; 3 — Fe₂O₃; 4 — Ni₃S₂; 5 — CoS; 6 — FeS

0,6—1,3 % Co, 1,1—4,5 % Ni и 7—11 % Fe. Было установлено, что методом хлорирования можно извлекать при 500 °С практически полностью кобальт и никель из арсенидных руд при переводе в хлориды менее 20 % железа. Хлорирование окисленных мышьякосодержащих кобальтовых руд следует вести при 700 °С, причем в раствор переходит 97 % кобальта, 80 % никеля и 39 % железа.

Хлорирование можно вести не только с помощью газообразного хлора; в качестве хлоринаторов можно использовать различные хлориды — поваренную соль, карналлит, сильвинит, хлористый кальций и другие, а также пары соляной кислоты. Поскольку температура сублимации хлорида никеля равна 987 °С, а улетучивания хлорида кобальта еще выше, хлориды могут извлекаться двумя путями: при высокой температуре — отгонкой, при более низкой — выщелачиванием прохлорированного огарка.

8.4.2. Извлечение никеля и кобальта из окисленной никелевой руды

Процесс низкотемпературного хлорирующего обжига окисленных никелевых руд не получил промышленного применения.

Приводим результаты лабораторных исследований по выщелачиванию никеля и кобальта из ново-гвинейской латеритовой руды [265]. Руда содержала 1,21 % Ni, 0,36 % Co, 51 % Fe, 1,7 % Cr. Руду окатывали до зерен 0,4—0,7 мм, сушили, нагревали до 85 °C для удаления свободной влаги и обжигали в лабораторном реакторе кипящего слоя.

После хлорирования окатыши выщелачивали водой при 70—80 °C; раствор от остатка выщелачивания отделяли центрифугированием. Для предупреждения перехода гидроокиси железа в коллоидное состояние добавляли сульфат натрия и NaOH, поддерживая pH 3,25. При меньшем pH при выщелачивании железо переходило в раствор, при большем начинали гидролизовать хлориды никеля и кобальта. Для предупреждения образования легкорастворимого FeCl_2 раствор окисляли небольшим избытком перекиси водорода. Затем, повышая pH до 4—4,5, осаждали гидроокись железа и гипохлоритом — кобальт.

Было проведено несколько серий опытов по определению зависимости извлечения металлов от отношения количеств хлористого водорода и водяного пара и их концентрации при хлорировании. В табл. 8.10 выборочно взяты концентрации HCl и H_2O в газовом потоке воздуха или азота и их соотношение.

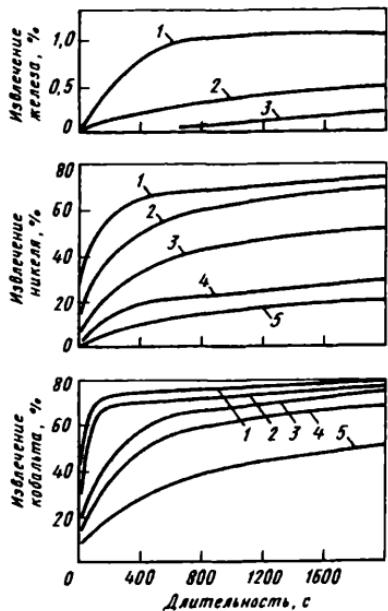
Влияние температуры изучали в интервале 200—300 °C.

На рис. 8.23 [265] приведены результаты выщелачивания огарков, обожженных в условиях, приведенных в табл. 8.11. Температуру обжига выдерживали в оптимальных условиях (220 °C). Подача газов составляла 2 $\text{m}^3/\text{с}$, что вдвое превышало скорость, необходимую для образования кипящего слоя.

8.10. Параметры хлорирующего газа

№ опыта	$C_{\text{HCl}} \cdot \text{моль}/\text{м}^3$	$\cdot \text{моль}/\text{м}^3$	$\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}$, моль/моль
1	16,99	7,26	70:30
3	12,08	12,08	50:50
5	9,88	14,54	40:60
7	7,42	16,99	30:70
9	4,94	19,76	20:80

Рис. 8.23. Степень хлорирования кобальта, никеля и железа из латеритовой никелевой руды



Извлечение кобальта и никеля в раствор растет по мере повышения содержания HCl в газовом потоке (см. рис. 8.23). При соотношении $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O} = 1:1$ (опыт 3) достигалось извлечение 75 % кобальта, до 50 % никеля и 0,5 % железа.

По полученным результатам опытов были обработаны на ЭВМ и рассчитаны константы скорости хлорирования и влияние температуры на значения констант.

Установленные проведенным исследованием оптимальные условия хлорирования по сравнению с сульфатохлорирующим обжигом отличаются более низкой температурой и, по-видимому, большей скоростью; в

обоих процессах перевод кобальта в водорастворимую форму достигает 80 %, подтверждается высокая степень отделения от железа; никель распределяется между раствором и выщелоченным продуктом, что делает процесс для переработки окисленных никелевых руд малоперспективным.

Способ гидрохлорирования латеритовой никелевой руды изучали Руурда и Квено [283]. По этому способу руду предварительно восстанавливали при 700 °C; для селективности восстановления никеля и кобальта подбирали соотношения CO , CO_2 , H_2 . Горячий огарок выщелачивали морской водой с одновременной продувкой газообразным хлором. В раствор переходило по 94 % никеля и кобальта, 5 % железа.

8.5. ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ ХЛОРИРУЮЩИЙ ОБЖИГ – ХЛОРИДОВОЗГОНКА

Сущность хлоридовогоночного обжига заключается в хлорировании и отгонке в газовую фазу летучих хлоридов извлекаемых металлов и отделение их от непроявленной массы материала. Процесс основан на большой активности хлора и высокой летучести хлоридов практически всех тяжелых цветных и сопутствующих металлов при температурах 600–1100 °C (рис. 8.24).

Рис. 8.24. Зависимость упругости паров хлоридов от температуры

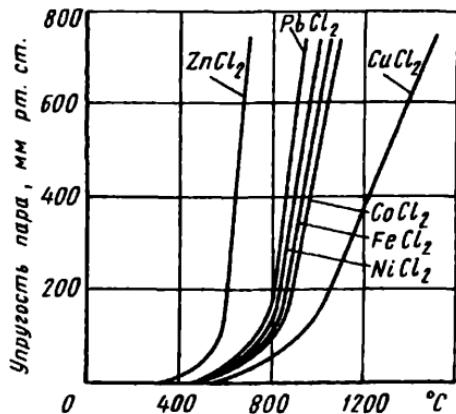
Переход тяжелых цветных металлов в газовую фазу происходит испарением хлоридов их из расплава (Cu, Zn, Pb, Co, Fe) или сублимацией (Ni, Au).

По убыванию степени сродства к хлору при 800 °С металлы можно расположить в следующий ряд: Pb, Cu, Zn, Co, Sn, Ni, Fe. Хлоридовозгонка позволяет весьма полно переводить металлы в газовую фазу и конденсировать их без расплавления всей массы сырья, извлекать ценные компоненты из очень бедной руды или промпродукта и за одну операцию обжига концентрировать их на целый порядок. Извлечение и разделение металлов из хлоридов осуществляется гидрометаллургическими методами.

Очень важным достоинством процесса хлоридовозгонки является возможность отгонять хлориды ряда цветных и драгоценных металлов при почти полном подавлении образования и улетучивания хлоридов железа. Высокая селективность процесса отделения цветных металлов от железа позволяет эффективно применять хлоридовозгонку для материалов с высоким содержанием железа, в том числе пиритных огарков.

Так, при полупромышленных испытаниях [266, 267] хлоридовозгонки окатышей из пиритных огарков с применением хлористого кальция в качестве хлоринатора в шахтной печи на Ново-Тульском металлургическом заводе была достигнута отгонка — 76 % меди, 74 % цинка, 67 % свинца, 90 % золота 94 % серебра при улетучивании железа менее 1 %. Остаточное содержание металлов в обожженных при 1050 °С окатышах составило 0,07 % Cu, 0,08 % Zn, 0,02 % Pb, 0,1 г/т Au, 0,7 г/т Ag; 53,5 % Fe. Полученные хлориды были богаче исходного огарка по меди в 65, по цинку в 58, по золоту в 83 раза; соотношение меди к железу уменьшилось в 1540 раз за одну операцию, что характеризует преимущества процесса хлоридовозгонки. В лабораторных условиях показатели отгонки были еще выше — извлечение меди и цинка достигало 90 %.

Хлоридовозгонка пиритных огарков получила промышленное применение. На заводе "Тобато" фирмы "Кова Сейко" (Япония) с 1965 г. ведут хлоридовозгонку окатышей из пиритных огарков с



хлористым кальцием в трубчатых печах при температуре 1250 °С. Завод перерабатывает 250 тыс. т огарков в год [268]. Завод "Амагасаки" (Япония), пущенный в 1969 г., имеет производительность 350 тыс. т. Степень отгонки меди 91 %, цинка 97 %, свинца 92 %, золота 95 %, серебра 80 %.

В Дуйсбурге (Германия) работает хлоридовозгоночный комплекс производительностью до 100 т в сутки, использующий в качестве хлорирующего агента газообразный хлор. Хлоридовозгонку окатышей ведут в трехзонной шахтной печи [252]. Процесс получил название ЛДК (Lurge Duisbyrger Kupferhütte).

Хлоридовозгонка применена фирмой "Тарсис Сульфур" для переработки пиритной руды в Уэльве (Испания), где работает завод, перерабатывающий 1–1,5 млн. т огарков в печи кипящего слоя при температуре 900–950 °С. Имеются сообщения о сооружении заводов, работающих по схемам с хлоридовозгонкой в США, Югославии, Марокко, Румынии общей мощностью 6,5 млн. т огарков.

Приведенные примеры подтверждают высокую эффективность селективной отгонки таких металлов, как медь, цинк, свинец, золото и серебро.

Хлоридовозгоночный обжиг применяют на заводе "Коппер Клиф" (Канада) для отгонки меди, свинца и висмута из огарка никелевого файнштейна. Процесс ведут в КС продувкой хлоровоздушной смесью при 1150 °С [146, 269].

И.Д. Резник и В.С. Сорокина предложили отгонять медь из огарка никелевого файнштейна хлоридовозгонкой, совместив этот процесс со вторым окислительным обжигом в трубчатой печи.

В лабораторном масштабе при обжиге огарка никелевого файнштейна с 2 % S с добавкой 9 % хлористого кальция и выдержке в течение часа при 1300 °С отгонялось выше 93 % меди — с 1,9 до 0,2 % Cu в огарке. Никель при этом не удалялся.

В укрупненно-лабораторных опытах во вращающейся трубчатой печи при 1260 °С, наличии 10 % паров воды и 10 % свободного кислорода в газовой фазе и добавке смеси из 5 % CaCl_2 и 10 % сильвинита отгонялось 74–84 % меди; степень отгонки никеля не превышала 0,2 % от массы поступившего с огарком никеля.

Промышленные испытания были проведены Гинцветметом на "Южуралникеле" и "Уфалейникеле" [270].

При обжиге огарка после первого окислительного обжига с добавкой смеси сильвинита и хлористого кальция при 1250 °С в головной части печи, содержащего 1,9 % Cu, 0,54 % Fe, 0,37 % S, 0,16 % As, был получен огарок с 0,53 % Cu, 0,54 % Fe, 0,011 % S, 0,01 % As. Степень удаления меди — 73 %, мышьяка — более 90 %; железо не удалялось. Пыль за электрофильтром содержала 1,7 % Cu

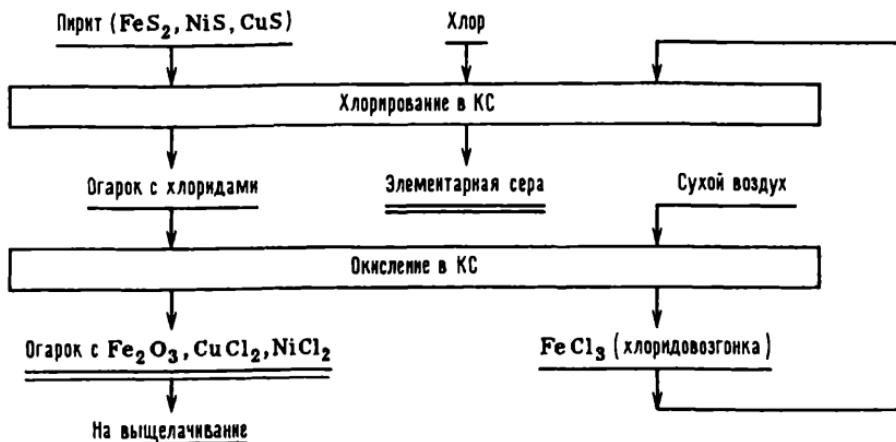


Рис. 8.25. Технологическая схема переработки пиритов с применением хлоридово-згонки FeCl_3

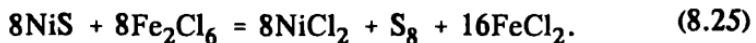
и 0,12 % Cl, что свидетельствовало о малом выносе хлорида никеля с газами.

При обжиге выщелоченного огарка файнштейна с расходом 1,1 % CaCl_2 удалось 33 % меди (с 0,44 до 0,30 %), 67 % мышьяка (с 0,25 до 0,08 %); содержание железа не изменилось.

Практика "Коппер Клифф" и исследования Гинцветмета подтверждают возможность отгонки меди и мышьяка из огарка никелевого файнштейна при практически полном подавлении хлорирования железа и никеля в газовой среде, содержащей большой избыток кислорода, при высоких температурах 1150–1250 °C.

Следует подчеркнуть, что в отсутствие кислорода и паров воды хлорид железа устойчив так же, как и хлориды тяжелых цветных металлов.

Летучесть хлорида железа FeCl_3 (Х. Хоон, Д. Янг и др. [271]) предложили использовать для оригинальной схемы переработки пиритных концентратов (рис. 8.25) [271]. Процесс осуществляется в печи КС продувкой пирита, содержащего медь и никель, газообразным хлором при 400–450 °C. При этом образуется и испаряется элементная сера, а медь, никель и железо хлорируются по реакциям:



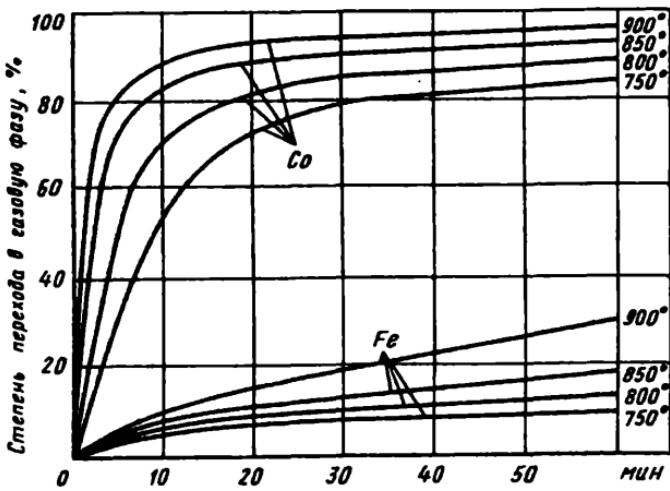
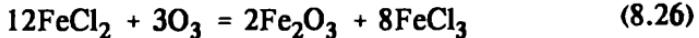


Рис. 8.26. Влияние температуры и продолжительности процесса на степень хлоридовозгонки кобальта из железа из огарка пиритного концентрата

Прохлорированный огарок подвергают селективному окислению сухим воздухом в КС при 450 °C; хлорид железа быстро окисляется

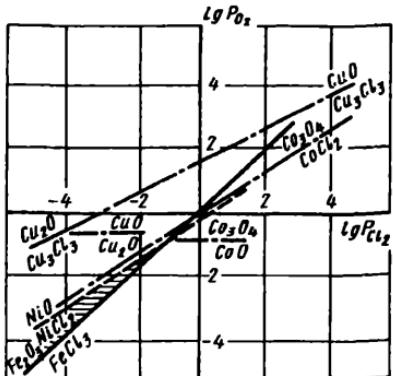


и возгоняется, возвращаясь в голову процесса в качестве хлоринатора, а огарок выщелачивают, переводя в раствор никель и медь.

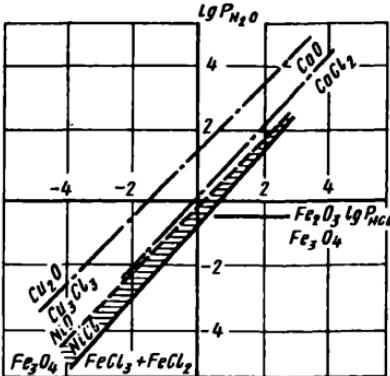
Лабораторные исследования по хлоридовозгонке огарков кобальтсодержащих пиритных концентратов в кипящем слое были проведены А.К. Орловым и И.Н. Пискуновым [283–286].

При продувке хлорно-азотной смесью с 2 % Cl в отсутствие кислорода и паров воды при 800 °C отгонялось 86–92 % кобальта и цинка, 96–98 % меди и менее 2 % железа (рис. 8.26) [284]. Присутствие 4 % кислорода снижало переход кобальта в возгоны до 68 %, при 4 % H₂O — до 55 %; на отгонке меди это не сказывалось.

Опыты с хлорно-воздушной смесью, содержащей 4 % Cl, остаточное воздух, при 800 °C показали резкое снижение степени отгонки кобальта — до 35 %, никеля — до 20 %, медь отгонялась на 75 %. Повышение концентрации хлора до 10 % повысило отгонку кобальта до 50 %, никеля до 25 %; одновременное повышение температуры до 950 °C увеличило отгонку кобальта и никеля до 90 %, меди до 98 %. Присутствие серы в огарке снижало отгонку меди, кобальта и в особенности никеля.



a)



б)

Рис. 8.27. Равновесные диаграммы систем при 1000 °С:

а — Ni—Cu—Fe—Co—O₂—Cl₂;
б — Ni—Cu—Fe—Co—H₂O—HCl

Авторы рекомендовали режим хлоридовозгонки пиритных огарков, обеспечивающий 90 % удаления кобальта при содержании в газах 6 % хлора, 4 % воды, 10 % кислорода. Совершенно очевидно, что режим этот невозможно осуществить на практике, так как огарок надо нагревать, что не обеспечит рекомендуемого низкого содержания кислорода и паров воды, а поддержание высокой концентрации хлора в газах, смешанных с продуктами горения топлива, слишком дорого.

В.С. Сорокина [272, 273] изучила возможность применения высокотемпературного хлорирующего обжига для селективного извлечения никеля и кобальта из железистой окисленной никелевой руды. Результаты проведенных термодинамических расчетов изображены на рис. 8.27 в виде равновесных диаграмм в системе $\lg P_{\text{Cl}_2}$ —

— $\lg P_{\text{O}_2}$ и в системе $P_{\text{HCl}} — P_{\text{H}_2\text{O}}$. Равновесные состояния реакций представлены прямыми, являющимися предельными для превращения оксида в хлорид. В области левее равновесных линий находится оксид металла, правее — устойчив соответствующий хлорид. Заштрихованные области диаграммы показывают возможные составы газовой фазы, обеспечивающие образование хлоридов никеля и кобальта и препятствующие образованию хлоридов железа.

Область совместного существования хлоридов никеля и кобальта и оксидов железа очень мала (рис. 8.27, а). При обжиге в кислородо-содержащей газовой фазе медь достаточно глубоко и селективно может извлекаться в возгоны, достичь полного отделения никеля и кобальта от железа гораздо труднее.

На рис. 8.27, б видна относительно широкая область концентраций HCl и H_2O , обеспечивающая существование устойчивых хлоридов меди, никеля и кобальта при наличии железа в огарке в виде оксидов.

На основании анализа диаграммы состояния системы $\text{MeO}-\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}$ с последующим экспериментальным уточнением были определены пределы изменения и необходимое соотношение концентраций хлористого водорода и паров воды, обеспечивающие селективное отделение цветных металлов от железа в процессе хлоридовозгоночного обжига. Необходимое соотношение $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}$ по углу наклона прямой равновесной линии NiCl_2-NiO оказалось несколько большим, чем 1:1.

Исследование проводили на пробе окисленной никелевой руды Буруктальского месторождения следующего состава, %: 0,82 Ni; 0,090 Co; 34,5 Fe; 30,7 SiO_2 ; 2,5 MgO .

Влияние основных параметров на показатели хлоридовозгонки изучали в реакторе кипящего слоя периодического действия. Было установлено, что крупность частиц с целью создания однородного кипящего слоя и достаточно полного вскрытия минералов при обжиге не должна превышать 3 мм.

Решающее воздействие на селективность и показатели хлоридовозгоночного обжига окисленной никелевой руды оказывает состав газовой фазы. Как следует из рис. 8.28, с ростом концентрации HCl отрицательное влияние паров воды снижается. Однако каждой концентрации хлористого водорода соответствует определенное минимальное остаточное содержание никеля и кобальта, что указывает

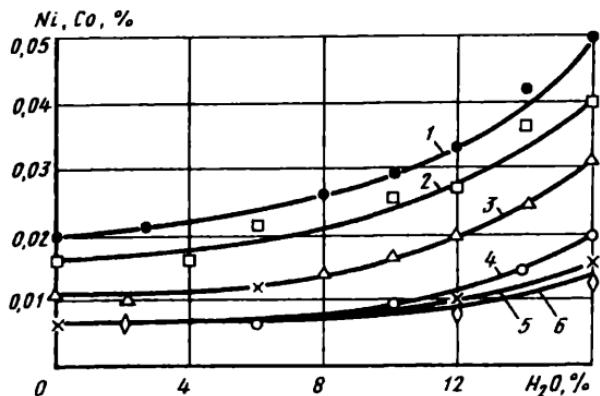


Рис. 8.28. Влияние концентраций HCl и паров воды в газовой фазе на остаточное содержание никеля и кобальта. Концентрация кислорода 6 %, температура 1100 °С. Концентрация HCl , %:
1 – 4; 2 – 6; 3 – 8; 4 – 10; 5 – 12; 6 – 14

Рис. 8.29. Влияние отношения концентраций HCl:H₂O на остаточное содержание никеля и кобальта в огарке при содержании HCl:

1 — 4 %; 2 — 8 %; 3 — 12 %

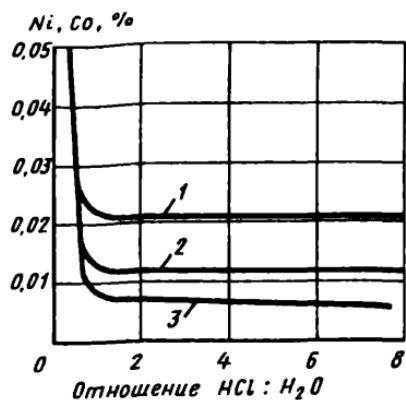
на необходимость создания определенного парциального давления HCl для достижения глубокой отгонки извлекаемых металлов. На рис. 8.29 показано, что при любой концентрации HCl соотношение HCl:H₂O должно быть равно (1,6...2):1, но не менее 1:1. Так, при наличии 10 % паров воды, образующейся при сжигании топлива, должно быть 16 % HCl. Хлоридовозгонка железа в присутствии паров воды практически подавляется (табл. 8.11).

Влияние температуры и длительности пребывания руды в зоне реакции на хлоридовозгонку никеля и кобальта показано на рис. 8.30. Процесс практически заканчивается за 30 мин, основная масса металла извлекается в газовую фазу в первые 5 мин.

Характерной особенностью процесса является нахождение значительного количества никеля в огарках в виде неотогнанного хлорида в начальный период обжига при температуре ниже 1000 °C, так как при этом скорость образования хлористого никеля опережает его отгонку вследствие низкой упругости паров. Через 20–30 мин, когда значительная часть никеля руды уже отогнана, количество образующегося в единицу времени хлорида никеля значительно уменьшается и его возгонка не тормозит протекания суммарного процесса хлоридовозгоночного обжига.

8.11. Влияние состава газовой фазы на степень отгонки Ni, Co и Fe при 1100 °C

Объемный состав газовой фазы, %	t, мин	Степень отгонки, %		
		Ni	Co	Fe
10HCl + 90N ₂	5	73,1	85,0	15,0
	30	91,4	90,0	73,4
10HCl + 84N ₂ + 6O ₂	5	86,0	83,0	12,2
	30	93,6	90,0	36,1
10HCl + 80N ₂ + 10H ₂ O	5	35,8	50,0	0
	30	76,3	85,0	5,0
10HCl + 74N ₂ + 6O ₂ + 10H ₂ O	5	61,3	55,0	0
	30	87,0	88,0	0



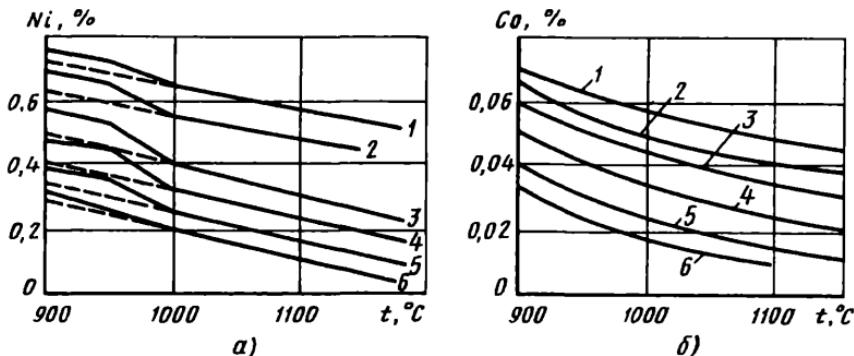


Рис. 8.30. Остаточное содержание Ni (а) и Co (б) в огарках в зависимости от температуры и продолжительности опыта, мин:

1 – 2; 2 – 3; 4 – 10; 5 – 20; 6 – 30. Состав газовой фазы, %: 10HCl, 10H₂O; 6O₂

Фазовым анализом в огарках руды не было обнаружено хлористого кобальта. Это указывает на то, что скорость его отгонки равна или превышает скорость его образования. Для достаточно глубокого и интенсивного извлечения никеля и кобальта из окисленных никелевых руд обжиг рекомендуется вести при температуре выше 1000 °С и длительности пребывания частиц руды в зоне обжига более 30 мин.

Изучение совместного влияния параметров на показатели хлоридовозгоночного обжига никелевой руды с применением методов математической статистики позволило выбрать оптимальный технологический режим, обеспечивающий извлечение в газовую фазу до 90 % никеля и кобальта и менее 2 % железа при 1050–1100 °С.

Этот режим обжига был проверен на укрупненно-лабораторной установке непрерывного действия производительностью 150–200 кг/сут руды. При этом извлечение металлов в газовую фазу из пылей и огарков было практически одинаково и составляло 80–85 % при остаточном содержании 0,17 % Ni и 0,014 % Co.

Степень хлорирования никеля, как показал фазовый анализ огарков, достигала 90 % и, следовательно, переход от периодического режима работы к непрерывному не внес особых изменений в показатели хлорирования руды. Отмечено, что часть прохлорированного никеля восстановилась на несгоревших частицах угля, вводимого в шихту с целью поддержания заданного температурного режима процесса. Вероятно, создание условий более интенсивного выгорания угля или применение в качестве топлива природного газа позволит перевести в газовую фазу весь прохлорированный никель.

На основании исследований Гинцветмета предложена технология переработки никелевой руды Буруктальского месторождения, основанная на хлоридовозгоночном обжиге, предусматривающая селективное извлечение никеля и кобальта в возгоны при оставлении железа в огарке, регенерацию и рециркуляцию хлористого водорода и гидрометаллургическую переработку хлоридов никеля и кобальта.

Ориентировочная оценка показала эффективность предложенной технологии и целесообразность проведения исследований.

Осуществление процесса в промышленных условиях будет затруднено из-за необходимости строгого соблюдения состава газовой фазы и полноты улавливания для обеспечения экологических требований.

8.6. ХЛОРИРУЮЩЕ-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЙ ОБЖИГ – СЕГРЕГАЦИЯ

Комбинированный процесс сегрегационного обжига и обогащения окисленных руд заключается в нагреве с малым количеством хлоринатора и восстановителя окисленной никелевой руды при 900–950 °C, медной окисленной руды при 700–800 °C. Под воздействием хлора и хлороводорода происходит вскрытие минералов руды с выделением хлоридов меди, никеля, кобальта, в меньшей мере железа, которые восстанавливаются на поверхности угля до металлического состояния и в результате повторения этого цикла растут металлические зерна до размеров, при которых они могут быть выделены из огарка флотацией или магнитной сепарацией.

Сегрегация для труднообогатимых окисленных медных руд осуществлена в промышленном масштабе на заводах в Рокана (Замбия) и в Акжуте (Мавритания), Лейкшир (Аризона, США), Катанга (Перу) — процесс Торко [274, 321], а также в Шилу (Гуандун, КНР) процесс ведут как в одну, так и в две стадии; извлечение меди в концентрате с 30–40 % Cu составляет 80 % и более.

Сегрегационный обжиг с флотацией (процесс СОФ) для окисленных никелевых руд впервые был опробован в СССР в институте "Механобр" П.М. Перловым и А.И. Ескиным в 1961 г. Исследования продолжались в Гинцветмете, Гипроникеле, ЛГИ. Разработкой процесса СОФ занимаются в ряде стран на стадии полупромышленных испытаний; сведениями о промышленном применении процесса мы не располагаем.

Теоретический анализ механизма протекания хлорирующее-восстановительного обжига и выбор режимов процесса приведен в работах [275–279 и др].

В отличие от сегрегации медных руд промышленное применение процесса для никелевых руд затруднено, как видно из предыдущих глав, тем, что никель селективно извлекается и отделяется от значительной части железа лишь при строго определенном узком интервале.

ле составов газовой фазы; требуется более высокая температура, нужны определенные добавки для ускорения процесса и т.п.

Оценку возможностей процесса СОФ для извлечения кобальта из окисленных никелевых руд можно провести по результатам исследований Гинцветмета, которые велись в лабораторном масштабе под руководством З.П. Титовой, А.Д. Майорова, И.Д. Резника, в укрупненном масштабе — З.П. Титовой и В.А. Ковтуном [280, 281].

При лабораторных опытах [280] со ступенчатым нагревом руды до 1030 °С с 5 % хлористого кальция и 2 % восстановителя из железистой руды, содержащей 1,1 % Ni, 0,10 % Co, 30,4 % Fe, 24,6 SiO₂, после флотации был получен концентрат, содержащий 13,1 % Ni, 0,64 Co, 37,7 % Fe, 17,5 % SiO₂, 2 % Cl, 0,35 % C. Извлечение в концентрат составило 75 % никеля, 49 % кобальта и 7,5 % железа. Хвосты содержали 0,32 % Ni, 0,055 % Co, 30 % Fe, 33 % SiO₂. Дальнейшие исследования позволили усовершенствовать режим сегрегации, снизить температуру процесса, повысить извлечение металлов.

При полупромышленных испытаниях в непрерывном режиме в вертикальном шахтном реакторе был испытан ряд разновидностей окисленной никелевой руды [281]. Железистая руда содержала 0,9 % Ni, 0,12 % Co, 30 % Fe, 31 % SiO₂, 5 % MgO. К руде добавили 5 % CaCl₂, 1,5 % углерода в виде различных восстановителей, в т.ч. содержащих серу, 4 % SiO₂ и 2 % воды. Процесс вели при относительно низкой температуре — 850–880 °C.

После флотации огарка был получен концентрат с 10–12 % Ni, 2,3 % Co. Хвосты содержали 0,12–0,15 % Ni. Извлечение никеля в концентрат составило 85–88 %, извлечение кобальта — 80–85 %.

При переработке другой руды, по-видимому, более трудновосстановимой, был получен концентрат с 4–6 % Ni при извлечении 73–83 % никеля и 70–80 % кобальта.

Была предложена технология для опытно-промышленной установки с предварительным нагревом руды в печи кипящего слоя и шахтным реактором для сегрегационного обжига. При двухстадийном сегрегационном обжиге медно-кобальтовой окисленной руды в лабораторных условиях, содержащей 6,3 % Cu, 19 % Co, 1 % Fe при расходе 6 % коксики, 6 % CaCl₂, 2 % NaCl и выдержке в течение 1 ч при 750 °C и в течение 2 ч при 1000 °C в магнитный концентрат перешло 89 % меди, 77 % кобальта, он содержал 42 % Cu, 9 % Co [321].

Подводя итоги рассмотрения процессов хлорирующего обжига, хлоридовозгонки и сегрегации, следует подчеркнуть, что эти процессы позволяют извлечь за одну-две операции до 80 % кобальта и уменьшить соотношение кобальта к железу в продуктах обжига в

десятки раз. Такие показатели при пирометаллургических процессах недостижимы.

Однако хлорная металлургия в производстве тяжелых цветных металлов не получила промышленного применения по ряду причин: отсутствия аппаратуры, обеспечивающей экологическую чистоту производства, отсутствия автоматики для поддержания требуемого узкого предела состава газовой среды, недостаточности научных разработок и отсутствия полупромышленных установок.

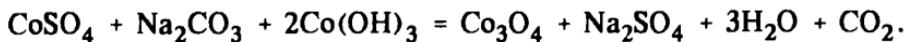
Перспективным направлением для существенного повышения извлечения кобальта являются процессы, связанные с хлорированием.

ГЛАВА 9

Получение оксидного и металлического кобальта

На предприятиях России металлический кобальт производится двумя способами: электролитическим (высшие сорта) и огневым (низшие).

Получение оксидного кобальта включает следующие операции: отфильтрованный и промытый водой гидроксид $\text{Co}(\text{OH})_3$, содержащий до 2 % сульфатной серы, насыщают на фильтрах концентрированным раствором кальцинированной соды, прокаливают на поду камерной электропечи или в муфельной барабанной печи с внешним обогревом при 600–900 °C. При этом гидроксид превращается в закись-окись кобальта Co_3O_4 , а сульфатная сера переходит в водорастворимую форму по реакции



Закись-окись промывают умягченной водой до отсутствия реакции на сульфат-ион и сушат.

На этом процесс получения товарного оксида кобальта заканчивается.

Нормы на "кобальта окись" по ГОСТ 18671–73 приведены в табл. 9.1.

Для получения огневого кобальта закись-окись кобальта, содержащую не менее 74 % Co и не более 0,2 % Ni, смешивают с графитовой стружкой и загружают в электропечь для восстановления. Расход стружки 20–24 %.

9.1. Нормы на "кобальта окись"

Показатель	Марка		
	КО-1		КО-2
	Высшая категория качества	Первая категория качества	
Внешний вид	Однородный порошок или крупка без загрязнений и посторонних включений		
Массовая доля кобальта, %, не менее	72,5	71	65
Массовая доля примесей, %, не более:			
Fe	0,05	0,05	0,1
Si	0,02	0,03	0,03
Cd	0,006	0,006	0,006
Ca	0,04	0,06	0,1
Mn	0,01	0,015	0,05
Cu	0,01	0,02	0,03
As	0,002	0,002	0,005
Ni	0,2	0,2	0,3
S	0,01	0,015	0,05
Sb	0,006	0,006	0,006
Pb	0,002	0,002	0,006
Zn	0,02	0,02	—

Все шихтовые материалы, вводимые в операции частичного восстановления закиси-окиси и в плавку, строго контролируются на содержание примесей, особенно серы и железа. Для удаления части последнего их подвергают магнитной сепарации.

В течение многих лет восстановление окиси кобальта на "Южуралнике" вели в печах сопротивления Грамолина с угольными нагревателями, позволявшими поддерживать температуру 1600 °С и выше. На смену этим печам на всех заводах пришли печи Кульмана с двумя горизонтально расположенными электродами, работающими в дуговом режиме. Печь Кульмана представляет собой барабан длиной 1,4 м, диаметром 1,45 м, футерованный магнезитовым кирпичом. В торцах барабана имеются отверстия для электродов. Дуга между электродами поддерживается автоматически передвижением одного из электродов.

На "Южурал никеле" была сделана попытка вести восстановление с помощью низкотемпературной плазмы. Для этой цели установили сталеплавильную печь, переоборудованную на постоянный ток. Один из электродов диаметром 200 м (катод) был пропущен через свод, второй смонтирован в подину. Корпус подового электрода изготовлен из медного слитка, имеет водяное охлаждение и приваренную кобальтовую головку. Заложенные термопары контролируют состояние медного электрода. Подина печи набита порошком плавленного магнезита с добавкой буры, футеровка стен из хромомагнезита. Температура в печи 1600—1700 °С.

Высокая производительность электропечи и устойчивая работа обеспечивали потребности цеха без применения плазмы. При подаваемом напряжении 300—400 В и снимаемой мощности до 1,5 мВт восстановление и расплавление делятся 3—4 ч.

Как и при восстановлении закиси никеля, плавку ведут на науглероженном металле, что снижает температуру плавления более чем на 100 °С. Окончание процесса плавления определяют по прекращению кипения металла и выделения газов.

Наличие печей Кульмана на "Южурал никеле" позволило вести процесс в две стадии. Расплавленный металл из электропечи переливают в печи Кульмана для рафинирования, поддерживая температуру 1600 °С.

Рафинирование начинают с обезуглероживания добавкой небольших порций окиси кобальта: избыток окиси сгребают с поверхности расплава. При содержании углерода 0,01—0,03 % металл раскисляют добавкой кристаллического кремния.

Следующая операция — рафинирование от серы. На расплавленный металл загружают флюсы — смесь сырого золотого мела, флюоритового концентрата и кальцинированной соды в количестве 3; 1,5; 0,7 % от массы металла соответственно. Расплавленный шлак скачивают через 15—20 мин и проверяют металл экспресс-анализом на серу или на красноломкость пробы. По мере надобности загрузку флюсов и скачивание шлака повторяют.

Рафинированный металл разливают в изложницы. Охлажденные чушки загружают в галтовочный барабан для удаления окалины и частичного шлифования. Каждая партия опробуется сверлением 1 % слитков насквозь в трех точках слитка, анализируется и упаковывается.

Содержание примесей в металле различных марок должно соответствовать ГОСТ 123—78 (табл. 9.2).

9.2. Содержание примесей, %, в кобальте различных марок (ГОСТ 123—78)

Марка	Кобальт, не менее	Примеси, не более							
		Al	Bi	Fe	Si	Cd	Mn	Cu	As
КО	99,98	0,001	0,0003	0,003	0,001	0,0003	0,0005	0,001	0,0005
K1 Ay	99,35	—	0,0004	0,2	—	0,001	0,003	0,02	0,001
K1 A	99,30	—	0,0005	0,2	—	0,001	0,05	0,03	0,002
K1	99,25	—	—	0,2	—	—	0,07	0,07	0,002
K2	98,30	—	—	0,5	—	—	0,1	0,08	0,005
	Mg	Ni	Sn	S	Sb	Pb	C	P	Zn
КО	0,001	0,005	0,0003	0,001	0,0003	0,0003	0,005	0,0005	0,001
K1 Ay	—	0,3	0,0004	0,004	0,0006	0,0005	0,02	0,002	0,002
K1 A	—	0,3	0,001	0,004	0,001	0,005	0,02	0,003	0,003
K1	—	0,3	—	0,004	—	—	0,03	—	—
K2	—	0,5	—	0,01	—	—	—	—	—

Слитый шлак дробят до —5 мм и подвергают магнитной сепарации. Магнитную фракцию используют для выплавки кобальта низших марок; немагнитную часть, содержащую до 6 % Со, преимущественно в оксидной форме, возвращают в конвертеры на приготовление автоклавной массы.

Отходящие газы вращающихся печей и электропечей направляют в систему пылеулавливания, состоящую последовательно из батареи циклонов, мокрых скрубберов и электрофильтров. Максимальная запыленность отходящих газов допускается до 11 мг/м³. Уловленная пыль возвращается в гидрометаллургический передел.

Прямое извлечение кобальта по пирометаллургическому переделу составляет 96 %; при этом около 1 % улавливается в виде пыли, до 2,5 % переходит в шлак и потери составляют менее 1 % кобальта. В товарный металл переходит 70—75 % никеля и железа из гидроокиси. Десульфуризация превышает 60 %, что обеспечивает снижение содержания серы в товарном кобальте до требования стандарта (0,004).

ГЛАВА 10

Разработка технологии производства кобальта в России

В 30-х годах наряду с созданием никелевой промышленности была поставлена задача организации производства кобальта, имевшего важное оборонное значение. С этой целью были привлечены ведущие институты и ряд крупных ученых. Необходимость получения отечественного кобальта особенно возросла в конце 30-х годов, когда поставки кобальта из-за рубежа были практически прекращены.

Отсутствие богатых кобальтовых руд, на переработке которых основывалось получение кобальта за рубежом, задержало создание кобальтового производства в СССР. Стало очевидным, что следует разрабатывать способы попутного извлечения металла из различных комплексных руд, содержащих небольшие количества кобальта [287]. Этим определилось проведение многочисленных исследований, оригинальность технологических и аналитических разработок, создание тонких технологий, опережавших в ряде направлений решение аналогичных задач в мировой практике [322].

Исследования в довоенные годы сосредоточились в основном в Гинцветмете, Ленинградском горном институте и Гиредмете. Первые опытные установки были созданы на Уфалейском никелевом заводе (УНЗ) (впоследствии никелевом комбинате (УНК), теперь ПО "Уфалейникель") и на подмосковной "Установке № 4".

10.1. ОСНОВОПОЛАГАЮЩИЕ ЛАБОРАТОРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

В Гинцветмете, начиная с 1930 г. — года образования института, изучалась возможность создания гидрометаллургической схемы переработки бедных окисленных никелевых руд [288, Юхтанов Д.М., с. 161–176]. Работы вели в двух направлениях: по пути прямого выщелачивания руды и электролиза файнштейна с получением электролитного никеля.

Лучший результат был достигнут при сульфатизации руды серной кислотой с последующим обжигом при 650 °C и водным выщелачиванием. При этом достигалось довольно полное извлечение никеля и кобальта с минимальным переходом железа в раствор. Из очищенного магнезитом от железа раствора осаждался никелевый концентрат с 20–25 % Ni.

А.Д. Маянц [289] в 1932 г. изучила возможность избирательного окисления кобальта в растворе воздухом, хлором, озоном, закисью никеля. Была установлена эффективность применения хлора. Это

послужило основой для разработки гипохлоритной схемы получения кобальта.

Бригада Гинцветмета под руководством проф. С.А. Плетенева (В.Н. Розов, Н.В. Гудима, Е.П. Фейгина, Э.Л. Зельцер, Я.П. Шейн, О.Н. Писаржевская и др.) в 1937—1940 гг. предложила и разработала схему получения кобальта с электролизом анодов из шпуртейна, обогащенного кобальтом, и гипохлоритным методом разделения никеля и кобальта [148, 290].

Идея гипохлоритного способа обработки растворов состоит в последовательном фракционном окислении двухвалентных ионов железа, марганца и кобальта. Окисление осуществляется в растворах с кислотностью, допускающей практически полный гидролиз солей этих металлов, вследствие чего выпадают осадки соответствующих гидратов и основных солей; окислителем служит гипохлорит натрия или кальция.

Аноды из шпурштейна подвергали электролитическому растворению в растворе хлорида натрия с получением осадка гидратов никеля, кобальта и железа. При обработке гидратов в серной кислоте получали раствор с соотношением кобальта к никелю 1:(15...10). Из этого раствора двойным переосаждением с помощью гипохлорита натрия получали конечный продукт — гидроокись кобальта. Этот метод лег в основу разделения никеля и кобальта из растворов во всех кобальтовых цехах.

Другим видом кобальтсодержащего сырья, с которым проводил работы Гинцветмет под руководством проф. А.А. Цейдлера, были пышминские пиритные медно-кобальтовые концентраты, содержащие 0,5 % Co; 1—3 % Cu, 0,3 % Ni; до 40 % S; 40 % Fe [148]. Была разработана схема с сульфатохлорирующим обжигом концентрата. Сначала концентрат подвергали окислительному обжигу с использованием выделяющегося диоксида серы для получения серной кислоты. Затем вели сульфатохлорирующий обжиг огарка с добавкой поваренной соли и пиритного концентрата из расчета получения в шихте 4—6 % серы. Переход кобальта в водорастворимую форму достигал 82,5 %.

Производство кобальта по этой схеме было решено организовать на небольшом сернокислотном заводе в Подмосковье. Медно-кобальтовый концентрат обжигали на многоподовых печах по режиму Гинцветмета; для выщелачивания огарка построили гидрометаллургический цех, работавший по гипохлоритному методу. Производство

получило название "Установка № 4"; она выдавала кобальт с 1940 г. по 1942 г. Проект установки был выполнен в Гипроцветмете, пуском и работой установки руководил молодой инженер Н.В. Гудима.

За разработку технологии и организацию производства кобальта из сульфидных концентратов на опытной установке в Подмосковье А.А. Задикьяну, Н.В. Гудиме, С.А. Плетеневу, А.А. Цейдлеру и др. в 1943 г. была присуждена Государственная премия.

По разработанной технологии был пущен промышленный цех на Березниковском азотно-туковом комбинате. Первым директором был Г.С. Дурас, главным инженером Б.Л. Шнейерсон, позднее — И.И. Пейсахов; впоследствии цех возглавлял В.Ф. Саваньян.

В 1943 г. установка перешла на одностадийный сульфатизирующий обжиг в многоподовых печах. В 1957 г. Гинцветмет разработал и внедрил процесс сульфатизирующего обжига в печи кипящего слоя с получением 80—86 % водорастворимого кобальта. В связи с исчерпанием запасов медно-кобальтовых пиритов в районе Пышмы и прекращением работы обогатительной фабрики установка в 1976 г. была остановлена.

Результаты исследований по сульфатохлорирующему обжигу концентратов в 1939 г. были перенесены А.А. Цейдлером на извлечение кобальта из штейнов от шахтной плавки конвертерных шлаков.

Лабораторные опыты показали целесообразность ведения одноступенчатого обжига штейна с добавкой поваренной соли или сильвинита. В результате извлекалось 70—80 % кобальта в раствор при очень низком переходе железа; извлечение никеля в раствор составляло не более 30 %. По этой схеме с рядом усовершенствований (в том числе с повторным обжигом остатка) УНК работал до 1960 г.

Из оригинальных работ Гинцветмета 1940 г. можно отметить разработку технологии переработки окисленной железокобальтовой руды Елизаветинского месторождения под Свердловском [148, 288, 291]. Руда содержала, %: 0,10—0,12 Co; 0,6 Ni; 0,7—1,5 Mn; 5—15 SiO₂. Кобальт ассоциирован в марганцевых минералах — асболане, псиломеланвадах, частично с магнетитом. Известные методы переработки давали неудовлетворительные результаты.

Для переработки руды Д.М. Чижиковым и А.Д. Маянц были предложены процессы выщелачивания сырой руды сульфатом закиси железа и водным раствором диоксида серы. Выщелачивалось до 75 % кобальта, 10 % никеля и 50—60 % марганца [292].

Основную трудность дальнейшего извлечения кобальта представляло отделение раствора от твердого остатка, поскольку руда отличалась высокой дисперсностью (90 % — 74 мкм).

Группой сотрудников Гинцветмета (С.А. Плетенев, Г.Я. Лейзерович, Г.Л. Синявер, Н.Н. Севрюков, Б.П. Слонимский) был разрабо-

тан метод цементации кобальта из пульпы на железных оцинкованных листах, позволявших извлечь 80—90 % растворенного кобальта, не фильтруя пульпу. В целом цинковая схема состояла из следующих операций: мокрая классификация руды, выщелачивание руды сульфатом закиси железа, цементация кобальта из пульпы на оцинкованных листах, снятие цементного концентрата в растворе каустической соды, переработка концентрата по гипохлоритной схеме.

Основные узлы схемы были проверены в полузаводском масштабе в 1947 г. на кобальтовой установке Березниковского комбината. Извлечение кобальта из руды в концентрат с 20 % Со и 0,5 % Zn составило 57 %.

В 1957 г. под руководством Г.Н. Пахомовой схема была проверена в Березниках в опытно-промышленном масштабе. Была подтверждена возможность извлечения 60 % кобальта в концентрат с 15 % Со.

Остатки от выщелачивания после окатывания и обжига содержали 45—49 % Fe; 0,6 % Ni; 0,8 % Cr; 0,1 % S; 0,15 % Zn; было рекомендовано использовать их при выплавке хромоникелевого чугуна.

Основными недостатками схемы было загрязнение кобальта цинком, большой расход цинка, потеря никеля с хвостами.

Несмотря на указанные недостатки цинковая схема была положена в основу проектирования Елизаветинского кобальтового комбината. Однако в связи со значительным увеличением производства кобальта из сульфидных медно-никелевых руд на Северных комбинатах сооружение Елизаветинского кобальтового комбината было отложено.

Проведение исследований по извлечению кобальта требовало создания методик анализа различных продуктов с низким содержанием кобальта, вплоть до тысячных долей процента. Эти работы велись в Гинцветмете и в ряде других институтов. Подробное описание аналитических работ и методик приведено в [293].

Если в изучении и разработке гидрометаллургических технологий извлечения кобальта и в разработке аналитических методик Гинцветмет занимал ведущие позиции, то в области пирометаллургии основополагающие работы были проведены в 30-х годах в ЛГИ под руководством проф. Н.П. Асеева и проф. Н.С. Грейвера с участием М.В. Иолко и И.Н. Пискунова [204].

Работы были вначале посвящены поиску оптимальных режимов плавки различных типов медно-никелевых руд Монче-Тундры.

Главный и существенный вклад в понимание поведения кобальта был сделан Н.С. Грейвером при изучении процесса конвертирования штейнов, полученных от промышленной плавки уже работавшего Уфалейского завода, и штейна опытных плавок комбината "Североникель". На основании анализов конвертерных шлаков каждого слива из конвертера и соответствующих проб шпурштейна были

построены кривые перехода кобальта в шлак и установлено, что значительное количество кобальта концентрируется в шлаках последних сливов, содержание кобальта в которых достигает 0,3–0,6 %. Был сделан вывод о целесообразности использования богатых шлаков последних сливов в качестве исходного материала для извлечения кобальта даже при очень бедном по кобальту рудном сырье. Установленные закономерности были выражены уравнениями, позволявшими по составу исходного штейна предвидеть всю картину конвертирования.

Важное значение имело первое исследование фазовых составов конвертерных шлаков, проведенное В.И. Смирновым и В.Д. Мишиным [297, 298].

Главный вывод из проведенных работ заключался в рекомендации вести плавку никелевых и медно-никелевых руд и конвертирование штейнов в режимах, обеспечивающих максимальное извлечение никеля, и при этом попутно извлекать кобальт через конвертерный шлак.

Еще в 30-х годах в ВИМСе, а затем в Гиредмете под руководством проф. М.Н. Соболева, проф. К.А. Большакова и Г.П. Блинова разрабатывали технологию переработки мышьяково-кобальтовых руд [148]. Основным объектом исследований были дашкесанские руды и флотационные концентраты. В перспективе представляли интерес руды Симгансского месторождения на Дальнем Востоке и Акджилгинском месторождении в Киргизии.

Первые опытные плавки руды на шпейзу были проведены в отражательной печи на Брич-Муллинском мышьяковом заводе, затем они были перенесены на Алавердский медеплавильный завод. В результате плавки получали шпейзу, штейн, шлак и пыль, содержащую As_2O_3 . Шпейзы содержали 18–28 % Co; 21–40 % As; медно-кобальтовый штейн — 4–12 % Co; 9–54 % Cu; 18–26 % S до 4 % As. Шпейзу и штейн обжигали намертво и растворяли в серной кислоте. Шлаки плавили с пиритом на штейн с 5–8 % Co. Пыль не перерабатывали.

Другой способ, разработанный в Гиредмете К.А. Большаковым, заключался в двухступенчатом обжиге руды и концентрата: окислительном для удаления серы и сульфатизирующем с бисульфатом натрия для перевода кобальта в водорастворимую форму. В годы Отечественной войны на УНЗ поступали в небольшом количестве различные концентраты, шпейзы, медно-кобальтовые штейны, другие кобальтсодержащие промпродукты. Так, в 1994 г. плавили акджилгинские концентраты на шпейзу в небольшой отражательной печи. Шпейзу обжигали и огарок, содержащий 25 % Co, выщелачивали соляной кислотой.

В 1946 г. на УНЗ началась регулярная переработка дашкесанских концентратов по схеме Гиредмета, доработанной исследователями УНЗ. По сообщению З.П. Лихницкой [294], концентраты содержали 2–4 % Co; 0,3–3 % Cu; 1 % Pb; 13–24 % S; 6–12 % As; 18–24 % Fe; 14–28 % SiO₂; 13 % Al₂O₃.

Схема переработки состояла из следующих операций:
окислительный обжиг на подовой печи с 25 % сильвинита при 550 °C с целью удаления серы и части мышьяка;

сульфатизирующий обжиг при 550 °C на отдельной подовой печи с 25 % серной кислоты, которую заливали на огарок через свод печи;

водное выщелачивание огарка с получением раствора, содержащего 1,5–3,2 г/л Co, 0,44 г/л Fe, 0,05 % Mn; извлечение в раствор составляло 85 %; раствор перерабатывался гипохлоритным методом;

повторный двухстадийный обжиг кеков от выщелачивания, содержащих 0,7–1 % Co; 4–5 % As; при водном выщелачивании дополнительно извлекали 60 % кобальта; конечные кеки содержали 0,3–0,4 % Co; 4 % As.

Впоследствии кеки первичного выщелачивания стали плавить в отражательной печи на штейн и присоединять к кобальтовому штейну, получаемому при шахтной плавке конвертерных шлаков.

Общее извлечение кобальта из дашкесанских концентратов в окись кобальта достигало 80 %.

В отдельные годы до 60 % кобальта, производимого на УНК, получали из мышьяковистого сырья. Накопленный опыт предопределил выбор места для сооружения современного кобальтового цеха для переработки тувинских кобальтомышьяковых концентратов, пущенного в 1970 г.

В связи с необходимостью выбора технологической схемы переработки тувинского сырья были проведены исследования в Гипроникеле и в Уральском политехническом институте [65, 295]. Схемы с выплавкой шпейзы были отвергнуты и был сделан выбор в пользу экологически более чистой гидрометаллургии. На основе работ Гипроникеля был сооружен и в 1970 г. сдан в эксплуатацию горно-обогатительный комбинат "Тувакобальт". Для переработки руды на нем были предусмотрены обогащение флотацией и новая оригинальная схема с автоклавным выщелачиванием; полученный концентрат направлялся в Уфалей для извлечения кобальта.

10.2. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СХЕМ ИЗВЛЕЧЕНИЯ КОБАЛЬТА ИЗ ОКИСЛЕННЫХ НИКЕЛЕВЫХ РУД

Первенец никелевой промышленности СССР — Уфалейский никелевый завод начал строиться в 1930 г., в конце 1933 г. получен первый советский никель. Первым директором завода был Н.Н. Чекасин, первым главным инженером А.А. Миронов.

С самого начала УНЗ стал опытным полигоном для разработки технологий и аппаратуры производства никеля и кобальта для себя и для других проектировавшихся и строившихся комбинатов. Уже в 1933 г. на УНЗ была создана исследовательская группа во главе с В.В. Захаровым, в которой работали ставшие впоследствии известными металлургами Б.В. Липин, В.П. Редькин, Б.В. Кошурников. Были сооружены две полупромышленные установки, действовавшие до 1940 г. На этих установках заводские исследователи вели работы совместно с научными группами Гинцветмета, ЛГИ, Уралгипроцветмета [288, Р.Г. Кильдибеков, с. 137—144]. Так, в 1934 г. был получен первый электролитный никель и отработана схема электролиза никеля для "Североникеля", в 1936 г. получен первый сульфат никеля, в 1937 г. получен отечественный кобальт и разработаны технологические схемы производства кобальта и сульфата никеля для "Южуралника".

Для производства сульфата никеля был использован огарок никелевого файнштейна, который растворяли в серной кислоте. При очистке раствора от железа гидратом закиси никеля получали осадок, служивший исходным сырьем для получения кобальта. К нему присоединяли гидратные осадки, полученные из растворов при электролизе никеля. Кобальт выделяли трехкратным переосаждением сначала хлорной известью, затем аммиаком с хлористым аммонием и перекисью водорода с получением пентаминовой соли. Именно по этой схеме в полупромышленном масштабе в апреле 1937 г. была получена первая в СССР партия в несколько десятков килограмм кобальта, отличавшегося высокой чистотой. Вскоре для осаждения кобальта была применена гипохлоритная схема Гинцветмета. Эта работа велась под руководством работников УНЗ В.В. Захарова, П.А. Кобылина, Р.Г. Кильдибекова, Я.П. Шейна, К.С. Постниковой, Г.Е. Хлепетина, З.П. Лихницкой, Гинцветмета — С.Н. Плетенева, Э.А. Зельцер, В.Н. Розова, А.Д. Маянц, Г.А. Кузнецовой.

На базе опытных установок в 1938 г. был пущен опытный кобальтовый цех (первый начальник цеха Я.П. Шейн), в 1939 г. образован промышленный кобальтосульфатный цех (начальник цеха Р.Г. Кильдибеков), который начиная с 1940 г. в течение ряда лет выдавал кобальт по описанной схеме. В цехе перерабатывались также мышьяково-кобальтовые и другие виды сырья.

Под руководством Н.С. Грейвера в 1937 г. были отобраны богатые конвертерные шлаки и проплавлены на вагранке на кобальтовый штейн. Затем была освоена шахтная плавка конвертерных шлаков (начальник плавильного цеха С.М. Тепикин).

В результате перечисленных работ в 1939 г. на УНК была разработана и проверена технология извлечения кобальта из конвертерных

шлаков, принятая для проектирования кобальтосульфатных цехов УНЗ и комбината "Южуралникель". Схема состояла из следующих основных переделов:

шахтная плавка конвертерных шлаков на кобальтовый штейн;

продувка штейна в конвертере на шпурштейн с содержанием железа 6–8 % и отливка из него анодов;

электролиз сульфидных анодов в растворе поваренной соли с получением гидратов металлов;

растворение гидратов в серной кислоте;

переработка растворов по гипохлоритной схеме с получением сульфата никеля и окиси кобальта.

На УНЗ шахтная плавка конвертерных шлаков на кобальтовый штейн была начата в 1940 г., но кобальтосульфатный цех не был построен.

По предложению А.А. Цейдлера был применен сульфатохлорирующий обжиг кобальтового штейна и исключена операция продувки его в конвертере. Схема состояла из следующих основных переделов:

шахтная плавка конвертерного щлака на кобальтовый штейн;

двукратный сульфатохлорирующий обжиг штейна с добавкой сильвинита;

водное выщелачивание огарка;

обработка раствора от выщелачивания гипохлоритным методом.

По этой схеме УНЗ работал около 20 лет с извлечением кобальта в гидрометаллургическом переделе 83 %, в окись из конвертерного щлака порядка 30 %, а в целом из руды (считая извлечение кобальта в никелевый штейн при шахтной плавке равным 50 %, при продувке штейна в конвертерный щлак 85 %) не более 12–14 %.

В 1960–1961 гг. шахтная плавка конвертерных щлаков на УНК была прекращена и обеднение конвертерных щлаков переведено на специально сооруженные электропечи (Н.И. Грань, Д.С. Силенко, Л.И. Пименов [191, 209]). Временно, до сооружения кобальтового цеха, было решено кобальтовый штейн из обеднительных электропечей направлять на "Североникель".

На "Южуралникеле" после уточнения технологии на опытной установке в 1940 г. был пущен сульфатно-кобальтовый цех по разработанной на УНЗ схеме. Первым начальником цеха был С.М. Тепикин, технологом (главным инженером) цеха — Я.П. Шейн.

Для плавки конвертерного щлака была выделена шахтная печь; выдаваемый кобальтовый штейн разливали в изложницы, чушки направляли в пироотделение кобальтового цеха (бывший опытный завод).

В пироотделении чушки расплавляли в конвертере и продували до получения анодной массы с 6–8 % Fe, которую заливали в песчаные

изложницы; аноды подвергали электролизу. Вторичный конвертерный шлак плавили в небольшой шахтной печи; полученный штейн заливали в конвертер, а шлак возвращали на шахтную плавку конвертерного шлака. В годы войны начальником пироотделения был автор настоящей главы И.Д. Резник [66].

Крупным достижением на "Южуралниксle" было освоение рафинирования файнштейна от кобальта двукратной заливкой штейна на почти готовый файнштейн с соответствующими дополнительными продувками, предложенное М.К. Захаровым и Л.Л. Чермаком в 1941 г. В результате содержание кобальта в файнштейне было снижено до 0,3 %, извлечение кобальта при конвертировании достигло 80—85 %.

Совершенствование шахтной плавки конвертерных шлаков шло по пути повышения содержания диоксида кремния в отвальном шлаке (В.И. Коробов) и снижения содержания кобальта в штейне за счет увеличения расхода колчедана (И.Д. Резник, [66]).

По предложению Л.Л. Чермака, С.Е. Люмкиса, Б.П. Шермана, В.Ю. Крамника и др. [60, 296] в 1951 г. было освоено обеднение конвертерных шлаков высокометаллизированным рудным штейном шахтных печей в специально выделенных отапливаемых мазутом конвертерах; шахтную плавку части конвертерных шлаков, а впоследствии никелевого агломерата на бедный штейн в одной печи сохранили для конечной операции получения анодной массы из вторичного конвертерного шлака. В результате содержание кобальта в анодах поднялось с 3 до 8—10%, а извлечение кобальта по комбинату выросло с 10 до 32—34 %, считая извлечение при шахтной плавке 50 %.

Шло совершенствование гидрометаллургической схемы (Б.П. Шерман, Г.А. Середа, И.И. Шрамко, О.Н. Писаржевская, Е.И. Рыж, Л.С. Лейкина, Г.Н. Пахомова), был осуществлен переход от использования гипохлорита на газообразный хлор, что дало большую экономию соды. Наряду с производством сульфата никеля был освоен выпуск гидрата закиси никеля для нужд аккумуляторной промышленности [296].

В Березовске под руководством П. Гаевого была организована выплавка металлического кобальта из гидроокиси в печах сопротивления Грамолина — Штейнберга. В 1946 г. установка была перенесена на "Южуралникель", где мощность печей Грамолина увеличили, а технологию усовершенствовали. Этими работами руководили И.М. Варнавский, И.И. Шрамко, Е.И. Рыж, А.Ш. Гузайров [296].

В 1964 г. электролиз сульфидных анодов был заменен окислительным автоклавным выщелачиванием. Разработку процесса и аппаратуры выполнили Гипроникель, НИИХиммаш и работники "Южурални-

кея" (Г.Н. Доброхотов, И.А. Касавин, В.Н. Сметанин, В.М. Худяков и др.). Переход на автоклавное выщелачивание позволил сократить технологическую схему, сосредоточить все пиromеталлургические операции на конвертерах никелевого производства и закрыть пироотделение кобальтового цеха.

Как видно из приведенного обзора, проблема попутного извлечения кобальта из окисленных никелевых руд через конвертерные шлаки была, в принципе, решена к 1941 г. и уральские никелевые заводы вместе с установкой в Березниках стали в годы войны основными производителями кобальта в стране.

10.3. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СХЕМ ИЗВЛЕЧЕНИЯ КОБАЛЬТА ИЗ СУЛЬФИДНЫХ МЕДНО-НИКЕЛЕВЫХ РУД

На площадке строительства комбината "Североникель" в 1938 г. был введен в действие опытный завод, на котором под руководством бригады Ленинградского горного института (Н.С. Грейвер, К.Ф. Белоглазов, Б.К. Никифоров) и М.Я. Иолко было уточнено поведение кобальта при плавке медно-никелевой сульфидной руды и конвертировании медно-никелевого штейна. Вскоре исследование и освоение процессов извлечения кобальта было перенесено на промышленные агрегаты никелевого производства [21].

Было уточнено распределение кобальта по всем переделам получения никеля и меди и выявлены три источника получения кобальта: основным продуктом, в котором концентрируется кобальт, являются богатые конвертерные шлаки последних сливов при продувке никелевых штейнов; некоторое количество кобальта может быть получено из кеков от очистки растворов перед электролизом никеля. Третьим источником кобальта может быть шлак от продувки медного топа: при разделении файнштейна в Орфордском процессе 30 % кобальта переходило с медью в топ — распределение кобальта в этом процессе менее селективно, чем распределение никеля. По проекту Союзникельоловопроекта (СНОПа), выполненному в 1940 г., кобальтовый завод должен был перерабатывать все три вида сырья, в том числе 50 % наиболее богатых конвертерных шлаков [299, М.И. Захаров, В.Г. Бровкин, с. 110–118].

По предложению А.Б. Логинова — первого начальника кобальтового завода — было решено плавить конвертерные шлаки не на штейн, а на металлический сплав.

Если на ЮУНКе и УНКе все конвертерные шлаки направляли на выплавку кобальтового штейна, поскольку высокая производительность шахтных печей не ограничивала количество шлака, на "Североникеле" первоначально в кобальтовую ветвь отбирали только

богатые конвертерные шлаки, содержащие 0,7–1,2 % Со. Остальной конвертерный шлак направляли в оборот на рудную шахтную плавку.

Опытные плавки богатого шлака на сплав начали в 1939 г.; плавки вели в электропечи, расходуя 35–40 % известняка и 7 % кокса. В результате извлекали 75 % кобальта в сплав, содержащий 4,5–7 % Со, 20–40 % Ni, 15–20 % Cu, 25–50 % Fe. Однако общее извлечение кобальта было невысоким. Пришлось увеличить количество перерабатываемых шлаков, снизив нижний предел содержания до 0,5 % Со, что привело к получению более бедного сплава. Полученный сплав переплавляли в отдельной электропечи, разливали в изложницы, полученные аноды подвергали электролизу.

Особенность процесса плавки на металлический сплав заключалась в том, что температура плавления сплава выше температуры плавления шлака. Это приводило к образованию настылей в электропечи и необходимости периодически, раз в 2–3 суток, прекращать плавку конвертерных шлаков, в дуговом режиме расплавлять настыль и выпускать перегретый сплав.

Начиная с 1946 г. с пуском кобальтового завода плавка на металлический сплав была переведена на промышленную электропечь мощностью 7500 кВт, а для переплавки сплава использовали полутоннную сталеплавильную электропечь. Первый кобальт в виде окиси на "Североникеле" был получен в июне 1940 г. [149, Г.Т. Рябко, Е.К. Загреба, Р.И. Богуславская, с. 100–109].

По предложению главного инженера кобальтового завода Ф.Т. Киреенко, вместо химического растворения анодов был применен электролиз анодов, который вели с применением в качестве электролита раствора серной кислоты. Очистка раствора с высоким содержанием железа была сложной проблемой. Проф. Н.М. Славский предложил основную массу железа выделять в виде хорошо фильтрующегося кристаллического осадка сернокислых солей вместо гидрата окиси железа, который плохо фильтруется и уносит больше кобальта. Кобальт из раствора выделяли по гипохлоритной схеме.

В 1941 г. по предложению начальника цеха чистого кобальта В.В. Дарьядского была начата выплавка металлического кобальта в печах Грамолина вместо применявшегося ранее обжига в тиглях прессованных ронделей из гидроокиси кобальта с пшеничной мукой.

Основными разработчиками схемы на "Североникеле", кроме упомянутых А.Г. Логинова, Н.М. Славского, В.А. Дарьядского, были также К.Н. Бродницкий, В.С. Королев, Б.Г. Игнатьев, В.М. Сарычев [149, В.Я. Позняков, с. 36–44].

Эвакуация комбината в 1941 г. прервала сооружение крупного кобальтового цеха.

Таким образом, основные идеи путей извлечения кобальта в никелевом и медно-никелевом производстве после проведения многочисленных исследований и опробования различных вариантов к 1941—1942 гг. выкристаллизовались в промышленные схемы. При этом каждое предприятие — ЮУНК, УНК, "Североникель" — работали по различным схемам, но все они были оригинальными, обеспечивавшими извлечение кобальта из бедного сырья, которое за рубежом не перерабатывали. Вместе с тем эти схемы имели резервы повышения извлечения кобальта и улучшения технико-экономических показателей. Это и определило дальнейший постоянный прогресс технологии и рост выпуска кобальта на этих предприятиях.

Возобновление работы комбината "Североникель" началось в 1942 г. Кобальтовое производство было решено организовать на базе опытного завода с одной электропечью и гидрометаллургическим переделом. Была сохранена довоенная схема извлечения кобальта через плавку богатых конвертерных шлаков, содержащих 0,5 % Со, на металлический сплав и электролиз анодов.

По данным М.В. Даниловича [300], плавку вели на сплав с 4—5 % Со, извлекая в него 65 % кобальта. Впоследствии содержание кобальта снизили до 2,5—3 % и подняли извлечение до 78 %.

Для обогащения сплава окислительной продувкой был использован 5-тонный горизонтальный конвертер, футерованный хромомагнезитом

Процесс усовершенствовал Н.И. Грань [207], разработавший и осуществивший в 1956 г. бесфлюсовую продувку сплава. Сплав с 3—4 % Со заливали в конвертер, продували 30—40 мин, доводя до 7—8 % Со; 40 % Ni; 18 % Cu; 35 % Fe; 7 % S; вюрцитный шлак, содержащий 1 % Со; 69 % Fe шел в оборот; при снижении отношения Fe:Со в сплаве до 4:1 шлак получался более богатый. Извлечение кобальта в сплав превышало 90 %.

Температура процесса поднималась до 1500—1550 °С, приходилось останавливать продувку, загружать скрап.

Рядовые конвертерные шлаки с 0,2—0,4 % Со направляли на рудную шахтную плавку, которую до 1954 г. вели с добавкой до 140 % шлаков к рудной части шихты, отличавшейся высоким содержанием оксида магния. Извлечение кобальта из шихты в штейн достигало 60 %, в том числе из конвертерных шлаков не превышало 48 %, шлак содержал 0,12—0,18 % Со и направлялся на рудную электроплавку [299, Ю.С. Егоров, с. 74—77]. По предложению М.И. Захарова, В.Я. Позднякова, В.С. Тарасова и др. расход конвертерного шлака на шахтную плавку был снижен сначала до 40 %, затем до 10—20 % в шихте. Избыточный жидкий шлак стали заливать в руднотермические печи. Извлечение кобальта по комбина-

ту не превышало 30—32 %. Для снижения потерь кобальта со шлаками рудотермической плавки в электропечи начали вводить восстановитель.

В электролизном цехе, по предложению В.Н. Розова [А.с. 104253 (СССР)], в 1944 г. ввели глубокую очистку никелевого электролита от кобальта газообразным хлором с добавкой карбоната никеля, репульпацию кобальтовых кеков (В.М. Цейнер). В кобальтовом цехе (начальник цеха В.С. Королев, главный инженер С.И. Соболь) ввели переработку кобальтовых кеков осаждением кобальта газообразным хлором. Производительность кобальтового цеха резко возросла, при этом выпуск товарного кобальта через файнштейн достиг 84 % от общего количества, через восстановление конвертерного шлака — 16 %. К 1956 г. извлечение кобальта по комбинату достигло 46 %.

В целом практика показала, что схема с плавкой твердых конвертерных шлаков на металлический сплав имеет большие недостатки и сдерживает рост производства кобальта: для электроплавки всех конвертерных шлаков требовалось сооружение дополнительно нескольких мощных электропечей из-за малой скорости процесса восстановления и большого расхода электроэнергии (до 900 кВт·ч/т шлака) и оgneупоров; электролиз анодов требует большого расхода серной кислоты и электроэнергии, для переработки растворов необходим большой объем аппаратуры, так как сплав содержит значительное количество железа, велик расход реагентов [207].

В конце 40-х годов В.Я. Позняковым была выдвинута идея извлечения кобальта из жидких конвертерных шлаков с вовлечением в переработку всей массы шлаков, что давало перспективу значительного увеличения производства кобальта при снижении удельного расхода электроэнергии.

Опыты были перенесены на одну из РТП, где испытали новую технологию обеднения, разработанную комбинатом совместно с Гипроникелем. Процесс обеднения жидкого конвертерного шлака в электропечи заключался в получении бедного кобальтового штейна за счет заливки рудного штейна и металлизации его подачей восстановителя — угля или антрацитового штаба [301], [А.с. № 112307 (СССР)]. Повышенное извлечение кобальта в штейн, прекращение образования настылей из тугоплавкого сплава и увеличения производительности по сравнению с восстановительной плавкой привели к решению соорудить специальные обеднительные электропечи, а получаемый в них кобальтовый штейн возвращать на конвертирование.

Одновременно была изменена технология конвертирования с целью максимального сохранения кобальта в файнштейне: ведение набора на бедной массе, промывка варочных шлаков рудным штейном.

В эти годы разделительная плавка файнштейна (Орфордский процесс) была заменена флотационным разделением, показатели которого ухудшились при повышении содержания железа в файнштейне выше 3–3,5 %. Это привело к необходимости снизить содержание железа в файнштейне с допускавшихся ранее 4–6 % Fe до 3–3,5 %.

Первая обеднительная электропечь с трансформатором 7500 кВ·А была установлена в плавильном цехе в 1957 г. Обеднение было менее глубоким, чем на "Южуралникеле", и для получения отвальных шлаков пришлось в 1958 г. ввести двухстадийное обеднение. На первой стадии процесс шел непрерывно и электропечь перерабатывала весь конвертерный шлак, снижая содержание кобальта в нем с 0,30–0,35 до 0,15–0,20 %, на вторую ступень направляли 30–50 % шлака и обедняли до 0,04–0,06 % Со; остальной "оборотный" шлак заливали в руднотермические печи. Извлечение кобальта в файнштейн составляло 75 %, а в товарный кобальт увеличилось по комбинату с 28–35 до 61 %. Эта схема применялась без принципиальных изменений более 20 лет.

На Норильском горно-металлургическом комбинате (НГМК) производство кобальта было организовано позднее, чем на других никелевых предприятиях. Инициаторами строительства кобальтового завода были специалисты, эвакуированные из Мончегорска в 1941 г. Главным инженером проекта завода и руководителем опытной гидрометаллургической кобальтовой установки стал А.Б. Логинов [302].

В проект была заложена технологическая схема "Североникеля" с плавкой богатых конвертерных шлаков на металлический сплав, электролитическим растворением сплава, гипохлоритным методом осаждения кобальта, получением металлического кобальта.

Завод включал цех плавки конвертерных шлаков, цех получения кобальта и цех получения хлора, каустической соды и приготовления гипохлорита.

Строительство цеха было начато в 1942 г., завод был пущен в 1945 г., первая промышленная плавка на металлический кобальт получена в январе 1946 г.

Между тем отбор богатых конвертерных шлаков начался заранее, а в Малом плавильном цехе в 1945 г. была освоена шахтная плавка конвертерных шлаков с гипсом и продувка кобальтового штейна на вторичный конвертерный шлак, который направляли на восстановительную электроплавку [151, В.П. Красноносов, К.В. Ермоленко, с. 171–179]. В 1948 г. плавку перевели в Большой плавильный цех. Поскольку получение вторичного конвертерного шлака было затруд-

нено, кобальтовый штейн стали заливать в никелевый конвертер на варку файнштейна. При электролизе никеля была освоена очистка раствора от кобальта с переводом его в железокобальтовый кек.

В [303] было зафиксировано распределение потоков кобальтовых материалов в 1957 г.: из штейна шахтной плавки при конвертировании переходило в файнштейн 48 % кобальта, в конвертерный шлак с 0,25 % Со, направлявшийся на кобальтовый завод для плавки на металлический сплав, — 34 % кобальта; 18 % кобальта в виде оборотного шлака возвращалось на шахтную плавку никелевого агломерата.

Процесс получения металлического сплава был усовершенствован [151, Г.М. Патюков, А.И. Романов, В.Ф. Борбат, Ю.И. Кириллов, с. 217–222], конвертерный шлак с каменным углем и песчаником загружали в 30-тонные электропечи и вели плавку с наращиванием металлической настыли, сливали бедный отвальный шлак с 0,04 % Со, перегревали накопившийся черновой сплав с 1,5 % Со, 15 % (Ni + Cu) до температуры 1350–1450 °С и переливали его в 15-тонную электропечь. В печи вели поверхностное окисление сплава воздухом через продувной снаряд и загружали песчаник. Обогащенный сплав, содержащий 6–7 % Со, 19–25 % Ni, 9–10 % Cu, разливали в изложницы и направляли на электролиз; шлак возвращали на первичную плавку.

Большое внимание уделялось совершенствованию получения металлического кобальта и других видов товарной продукции [296]. Прокалка гидроокиси кобальта была осуществлена в трубчатых вращающихся печах с газовым отоплением (А.И. Росс, А.Б. Воронов), введено огневое рафинирование кобальта. В 1950 г. начал выпуск электролитного кобальта, в 1957 г. — электролитных порошков (Т.М. Сагунов, В.Л. Хитев); в 1959 г. — производство электролитного кобальта высокой чистоты с применением экстракционной и сорбционной технологии глубокой очистки растворов от примесей (Л.М. Гиндин, И.А. Касавин, В.Ф. Борбат и др.).

В 1959 г., когда была пущена первая руднотермическая печь, выдававшая относительно бедный штейн [23–26 % (Ni + Cu)] с повышенной степенью металлизации, началось освоение процесса обеднения конвертерных шлаков в конвертерах [151, В.Н. Машурьян, В.И. Шкловский, В.В. Мечев, с. 180–189]. Постепенно было внедрено двухступенчатое обеднение конвертерных шлаков: рядовые шлаки первых двух сливов обедняли штейном РТП в отапливаемом конвертере, богатые шлаки последующих сливов сначала обедняли в конвертере набора, затем переливали в отапливаемый конвертер обеднения [304]. Были проведены промышленные опыты по трехступенчатому обеднению: рядовые шлаки обедняли последовательно в

двух конвертерах, доводя содержание кобальта в конечном шлаке до 0,005 %, никеля — до 0,07 % [305]. Шпурштейн от обеднения конвертерных шлаков с содержанием 1,5—2 % Со заливали в основные конвертеры на варку файнштейна; шлаки после обеднения с 0,2 % Со направляли частично на восстановительную плавку, частично в оборот на рудную плавку.

Проводили опыты по повышению металлизации штейна введением в штейн железной стружки и путем продувки штейна под слоем конвергерного шлака коксовым газом [303].

В результате проведенных усовершенствований содержание кобальта в файнштейне достигло в 1964 г. 0,87 %; доля кобальта, поступившего в кобальтовый цех с кеком из цеха электролиза никеля, составила 80 %, в виде конвертерного шлака на плавку — 20 %.

Извлечение кобальта в кобальтовом цехе составило 84,6 %.

На очередь стала задача полностью перейти на извлечение кобальта через железокобальтовый кек электролизного цеха и ликвидации сложной пирометаллургической схемы получения металлического сплава и его электрохимического растворения.

Для этого требовалось соорудить электропечи для обеднения конвертерных шлаков, освоить процесс обеднения с получением кобальтового штейна вместо сплава, изменить режим конвертирования никелевых штейнов с целью максимального сохранения кобальта в файнштейне. Переходу на новую схему способствовало прекращение шахтной плавки агломерата, переход на руднотермическую плавку, приведенную к получению более бедных штейнов и значительному увеличению выхода конвертерных шлаков.

Первая обеднительная электропечь была пущена в 1968 г. По предложению В.К. Пиотровского, К.И. Мосиондза, В.А. Козловского, Г.М.Шмелева, Э.А. Шамро, В.С. Бермана, С.М. Виниковского [296, 303, 306, 307], в отличие от "Североникеля", вместо жидкого штейна в качестве сульфидизатора стали загружать в обеднительную электропечь (ОЭП) окатыши никелевого концентрата. В дальнейшем шло совершенствование конструкции ОЭП, повышение мощности трансформаторов, уточнение режима обеднения. В 1972 г. обеднение в конвертерах и плавка на сплав прекращены. Разработанная схема извлечения кобальта стабилизировалась, причем 60—70 % шлаков обедняют в одну стадию в ОЭП, 40—30 % конвертерных шлаков заливают в РТП.

Таким образом, НГМК, использовавший опыт других никелевых предприятий, освоивших производство кобальта ранее, внес много нового и оригинального на каждом переделе извлечения кобальта.

На комбинате "Печенганикель", имеющем неполную технологическую схему получения никеля и меди, первоначально все кон-

вертерные шлаки возвращали на руднотермическую плавку [288, Я.Л Серебряный, с. 131–136]. При этом отвальные шлаки содержали 0,035 % Co, а извлечение кобальта в файнштейн составляло 37,4 %. Попытка добавки в конвертер восстановителя для обеднения конвертерных шлаков, предпринятая в 1958 г., не дала результатов.

В 1972 г. была сооружена обеднительная электропечь и часть конвертерных шлаков была направлена на обеднение с использованием норильской руды в качестве сульфидизатора. Эту технологию внедрили В.К. Пиотровский, Я.Х. Осипов, Я.Л. Серебряный и др. [296, 303].

10.4. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ КОБАЛЬТА ИЗ МЫШЬЯКОВО-КОБАЛЬТОВЫХ РУД

Разработка технологии извлечения кобальта из мышьяково-кобальтовых руд вслась институтом "Гипроникель" конкретно для переработки руд месторождения Хову-Аксы в Туве [308, 309].

Первоначально ориентировались на руду со средним содержанием, %: 1,2 Co; 1,5 Ni; 1 Cu; 8 Fe; 7 As; 2 S.

При выборе технологической схемы переработки руды в Гипроникеле плавка на шпейзу была признана непригодной по санитарно-гигиеническим соображениям. Обычные методы кислотного и щелочного выщелачивания оказались малопригодными из-за высокой кислотосмкостинерудных компонентов.

Для переработки тувинских руд Г.А. Невинский предложил использовать аммиачно-карбонатные растворы. В атмосфере кислорода они активно взаимодействуют с рудными минералами и не затрагивают компонентов пустой породы. Последующее нагревание растворов, отделившихся от хвостов выщелачивания, приводит к термическому разложению аммиакатов и выделению никель-кобальт-медного карбонатного концентрата. Газы — аммиак и углекислота — после абсорбции водой возвращаются на автоклавное выщелачивание.

Химизм аммиачного выщелачивания руд Хову-Аксы исследован З.Л. Ратнером и Г.Н. Доброхотовым [310, 311]. Технологические параметры были отработаны на Елизаветинской полупромышленной установке с участием Д.С. Монгуша и Д.Г. Бузур-оола, которые затем осваивали и руководили технологией горно-металлургического комбината "Тувакобальт".

В проект завода, выполненный Гипроникелем под руководством Ромашева, была заложена схема, состоявшая в обработке измельченной руды раствором 120 г/л NH₃ и 60 г/л CO₂ в автоклавах объемом 50 м³ при 115 °C под давлением воздуха 15 атм. В раствор извлекалось 95 % кобальта, 97 % никеля. Хвосты выщелачивания направля-

лись в отвал; мышьяк осаждали известковым молоком и в виде арсената кальция отправляли на захоронение.

Раствор шел на дистилляцию острый паром в колонне. Выделившийся арсенатный коллективный концентрат с 20—30 % (Co + Ni + + Cu) обрабатывали щелочью, получая карбонатногидрокисный концентрат с 15—20 % Co; 30 % Ni; 10 % Cu; 2 % As, который передавали на "Уфалейникель". Извлечение кобальта, никеля, меди составляло по 80—85 %.

Комбинат пущен в 1970 г. Руда оказалась беднее проектной и технология подверглась значительным усовершенствованиям [312]. Активную роль в освоении работы комбината сыграли директора и главные инженеры В.А. Рыжов, А.И. Ванжа, Ю.И. Колетников, Д.С. Монгуш, А.А. Голиков, а также М.П. Поляков, В.П. Самойлов.

Главными инженерами проекта от Гипроникеля были И.И. Иванов, Н.Т. Дундуков, руководили исследованиями К.К. Белоглазов, З.Л. Ратнер, Г.Ф. Резванов.

Кобальтовое производство комбината оказалось нерентабельным и было законсервировано в 1991 г.

Настоящая глава имеет целью показать, как решалась задача организации производства кобальта в СССР. Исследования велись широким фронтом одновременно в направлениях изучения физико-химических закономерностей поведения кобальта, разработки технологических процессов, опробования различных видов кобальтсодержащего сырья, создания аналитических методов определения малых концентраций кобальта. Исследования носили пионерский характер, так как зарубежный опыт переработки бедного сырья отсутствовал.

Проведенные работы позволили быстро создать первые опытные установки на первенце никелевой промышленности — Уфалейском никелевом заводе. Испытания на опытных установках объединили ученых нескольких институтов и производственников, позволили комбинировать отдельные разработки в развитые технологические схемы, отличавшиеся оригинальностью и новизной, и выдать данные для проектирования промышленных цехов.

На всех никелевых заводах были созданы опытные и опытно-промышленные установки для совершенствования и уточнения технологии получения кобальта, подготовки кадров. В результате в короткие сроки были сооружены и пущены кобальтовые цехи для переработки различных видов сырья, что обеспечило страну в предвоенные и военные годы отечественным стратегически важным металлом.

Период от сооружения первых опытных установок в 1933 г. до пуска кобальтовых цехов составил всего 7—8 лет.

Разработка впервые в мировой практике способов извлечения кобальта из конвертерных шлаков позволила поднять сквозное извлечение кобальта из окисленных никелевых руд с первоначальных 7—8 % до 32—34 %, из сульфидных медно-никелевых руд до 60—65 %, существенно снизить себестоимость кобальта.

Приоритет в создании и совершенствовании технологии попутного с никелем производства кобальта целиком принадлежит советским специалистам и, в первую очередь, ученым и инженерам институтов "Гинцветмет", Ленинградский горный, Гипроникель, Уральский политехнический, специалистам комбинатов "Уфалейникель", "Южуралникель", "Североникель", Норильский, "Тувакобальт".

В производстве кобальта стало традицией непрерывное совершенствование технологии и аппаратуры, позволившее постоянно повышать извлечение кобальта, увеличивать его производство и снижать расходные показатели.

На примере динамичного развития технологии производства кобальта видна эффективность содружества научных работников институтов, исследовательских отделов предприятий и производственников. Вместе с тем потери кобальта со шлаками до сих пор велики и требуется разработка принципиально новых решений для существенного повышения извлечения кобальта. Новые технологии должны одновременно обеспечивать улучшение условий труда и быть более чистыми с точки зрения экологии.

ГЛАВА 11

Контуры пирометаллургической части современных технологических схем извлечения кобальта

Попутный характер извлечения кобальта при переработке никелевых и медно-никелевых руд, малое содержание кобальта и неодинаковое соотношение кобальта к основным металлам — никелю и меди в рудах — привели к разнообразию технологий получения кобальта на отдельных отечественных заводах. Способы извлечения кобальта из богатого, не содержащего никель, сырья за рубежом имеют свои особенности и существенно отличаются от способов, применяемых у нас.

Как показано в предыдущих главах, основной и наиболее трудной задачей при получении кобальта является полное отделение его от железа. Поэтому полноценно судить о преимуществах и недостатках различных способов извлечения кобальта можно, только анализируя

замкнутые технологические схемы, учитывающие переработку всех оборотных продуктов и обеспечивающие вывод всего железа сырья в отвальные продукты.

Эта заключительная глава посвящена рассмотрению пирометаллургических схем, состоящих из рассмотренных ранее отдельных процессов.

Рассмотрение начинаем с технологических схем извлечения кобальта из медно-никелевых руд — главного источника кобальта в России.

11.1. ИЗВЛЕЧЕНИЕ КОБАЛЬТА ИЗ МЕДНО-НИКЕЛЕВЫХ РУД

На заводах Заполярья принята схема извлечения кобальта через файнштейн. Восстановительная плавка конвертерных шлаков на металлический сплав с последующим электролизом анодов из сплава в отдельной ветви производства была признана более сложной и экономически менее выгодной, чем извлечение кобальта из кека никелевого электролиза.

После ряда изменений процессов, описанных в соответствующих главах, была принята принципиальная схема, приведенная на рис. 11.1. Согласно этой схеме все конвертерные шлаки заливают в электропечи обеднения, а образующийся "кобальтовый" штейн возвращают на конвертирование.

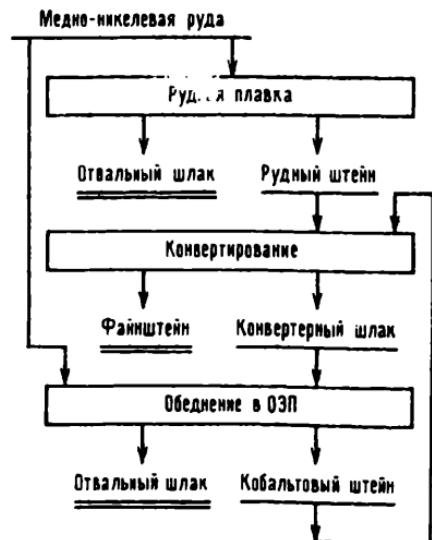
На практике схема является более разветвленной. Во-первых, богатые конвертерные шлаки последних сплавов более или менее регулярно заливают в соседний конвертер и обедняют рудным штейном.

Промытые шлаки наряду с рядовыми заливают в ОЭП на обеднение.

Во-вторых, часть шлаков, по возможности самых бедных, возвращают на рудную плавку в РТП.

В-третьих, конвертер перерабатывает всякого рода лом металлов, промпродукты, корки и другие обороты, которые следует загружать в определенной последовательности — по нарастающему содержанию кобальта в шпурштейне.

Рис. 11.1. Принципиальная схема извлечения кобальта в файнштейн



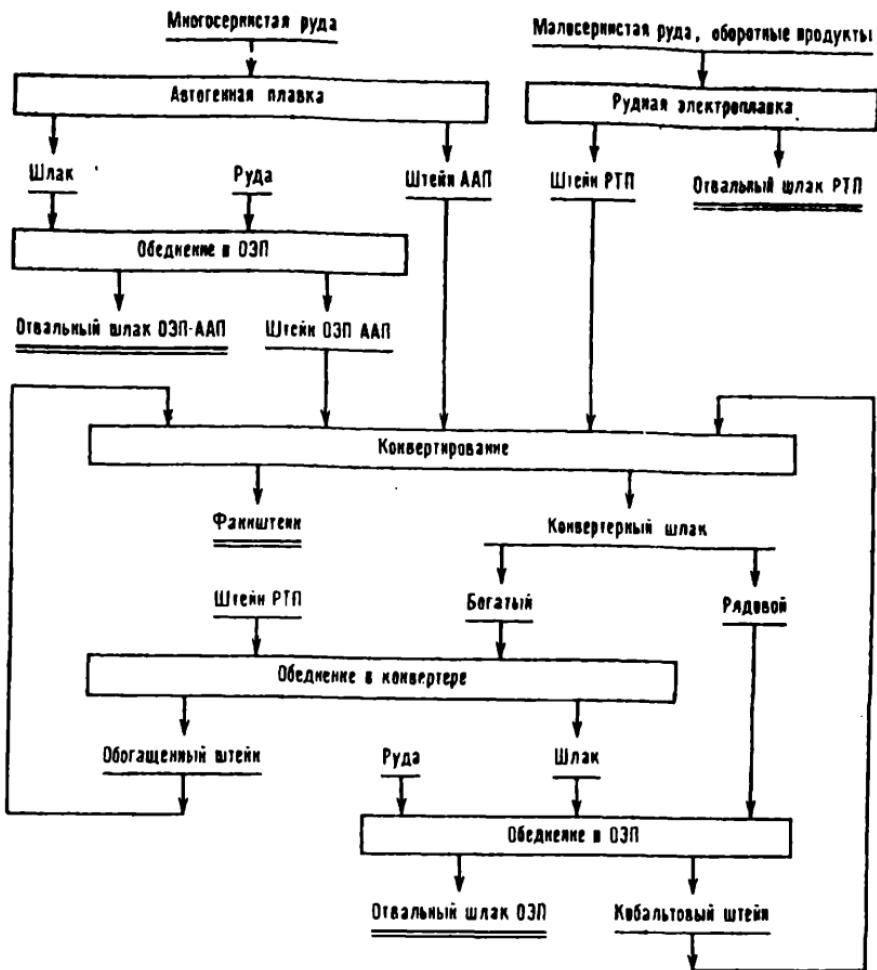


Рис. 11.2. Технологическая схема извлечения кобальта в файнштейн на комбинате "Североникель". Здесь и далее приняты обозначения:
 РТП — рудно-термическая печь; ОЭП — обеднительная электропечь; ААП — агрегат автогенной плавки; ОЭП-ААП — обеднительная электропечь, сопряженная с ААП

Наиболее развитая схема осуществлена на "Североникеле" после освоения автогенной плавки части руды (рис. 11.2) [157, 160, 313]. Отдельные переделы этой схемы описаны в соответствующих главах. Здесь мы рассмотрим, как изменились потоки материалов после освоения автогенной плавки и как это повлияло на извлечение кобальта и никеля в целом по плавильному цеху. При этом принци-

пиальная схема получения файнштейна и извлечения в него кобальта не изменилась.

В табл. 11.1 приведены показатели извлечения кобальта в плавильном цехе за 1984 г., лучший год до внедрения автогенной плавки, и за 1989 г. — после освоения автогенной плавки [157]. В промежутке между этими годами показатели были хуже, так как подбирались новые режимы на всех переделах и шла реконструкция цеха.

Как видно из табл. 11.1, потери кобальта по цеху составили 30,50 %, что ниже, чем в 1984 г.; извлечение кобальта в файнштейн достигло 64,16 %, приблизившись к уровню 1984 г., несмотря на то что кобальта в сырье стало меньше, а отношение кобальта к железу в рудном сырье несколько ухудшилось. Содержание кобальта в общей массе отвальных шлаков составило 0,07 %; при этом потери со шлаками РТП выросли за счет плавки более богатого сырья и получения более богатых штейнов, а потери со шлаками ОЭП снизились за счет уменьшения количества конвертерных шлаков и совершенствования процесса обеднения.

Количество многосернистой норильской руды, проплавляемой на РТП, уменьшилось в 1989 г. по сравнению с 1984 г. с 86,6 до 27,3 усл. т, при этом более половины всей норильской руды направлялось на автогенную плавку; на обеднение шлаков израсходовано 20,8 усл. т, в том числе на обеднение шлаков автогенной плавки в ОЭП, сопряженной с ААП, которую обозначаем ОЭП-ААП, — 6,5 усл. т. Распределение норильской руды и расплавов приведено для сопоставимости в усл. т, а не в процентах, так как количество переработанной руды в 1989 г. было больше, чем в 1984 г. (табл. 11.2).

11.1. Характеристика сырья и извлечение кобальта в плавильном цехе "Североникеля"

Показатель	1984 г.	1989 г.
Извлечение кобальта в файнштейн, %	65,28	64,16
Потери со шлаками, %	31,90	30,50
Содержание кобальта, %:		
в общей массе шлаков	0,068	0,070
в отвальном шлаке РТП	0,030	0,058
в отвальном шлаке ОЭП	0,117	0,099
в отвальном шлаке ОЭП-ААП	—	0,070
Количество кобальта, поступившего в конвертеры со штейнами, усл. т	0,62	0,55
Отношение Co:Fe в рудном сырье, кг/т	4,16	4,11

11.2. Распределение норильской руды и заливаемых расплавов между агрегатами плавильного цеха, усл. т

Агрегаты по переделам	1984 г.			1989 г.		
	Загружено руды	Залито		Загружено руды	Залито	
		штейна РТП	конвертерного шлака		штейна РТП	конвертерного шлака
РТП	86,6	0	23,5	27,3	0	20,9
ОЭП	1,2	21	79,8	14,3	0	45,7
ААП	0,5	0	—	57,3	0	—
ОЭП-ААП	11,7	0	25,5	6,5	0	2,0
Всего	100	21	128,8	105,4	0	68,6

*Коэффициент пересчета абсолютных тонн в условные одинаков во всех таблицах.

Благодаря получению более богатых штейнов количество конвертерных шлаков снизилось почти вдвое. Несмотря на это, количество шлаков, заливаемых в РТП, осталось почти на прежнем уровне. Появился шлак от плавки руды в ААП, направляемый на обеднение в ОЭП-ААП.

Обеднительные электропечи практически полностью перешли на обеднение норильской рудой вместо использования штейна.

Средневзвешенный состав штейна, поступавшего от всех плавильных агрегатов в конвертеры претерпел существенные изменения. Содержание ($Ni + Cu$) выросло с 15,1 до 18,3 %, содержание кобальта с 0,55 до 0,66 %. Основная доля штейна выдавалась из РТП, доля самых богатых штейнов ААП была невелика.

Получение более богатых штейнов уменьшило потребность в количестве работающих конвертеров, уменьшило выход конвертерных шлаков и повысило содержание в них ценных металлов: с 0,36 до 0,56 % Co, с 0,65 до 1,50 % Ni; работа обеднительных электропечей в связи с этим усложнилась.

Снижение содержания кобальта в отвальных шлаках ОЭП и резкое сокращение количества конвертерных шлаков привело к повышению извлечения кобальта на переделе обеднения — с 72,1 до 81,5 %, никеля — с 94,2 до 95,4 %. Именно на этом переделе были компенсированы возросшие потери кобальта на других переделах.

Несмотря на все перемены, прямое извлечение кобальта в файнштейн при конвертировании осталось на низком уровне — 38,1 % в 1984 г. и 39,1 в 1989 г. Прямое извлечение кобальта по цеху — 65,3 и 64,2 % соответственно.

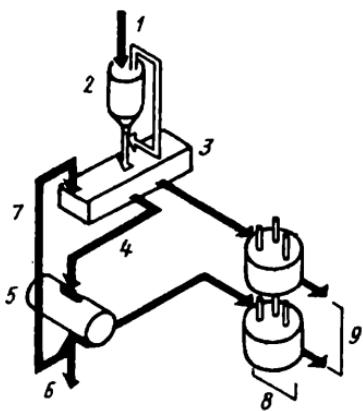


Рис. 11.3. Принципиальная схема пирометаллургической переработки медных и медно-никелевых концентратов за рубежом:
 1 — флотационный концентрат; 2 — обжиг или сушка; 3 — плавка; 4 — штейн; 5 — конвертирование; 6 — файнштейн или черновая медь; 7 — оборотный конвертерный шлак; 8 — обеднено шлаков; 9 — отвальный шлак

Анализ работы плавильного цеха показал, что переход на автогенную плавку не привел к увеличению потерь кобальта. Для этого потребовалось включить в технологическую схему дополнительную операцию обеднения шлаков автогенной плавки на специально сооруженной электропечи, а для компенсации повышенных потерь кобальта на РТП, составляющих почти половину всех потерь кобальта со шлаками, разработать ряд технологических приемов, снизивших потери кобальта при обеднении конвертерных шлаков на обеднительных электропечах.

Исследования и промышленные испытания показали возможность некоторого дальнейшего повышения извлечения кобальта в файнштейн. Однако ожидать существенного снижения потерь кобальта со шлаками в рамках применяемой технологической схемы не приходится, так как задача сохранения кобальта в файнштейне противоречит закономерностям поведения кобальта в окислительных условиях конвертирования; это противоречие проявляется в огромной циркуляции кобальта между переделами плавильного цеха.

Аналогичные технологические схемы приняты практически во всех плавильных цехах крупнейших зарубежных заводов (рис. 11.3) по данным Ж. Матусека [320]. На рис. 11.4 показаны особенности технологии ряда заводов, причем цифры на схемах означают относительную массу кобальта, поступающего и выходящего из каждого передела. В табл. 11.3 приведено извлечение кобальта в файнштейн, рассчитанное по данным рис. 11.4. Различное извлечение связано с наличием или отсутствием обеднительных электропечей, остаточным содержанием железа в файнштейне.

Очевидно, что значительное повышение извлечения кобальта возможно только при разрыве циркуляционной нагрузки — переводе максимального количества кобальта в конвертерные шлаки и переработке шлаков в отдельной ветви производства.

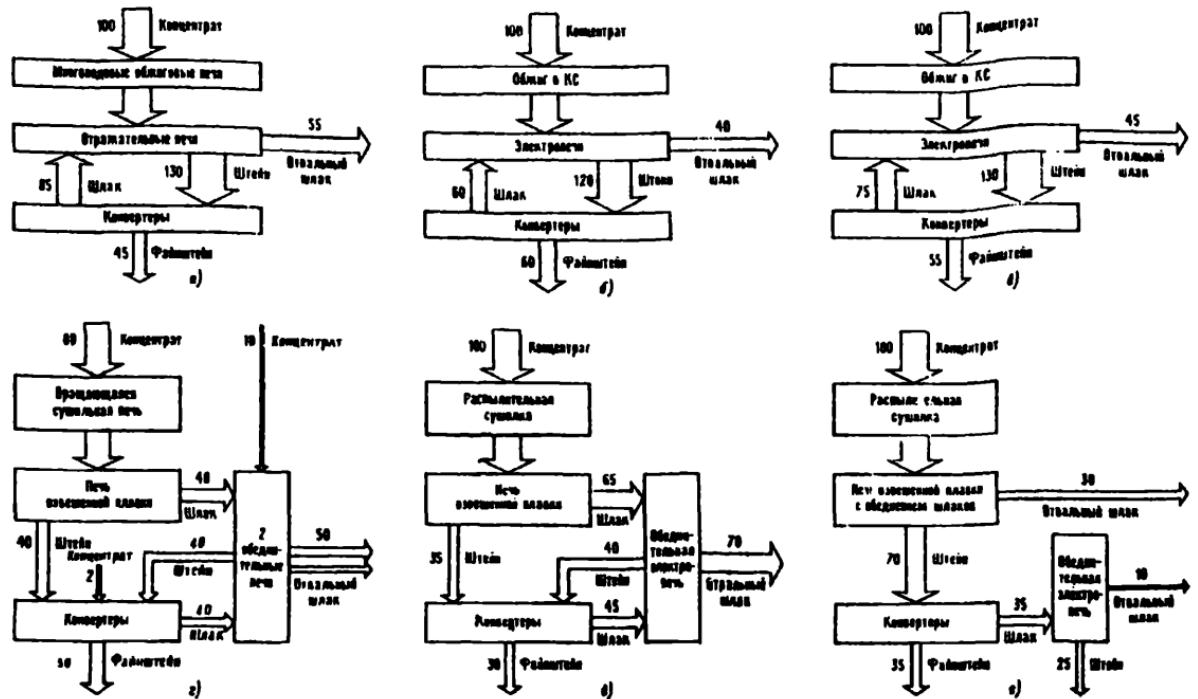


Рис. 11.4. Распределение кобальта по продуктам плавки в плавильном цехе на заводах "Коннекер Клифф" (а); "Томпсон" (б); "Фолконбридж" (в); "Харьявалта" (г); "Селеби-Пикс" (д); "Калгурли" (е)

11.3. Извлечение кобальта из концентратов в файнштейн

Предприятие	Страна	Извлечение кобальта в файнштейн, %
"Коппер Клифф"	Канада	45
"Томпсон"	"	60
"Фолконбридж"	"	55
"Харьявалта"	Финляндия	50
"Селеби-Пикве"	Ботсвана	30
"Калгурли"	Австралия	60

В настоящей монографии рассмотрен ряд способов переработки конвертерных шлаков, некоторые из них применялись и от них отказались по разным причинам, некоторые были изучены в лабораторных условиях и не проверены в крупном масштабе.

К числу головных операций следует отнести плавки конвертерных шлаков на металлический сплав и на штейн, которые в настоящее время могут быть осуществлены с более высокими показателями, чем велись раньше. Для дальнейшего передела этих продуктов разработан ряд новых процессов — автоклавное выщелачивание, сульфидирование, хлорирование и др. Еще одно направление заключается в создании сплавов и лигатур, в которых извлеченные совместно кобальт, никель, медь, железо могут быть использованы без разделения.

11.2. ИЗВЛЕЧЕНИЕ КОБАЛЬТА ИЗ ОКИСЛЕННЫХ НИКЕЛЕВЫХ РУД

При шахтной плавке окисленных никелевых руд, содержащих 0,03—0,05 % Со, совместно с никелем в штейн переходит лишь 40—50 % кобальта; остальной кобальт теряется с отвальным шлаками, содержащими порядка 0,02—0,03 % Со.

Никелевый штейн подвергают конвертированию на файнштейн, кобальт концентрируется в конвертерных шлаках. Для уменьшения потерь кобальта с огневым никелем файнштейн подвергают рафинированию.

На комбинате "Южуралникель" конвертерный шлак выводится в кобальтовую ветвь производства, причем никель конвертерного шлака не возвращается на производство огневого никеля, а после ряда переделов переводится в раствор и выдается в виде сульфата и гидрата никеля и частично направляется в цех электролиза никеля.

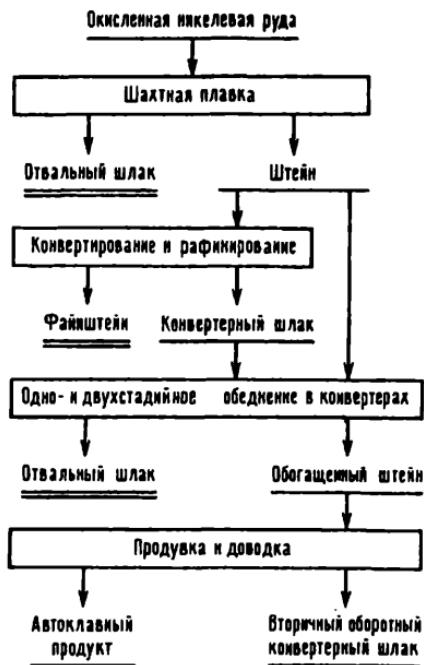
Рис. 11.5. Принципиальная технологическая схема извлечения кобальта в автоклавный продукт на комбинате "Южуралникель"

На рис. 11.5 приведена принципиальная схема перевода кобальта из никелевого штейна в автоклавный продукт, который затем подвергается автоклавному выщелачиванию. Более подробная схема приведена в главе 6 (см. рис. 6.16).

В результате пирометаллургических операций в конвертерах получают автоклавный продукт, содержащий 65–68 % Ni, 5–7 % Co, 5–8 % Fe, в который переходит 65–70 % кобальта из никелевого штейна, 35 % никеля. В файнштейне после рафинирования остается всего 6–7 % кобальта. Однако из-за большого перехода никеля в кобальтовую ветвь производства извлечение никеля из штейна в файнштейн составляет всего 60 %.

Известен ряд способов уменьшения перехода никеля в кобальтовую ветвь — передув штейна от обеднения конвертерных шлаков на вторичный конвертерный шлак, отказ от использования рудного никелевого штейна при обработке вторичного конвертерного шлака и др. Однако эти приемы снижают извлечение кобальта, так же как и направление части конвертерных шлаков в голову процесса на рудную шахтную плавку.

На ПО "Уфалейникель" создана сложная технологическая схема переработки конвертерных шлаков, направленная на возврат никеля из конвертерных шлаков в никелевое производство, она приведена на рис. 11.6 [174]. Богатые конвертерные шлаки — главные носители кобальта — подвергаются промывке никелевым штейном в конвертере, после чего вместе с рядовыми шлаками направляются на обеднительные электропечи, а обогащенный кобальтом никелевый штейн возвращается на конвертирование, создавая циркуляцию кобальта.



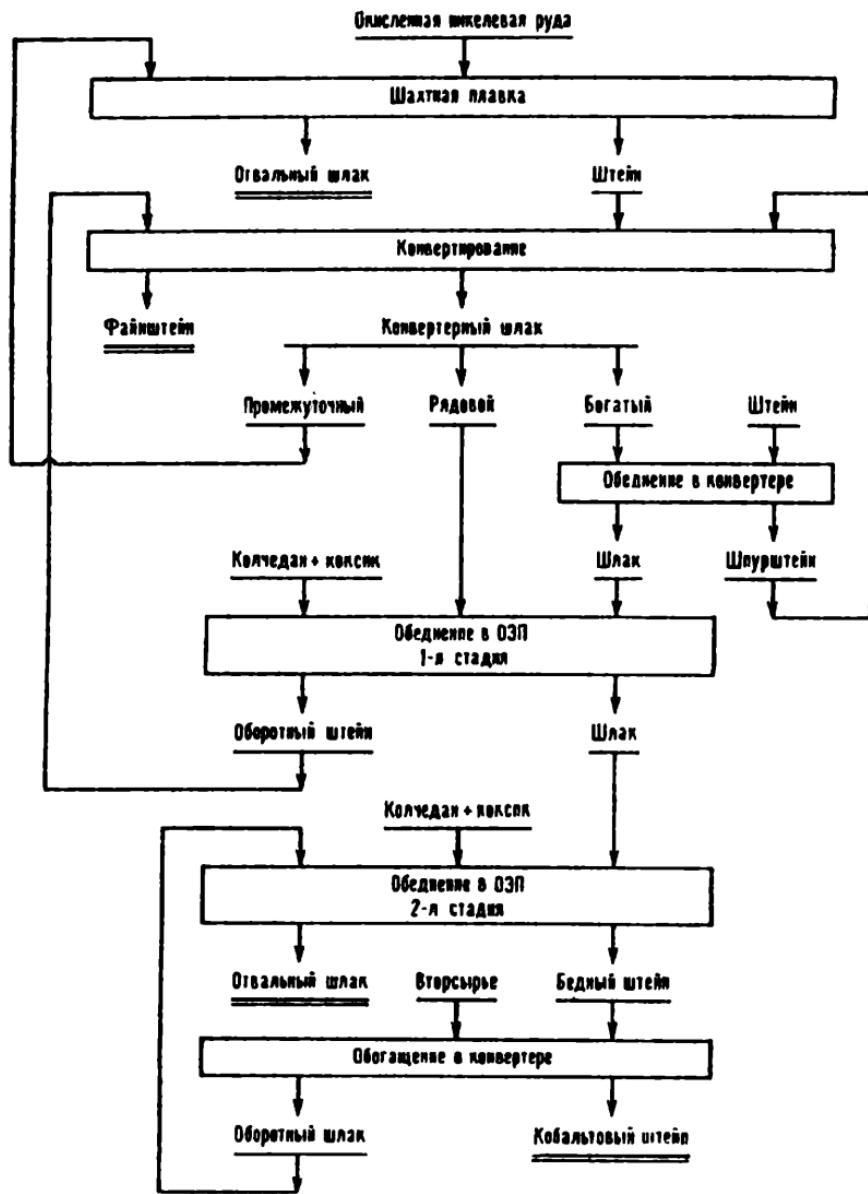


Рис. 11.6. Технологическая схема извлечения кобальта на "Уфалейникеле"

11.4. Содержание и распределение кобальта и никеля по продуктам плавки в плавильном цехе "Уфалейникеля" за 1989 г., %

Продукт	Co		Ni	
	β	ϵ	β	ϵ
Никелевый файнштейн	0,43	13,1	78,0	81,0
Кобальтовый штейн	1,43	34,0	5,2	4,2
Шлак отвальный:				
шахтных печей	0,021	29,6	0,18	8,3
ОЭП	0,081	10,4	0,05	0,2
конвертеров	0,187	2,6	0,24	0,1
Пыль	0,05	1,2	1,20	1,1
Потери и невязки	—	9,1	—	5,1
		100,0		100,0

В конечном итоге часть богатого шлака — "промежуточный" отправляется на рудную шахтную плавку. В результате извлечение кобальта из руды в конечный продукт — кобальтовый штейн составляет всего 34 % (табл. 11.4), а из штейна — менее 50 % [174]. Более подробная критика схемы и рекомендации по ее улучшению даны в гл. 6.

11.3. ИЗВЛЕЧЕНИЕ КОБАЛЬТА ИЗ ФЕРРОНИКЕЛЯ

Высокое извлечение кобальта из окисленных материалов при плавке на ферроникель по сравнению с плавкой на штейн подсказывает необходимость поиска путей эффективного использования ферроникеля, содержащего кобальт, или разработки способов разделения кобальта, никеля и железа, содержащихся в ферроникеле.

Расширение производства ферроникеля из окисленных никелевых руд, разработка процессов интенсивного восстановления конвертерных шлаков с получением металлического сплава, возможность получения сплава при сегрегационном обжиге, а также при переработке сложного кобальтсодержащего вторичного сырья делают поиск путей использования или извлечения кобальта из ферроникеля актуальной задачей.

Наиболее эффективным является применение кобальтсодержащего ферроникеля — ферроникелькобальта в качестве лигатуры при производстве различных сплавов. Главным условием использования такой

лигатуры является оценка в ней кобальта как такового с соответствующей оплатой по цене кобальта.

В определенной мере такие лигатуры уже используют, например, при производстве постоянных магнитов, прецизионных сплавов, особых марок жаропрочных сталей. Задача расширения областей применения лигатур должна быть поставлена перед материаловедами различных направлений.

Другим направлением переработки ферроникеля является растворение его с последующим выделением кобальта и других металлов в товарные продукты методами гидрометаллургии.

При этом перед пирометаллургами могут возникнуть требования обогащения ферроникеля за счет удаления части железа или повышения содержания кобальта до заданного уровня. Это может быть осуществлено путем окислительных продувок в конвертере, поскольку переход кобальта в конвертерный шлак будет значительно меньшим, чем при конвертировании штейна. Однако этот процесс трудно осуществим из-за сильного разогрева конвертера.

Обогащенный тем или иным способом ферроникель распыливают и выщелачивают растворами серной кислоты, хлорного железа или другими растворителями в автоклавах, ферроникель может быть отлит в аноды и растворен электролизом.

Д.И. Лисовский и Г.С. Викторович [317—319] предложили и испытали в укрупненно-лабораторном масштабе другой способ окисления ферроникеля. Расплавленный ферроникель распыляют или гранулируют до размера частиц менее 3 мм и подвергают окислительному обжигу в кипящем слое с помощью паров воды или CO_2 . При установленных ими условиях все железо ферроникеля превращается

в вюстит, а никель и кобальт остаются в металлической форме. Огарок выщелачивают в сернокислом растворе, как показано на принципиальной схеме на рис. 11.7.

Из раствора можно получить известными методами гидраты оксидов кобальта и никеля и выплавить из них металлические кобальт и никель; можно получить сульфатные и другие соли этих

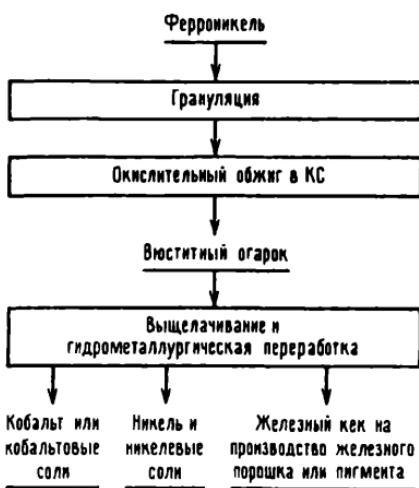


Рис. 11.7. Принципиальная схема извлечения кобальта и никеля из ферроникеля путем окислительного обжига и выщелачивания вюстита

металлов. Железный кек направляется на получение железных порошков и пигментов.

Пирометаллургическая часть схемы обеспечивает значительное повышение извлечения кобальта, а также и никеля, так как в головной операции при плавке руды извлечение кобальта в ферроникель составит 80–90 %, при плавке на штейн — всего 32–40 %, извлечение никеля возрастает с 75–80 до 90–93 %. Прямое извлечение кобальта в обогащенный ферроникель также выше, чем при получении файнштейна.

По такой схеме могут быть переработаны металлические сплавы, полученные из конвертерных шлаков, при плавке руды в печи с погруженным факелом или при сегрегационном обжиге с флотацией.

Выплавленный ферроникель может быть просульфидирован, как это делается на заводе в Дониамбо (Новая Кaledония), где ферроникель из электропечей переливают в конвертер и вдувают в него серу, получая металлизированный штейн, который продувают до файнштейна. Файнштейн во Франции на заводе "Сандувиль" в Гавре выщелачивают хлоридом железа в присутствии хлора и методами экстракции разделяют кобальт, никель и железо с выдачей хлорида кобальта [190, 314].

Ферроникель может быть просульфидирован при совместном конвертировании с никелевым штейном. Кратковременные промышленные испытания способа были проведены институтом "Гипроникель" на "Южуралникеле" [218, 219]. На основании результатов опытных плавок А.В. Петров и С.С. Тавастшерна [220] рассчитали, что при переработке штейна с содержанием 16 % Ni, 64 % Fe, 20 % S и ферроникеля с 25 % Ni возможно переработать 2,13 т ферроникеля на 1 т штейна или 3,3 т никеля ферроникеля на 1 т никеля штейна. Доля перерабатываемого ферроникеля определяется балансом серы, необходимой для получения файнштейна из всего поступившего в конвертер никеля.

Сульфидировать ферроникель экономически и экологически более приемлемо, чем получать штейн плавкой руды с сульфидизаторами, так как объем получаемого из руды ферроникеля в 10–20 раз меньше исходной руды.

Комбинирование переработки ферроникеля возможно также загрузкой его в электропечи обеднения на заводах Заполярья для повышения степени металлизации кобальтового штейна.

11.4. ИЗВЛЕЧЕНИЕ КОБАЛЬТА ИЗ МЕДНО-КОБАЛЬТОВЫХ РУД

Основным методом получения кобальта из медно-кобальтовых сульфидных руд Замбии и Заира является сульфатизирующий обжиг кобальтовых концентратов с выщелачиванием огарка и последующим гидрометаллургическим извлечением кобальта.



Рис. 11.8. Технологическая схема переработки медно-кобальтовых сульфидных концентратов и богатых кобальтовых окисленных руд

Применявшаяся на заводе "Панда" (Заир) электроплавка окисленных кобальтовых руд с получением белого и красного сплавов, описанная в гл. 3, была прекращена в связи с исчерпанием богатых руд.

На заводе "Рокана" (Замбия) при переработке медных сульфидных концентратов кобальт выводится со шлаком электроплавки, конвертерным и рафинировочными шлаками. Эти шлаки, а также кобальтовые окисленные руды и промпродукты электролиза меди и кобальта подвергали восстановительной электроплавке с добавкой кварца [282, 315, 316]. Конвертерные шлаки содержат 3—3,5 % Co, 3—4 % Cu, 25 % SiO₂. Согласно исследованиям выплавляемый сплав содержит 14—25 % Co, 14—25 % Cu, 50—70 % Fe, 1—3 % S, 0,2—0,5 % C. Выпускаемый из электропечи сплав при температуре 1500 °С гранулируют и затем растворяют в серной кис-

лоте. Из раствора в автоклавах при давлении воздуха или кислорода 1000—2000 кПа осаждают железо в виде гематита, содержащего 0,5 % Co и 0,5 % Cu. Затем экстракцией и электролизом извлекают медь и кристаллизацией выделяют сульфат кобальта. Сульфат отделяют, растворяют, очищают от примесей и электролизом получают металлический кобальт чистотой 99,64 % Co (рис. 11.8).

Извлечение кобальта и меди в сплав составляет 90 %, из сплава в конечную продукцию 92—95 %.

Опыт плавки богатых конвертерных шлаков медно-кобальтового конвертирования и гидрометаллургической переработки высокожелезистого сплава представляет интерес для совершенствования техноло-

гии переработки более бедных конвертерных шлаков никелевого и медно-никелевого производств.

Технологические схемы извлечения кобальта из пиритных концентратов и огарков в пиromеталлургической части сводятся к сульфатизирующему сульфато-хлорирующему и хлорирующему обжигу, описанным ранее. В качестве примера сошлемся на практику завода "Чамбиши" (Замбия), описанную в [316].

11.5. ИЗВЛЕЧЕНИЕ КОБАЛЬТА ИЗ МЫШЬЯКСОДЕРЖАЩИХ РУД

Принципиальные схемы переработки мышьяксодержащего сырья заключались в чередующихся обжигах для удаления мышьяка и серы и сократительных плавок. Обогащенную шпейзу перед гидрометаллургическим переделом подвергали одному из видов обжига для перевода кобальта в водорастворимую форму.

На рис. 11.9 приведена пиromеталлургическая часть схемы переработки дашкесанских концентратов, применявшаяся ранее на Уфалейском никелевом заводе. Сульфатохлорирующий обжиг вели с добавкой сильвинита.

Извлечение кобальта в раствор из концентрата с 5 % Со достигало 80 % за один цикл обжига и выщелачивания. При переплавке хвостов от выщелачивания на штейн и повторном цикле обжига и выщелачивания дополнительно извлекали в раствор 10 % кобальта.

Развитие технологии переработки мышьяксодержащих кобальтовых руд пошло по линии прямых гидрометаллургических способов и отказа от экологически вредных пиromеталлургических предварительных операций.

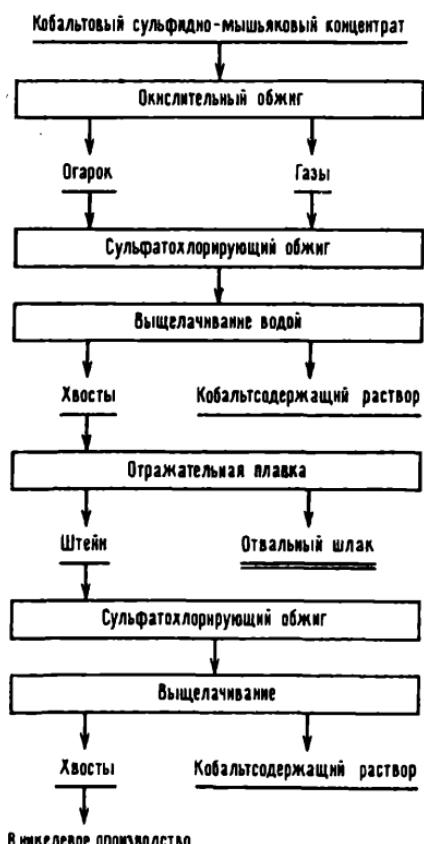


Рис. 11.9. Технологическая схема переработки кобальтового сульфидно-мышьякового концентрата на Уфалейском никелевом заводе

Из приведенных технологических схем видно, что извлечение кобальта из руд и концентратов до готового металла или чистых соединений состоит из ряда операций, из которых головные операции, имеющие целью отделить пустую породу и, по возможности железо, осуществляются пирометаллургическими способами, а полученные полупродукты доводятся до конечной продукции гидрометаллургическими методами, которые описаны во 2-м томе.

В пирометаллургии кобальта можно выделить два основных направления. Один — плавка на металлический сплав, штейн или шпейзу с получением отвального шлака. Это направление отличается высокой производительностью плавильных печей, относительной простотой и дешевизной отделения главной массы железа и всей пустой породы, нетребовательностью к качеству исходного сырья.

Недостатком этого направления являются относительно большие потери кобальта со шлаками. Имеется возможность повышения извлечения за счет многоступенчатого противоточного обеднения шлаков или применения гидрометаллургических методов на возможно более ранней стадии отделения кобальта и никеля от железа.

Другое направление — обжиг с последующим выщелачиванием огарка. Это направление обеспечивает более высокое извлечение кобальта при хорошей селективности отделения от железа, но очень зависит от состава сырья, вносит трудности с разделением кобальта, никеля и меди, для него необходимы большие объемы аппаратуры. Повышение эффективности этого метода лежит в совершенствовании способов выщелачивания за счет применения автоклавов и разделения металлов путем сорбции и экстракции. Дополнительный интерес представляет использование железных кеков для производства пигментов и другой продукции.

К этому направлению пирометаллургии примыкают сегрегационный обжиг и хлоридовозгонка. Применение методов хлорной металлургии к извлечению тяжелых цветных металлов является весьма перспективным, но для никеля и кобальта не вышло из стадии исследовательских работ.

Список литературы

1. Хансен М., Аандерко Х. Структуры двойных сплавов. В 2 т. М.: Металлургиздат, 1962. Т. 1. 607 с.; Т.2 1488 с.
2. Перельман Ф.М., Зворыкин А.Я., Гудима Н.В. Кобальт. М.-Л.: Изд. АН СССР, 1949. С. 40—41.
3. Попель С.И., Сотников А.И., Бороненков В.Н. Теория металлургических процессов. М.: Металлургия, 1986. С. 123—149.
4. Гасик М.И., Лякишев Н.П., Емлин Б.И. Теория и технология производства ферросплавов. М.: Металлургия, 1988. 784 с.
5. Диаграммы состояния металлических систем. Вып. I—XXXIX. М.: ВИНТИ, 1959—1992.
6. Радцы Р. Физическая химия пирометаллургии меди. М.: Иностр. литер., 1955. 168 с.
7. Есин О.А., Гельд П.В. Физическая химия пирометаллургических процессов. Ч. II. М.: Металлургиздат, 1954, 606 с.
8. Двойные и многокомпонентные системы на основе меди / М.Е. Дриц, Н.Р. Бочвар, И.С. Гузей и др. М.: Наука, 1979. 248 с.
9. Электроплавка в цветной металлургии / Под ред. Г. Егера. М.: Металлургиздат, 1958. С. 78—81.
10. Поваренных А.С. Записки украинского отделения Всесоюзного минералогического общества. Киев: АН УССР, 1962. С. 3—27.
11. Молева Н.Г., Кусакин П.С., Ветренко Е.А., Диев Н.П. // ЖНХ. № 4. Т. 3. 1958. С. 904—910.
12. Curlook W., Pidgeon L.M. The Canadian Min. J. Met. Bulletin. № 493. 1953. Р. 297—301.
13. Соколова М.А. // ЖНХ. Т. 1. 1956. С. 1440—1454.
14. Ванюков В.А., Ванюков А.В., Таращук Н.Т. // Цветные металлы. 1955. № 4. С. 23—27.
15. Зайцев В.Я., Дабаев А.И., Сорокин М.А., Зайонц Я.Я. // Цветные металлы. 1991. № 3. С. 13—15.
16. Анишева Н.А., Кусакин П.С.// ЖНХ. № 4. Т. 3. 1958. С. 915—921.
17. Gueriller W., Schack Metall und Erz // Н. 20. 1923. Р. 367—371.
18. Люмикс С.Е., Мимухин Б.М., Чермак Л.Л. // Цветные металлы. 1959. № 3. С. 29—32.
19. Липин Б.В. // Цветные металлы. 1960. № 1. С. 39—43.
20. Зайцев М.В., Дамская Г.И. Физико-химические основы процесса Орфорда. ОИТИ. 1938. 64 с.
21. Получение никеля, меди, кобальта и платиноидов из сульфидных медно-никелевых руд Советского Союза. М.: Металлургиздат, 1943. 365 с.

22. Кочнев М.И. // ДАН СССР. 1950. Т. 73. № 6. С. 1197.
23. Guertler W., Savelberg W. Metall und Erz. 1932. № 5.
24. Самсонов Г.В., Верейкина Л.Л. Фосфиды. Киев: Изд-во АН УССР, 1961. 128 с.
25. Шелудяков Л.Н. Состав, структура и вязкость гомогенных силикатных и алюмосиликатных расплавов. Алма-Ата: Наука, 1980. 155 с.
26. О.А. Есин. О строении расплавленных силикатов // Успехи химии. Т. 26. № 12 (1957). С. 1374–1387.
27. Есин О.А., Гельд П.В. Физическая химия пирометаллургических процессов. М.: Металлургия, 1966. 703 с.
28. Есин О.А. // Известия АН СССР. Металлы. 1973. № 6. С. 25–31.
29. Шварцман Л.А., Томилин И.А. В кн.: Металлургические шлаки и применение их в строительстве. М.: Госстройиздат, 1962. С. 63–80.
30. Малкин В.И., Томилин И.А., Шварцман Л.А. // Ж. Всесоюзного химического общества им. Д.И. Менделеева. 1971. Т. 16. № 5. С. 561–565.
31. Elliot I.F. Second Intern. Symp. Metallurgy a. Fluxes. Met. Soc. AIME, 1984. Р. 45–61.
32. Новиков В.К. // Расплавы. 1987. Т. 1. № 6. С. 21–33.
33. Новиков В.К. Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов // Научные сообщения VII Всесоюзной конференции. Челябинск: ЧПИ, 1990. Т. III. Ч. 1. С. 4–12.
34. Шурыгин П.М., Есин О.А. // ДАН СССР. 1954. Т. 95. № 5. С. 1043–1045.
35. Белянкин Д.С., Лапин В.В., Торопов Н.А. Физико-химические системы силикатной технологии. М.: Промстройиздат, 1954. 372 с.
36. Атлас шлаков: Справочное изд. М.: Металлургия, 1985. 208 с.
37. Шелудяков Л.И., Косьянов Э.А., Марконренков Ю.А. Комплексная переработка силикатных отходов. Алма-Ата: Наука, 1985. 172 с.
38. Панфилов М.И., Школьник Я.Ш., Орининский Н.В., Коломиец В.А., Сорокин Ю.В., Грабеклис А.А. Переработка шлаков и безотходная технология в металлургии. М.: Металлургия, 1987. 238 с.
39. Лакерник М.М. Электротермия в металлургии меди, свинца и цинка. М.: Металлургия, 1971. 296 с.
40. Мысливец Т. // В кн.: Физикохимические основы производства стали. М.: Наука, 1971. С. 532–540.
41. Брюквин В.А., Звиададзе Г.Н. Сульфидные расплавы тяжелых металлов. М.: Наука, 1982. 138 с.
42. Ольшанский Я.И. // Труды Института геологических наук. М.: АН СССР, 1950. Вып. 121. С. 39–63.
43. Герасимов Я.И. // Сталь. 1947. № 1. С. 7–10.
44. Герасимов Я.И. // Сталь. 1947. № 5. С. 389–395.
45. Грань Н.И., Цейдлер А.А. // Цветные металлы. 1957. № 4. С. 44–49.
46. Резник И.Д. Совершенствование шахтной плавки окисленных никелевых руд. М.: Металлургия, 1983. 190 с.
47. Морачевская В.С., Вернер Б.Ф., Вайсбурд С.Е., Хейфец В.И. // Труды института "Гипроникель". 1960. Вып. 7. С. 16–46.
48. Цемехман Л.Ш., Вайсбурд С.Е., Вернер Б.Ф. // Труды института "Гипроникель". 1970. № 46. С. 88–102.

49. Майзель Е.И., Вайсбурд С.Е., Новикова Н.И. // Труды института "Гипроникель". 1996. № 29. С. 14—23.
50. Вайсбурд С.Е., Новикова Н.И., Майзель Е.И. // Труды института "Гипроникель". 1970. № 46. С. 32—38.
51. Багрова Т.А., Васкевич А.Д., Зайцев В.Я., Кукоев В.А. // Цветные металлы. 1985. № 2. С. 7—10.
52. Новиков В.К. // Тезисы научных сообщений VI Всесоюзной конференции по строению и свойствам металлических и шлаковых расплавов. Ч.3. Свердловск, 1986. С. 3—16.
53. Цемехман Л.Ш., Вайсбурд С.Е. // Бюллетень Цветметинформации. 1965. № 3. С. 25—28.
54. Грань Н.И. Металлургия цветных металлов // Сб. трудов Гинцветмета. 1959. № 15. С. 91—110.
55. Grimsey E.I., Biswas A.K. Inst. of Mining a. Met. Trans. C. 1976. Vol 85. Dec. P. 200—207. Пер. ВЦП 79/49550.
56. Wang S.S., Santander N.H., Toguri I.M. Metal Trans. 1974. Vol. 50. № 1. P. 261—265. Пер. ВЦП. 77/17501.
57. Резник И.Д., Круглякова М.С. // Металлургия цветных металлов: Сб. трудов Гинцветмета. № 15. М.: Металлургиздат, 1959. С. 138—163.
58. Ванюков А.В., Зайцев В.Я. Шлаки и штейны цветной металлургии. М.: Металлургия, 1969. 408. с.
59. Анджапаридзе А.С., Резник И.Д. // Цветные металлы. 1986. № 8. С. 20—24.
60. Чермак Л.Л. // Сб. работ по металлургии никеля и кобальта. Южуралникель. Вып. 1. 1957. С. 140—167.
61. Бровкин В.Г. // Гипроникель. Сб. технической информации. 1957. № 2. С. 3—12.
62. Шмонин Ю.Б. // Цветные металлы. 1976. № 11. С. 12—15.
63. Резник И.Д. Обогащение, металлургия цветных металлов и методы анализа // Сб. трудов Гинцветмета. 1955. № 10. С. 230—242.
64. Зверев Л.В. // Бюллетень ЦИИН МЦМ СССР. 1957. № 6. С. 15—16.
65. Волчков Н.А. // Цветные металлы. 1959. № 4. С. 42—49.
66. Резник И.Д., Гудима Н.В. Кобальт // В кн. "Основы металлургии". Т. IV. М.: Металлургия, 1967. С. 169—238.
67. Резник И.Д. // Гипроникель. Сб. технической информации. Декабрь 1948. С. 35—43.
68. Резник И.Д. // Сборник материалов по металлургии кобальта. М.: ЦИИНцвмет, 1962. С. 14—27.
69. Гуревич Е.Я., Анджапаридзе А.С., Резник М.Д. Совершенствование техники и технологии металлургической переработки полиметаллического сырья // Сб. трудов Гинцветмета. М., 1982. С. 50—55.
70. Резник И.Д., Четвертков М.С., Одинцов В.А., Анджапаридзе А.С. // Цветные металлы. 1972. № 10. С. 10—13.
71. Резник И.Д., Харлакова Т.А., Кириллова Н.Г. // Журнал физической химии. 1972. Т. 46. № 6. С. 1562—1564.
72. Дитятовский Л.И., Васкевич А.Д., Ванюков А.В., Миклин Н.А., Агафонов Г.С. // Изв. вузов. ЦМ. 1983. № 5. С. 16—20.
73. Ольшанский Я.И. // Труды института геологических наук АН СССР. Вып. 121. 1950. С. 12—38.
74. Ольшанский Я.И. Труды института геологических наук АН СССР. Вып. 137. № 40. 1951. С. 33—59.

75. Люмкис С.Е., Чернов А.И. // Изв. вузов. ЦМ. 1964. № 2. С. 49–55.
76. Миклин Н.А., Васкевич А.Д., Ванюков А.В. // Комплексное использование минерального сырья. Алма-Ата. 1987. № 9. С. 53–57.
77. Люмкис С.Е. // Цветные металлы. 1991. № 3. С. 15–17.
78. Ванюков В.А. К вопросу о сродстве элементов при высоких температурах в связи с периодической системой Д.И. Менделеева // Известия Варшавского политехнического института. Вып. 1915 (1916), 112 с.
79. Багрова Т.А., Каплан В.А., Тарасов А.В., Мейерович Е.В., Кукоев В.А. // Цветные металлы. 1985. № 11. С. 14–17.
80. Гуревич Е.Я., Резник И.Д., Леонтьев В.Г., Жеглов Н.В. // Изв. вузов. ЦМ. 1988. № 3. С. 49–54.
81. Хейфец В.Л., Вайсбурд С.Е., Шейнин А.Б. и др. // Гипроникель. Труды. Л., 1958. Вып. 3. С. 172–186.
82. Смирнов В.И., Худяков И.Ф., Тихонов А.И. Извлечение кобальта из конвертерных шлаков. Свердловск: Металлургиздат, 1963. 152 с.
83. Мечев В.В., Ладыго А.С. // Изв. вузов. 1969. ЦМ № 4. С. 29–33.
84. Рябко А.Г., Старых В.Б., Цемехман Л.Ш., Распонин В.Г., Копаев Н.Г. Совершенствование технологии и улучшение качества продукции в никелькобальтовом производстве // Гипроникель. Сб. трудов. Л., 1981. С. 34–38.
85. Курцева Н.Н. // Труды ИГЕМ АН СССР. М., 1956. Вып. 6. С. 99–171.
86. Кукоев В.А., Резник И.Д., Козлова Е.В. // Цветные металлы. 1975. № 10. С. 13–16.
87. Кукоев В.А., Резник И.Д., Бершак В.И. и др. // Тезисы научных сообщений III Всесоюзной конференции по строению и свойствам расплавов. Ч. 3. Св. УФАН СССР. 1978. С. 211–213.
88. Кукоев В.А., Резник И.Д., Воронина З.Н. // Гинцветмет. Пирометаллургия тяжелых цветных металлов. Научные труды. № 42. М.: Металлургия, 1977. С. 68–79.
89. Григорьева В.М., Петрова Г.Д. Пирометаллургические процессы в технологии никеля и кобальта // Гипроникель. Научные труды. 1977. № 67. С. 59–70.
90. Старых В.Б., Рудашевский Н.С. // Цветные металлы. 1978. № 8. С. 7–10.
91. Старых В.Б., Цемехман Л.Ш., Русаков М.Р., Рудашевский Н.С. Пирометаллургические процессы в технологии никеля и кобальта // Гипроникель. Сб. трудов. Вып. 72. Л., 1978. С. 16–21.
92. Старых В.Б., Русаков М.Р. // Цветная металлургия. Бюл. ЦНИИЭИЦМ. 1979. № 2. С. 18–21.
93. Старых В.Б., Русаков М.Р., Носырев П.Ф. и др. // Цветные металлы. 1983. № 3. С. 16–18.
94. Русаков М.Р., Старых В.Б. Новые направления в пирометаллургии никеля // Гипроникель. Сб. трудов. Л., 1980. С. 32–40.
95. Мечев В.В. // Цветные металлы. 1970. № 12. С. 17–18.
96. Мечев В.В. Конвертирование никельсодержащих медных штейнов. М.: Металлургия, 1973. 183 с.
97. Соболева Т.Р., Наумова М.С., Мечев В.В. // Цветные металлы. 1975. № 3. С. 34–36.
98. Пиотровский В.К., Серебряный Я.Л., Пичкур В.М., Петрова Г.Д. // Цветные металлы. 1981. № 2. С. 24–26.
99. Рябко А.Г., Альтерман Л.С., Старых В.Б., Цемехман Л.Ш., Погребенко Д.М. // Цветные металлы. 1983. № 3. С. 18–20.
100. Кукоев В.А., Гусельникова Н.Ю., Шабалина Р.И., Пимонова Т.С., Воронина З.Н. // Цветная металлургия. Бюллетень ЦНИИЭИЦМ. 1987. № 7. С. 23–26.

101. Кочергинский Д.М., Сойфер Л.М., Мечев В.В. // Известия АН СССР. Металлы. 1989. № 5. С. 24—27.
102. Минцис В.П., Рябко А.Г., Цемехман Л.Ш. и др. // Известия АН СССР. Металлы. 1988. № 1. С. 28—32.
103. Лундин Л.М., Минцис В.П., Рябко А.Г., Цемехман Л.Ш. // КИМС, Алма-Ата. 1990. № 6. С. 41—44.
104. Лундин Л.М., Яровая Т.П., Цемехман Л.Ш. и др. // Цветные металлы. 1988. № 10. С. 45—47.
105. Блохина Л.И., Брюквин В.А., Шехтер Л.М. и др. // Цветные металлы. 1989. № 6. С. 39—41.
106. Минцис В.П., Цемехман Л.Ш. // Труды института "Гипроникеля". 1975. № 62. С. 27—35.
107. Окунев А.И., Галимов М.Д. Окисление железа и серы в оксидно-сульфидных системах. М.: Наука, 1983. 128 с.
108. Окунев А.И., Галимов М.Д., Галкова Л.Н. // В кн.: Исследование восстановительных процессов в оксидно-сульфидных и металлических системах. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1980. С. 3—35.
109. Гречко А.В., Мечев В.В., Макарова С.Н., Мызенков Ф.А. Новое в технологии и аппаратуре конвертирования штейнов. Бр. ЦНИИЭИЦМ, 1987. С. 44.
110. Сапников Ю.И., Панченко А.М., Ярыгин В.И. // Цветные металлы. 1989. № 9. С. 13—18.
111. Селиванов Е.Н., Чумарев В.М., Корепанова Е.С. // В кн.: Комплексное использование сырья цветной металлургии. УНЦ АН СССР. Свердловск. 1980. С. 85—88.
112. Дитятовский Л.И., Васкевич А.Д., Ванюков А.В., Миклин Н.А., Агафонова Г.С. // Изв. вузов. ЦМ. 1983. № 5. С. 16—20.
113. Миклин Н.А., Васкевич А.Д., Ванюков А.В., Андрейчук А.М. // Изв. вузов. ЦМ. 1985. № 3. С. 23—27.
114. Ванюков А.В., Махов И.Э., Сорокин М.Я. Пути снижения потерь цветных металлов со шлаками плавильных агрегатов. М.: ЦНИИЭИЦМ, 1987. 56 с.
115. Леонтьев В.Г., Брюквин В.А., Блохина Л.И., Жеглов Н.В., Гуревич Е.Я. // Сб. трудов Гинцветмета. Автогенные процессы в производстве тяжелых цветных металлов. М., 1987. С. 39—45.
116. Окунев А.И., Костенецкий В.П., Танутров И.Н. // В кн.: Исследование и разработка технологии извлечения цветных металлов из металлургических шлаков. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1977. С. 3—62.
117. Ольшанский Я.И. // Изв. АН СССР. Сер. геологическая. 1951, № 6. С. 128—152.
118. Попов Х., Грозданов И., Бакарджиев П.Ж. София: Металлургия. 1981. Т. 36. № 8. С. 10—13. Пер. ВЦП № Д-18303.
119. Резник И.Д., Селиванов Е.Н., Окунев А.И., Гуревич Е.Я., Харлакова Т.А., Сасовских Ю.А. // Цветные металлы. 1991. № 7. С. 6—8.
120. Рябко А.Г., Вайсбурд С.Е., Абрамов Н.П. и др. // Цветные металлы. 1989. № 1. С. 28—32.
121. Селиванов Е.Н., Окунев А.И., Галимов М.Д., Шин С.Н. // Известия АН СССР. Металлы. 1986. № 3. С. 50—54.
122. Вайсбурд С.Е., Рябко А.Г., Фишер Ю.В., Таберко А.В., Зедина И.Н., Маршак М.М. // Расплавы. 1987. Вып. 1. С. 38—47.
123. Мечев В.В. // Цветная металлургия. Бюл. ЦНИИЭИЦМ. 1988. № 8. С. 22—24.

124. Резник И.Д., Шустецкий В.Д., Карасев Ю.А. // Цветные металлы. 1985. № 12. С. 10—18.
125. Петрова З.Н., Грань Н.И. Гипроникель. 1966. Труды № 26. С. 96—98.
126. Кондаков В.В., Рыжонков Д.И. // Изв. вузов. Черная металлургия. 1963. № 1. С. 17—21.
127. Borggianni C. Ironmaking a. Steelmaking. Vol. 5. 1978. № 2. P. 61—66.
128. Sato A., Aragane G., Hirose F., Nakagawa J. of Iron a. Steel Inst. of Yap. Vol. 69. 1983. № 3. P. 384—391.
129. Григорьян Г.Б., Цейдлер А.А. // Изв. вузов. ЦМ. 1964. № 2. С. 65—75.
130. Монтильо И.А., Алимбаев Г.И. // Цветные металлы. 1970. № 6. С. 8—11.
131. Мечев В.В. // Цветная металлургия. Бюл. ЦНИИЭИЦМ. 1988. № 8. С. 22—24.
132. Шмелев Г.М., Мечев В.В., Солдатов Э.Н., Ермоленко К.В., Винниковский С.Н., Козловский В.А., Чалов В.И. // Цветные металлы. 1971. № 9. С. 43—46.
133. Берман В.С., Шмелев Г.М., Распопин В.Г., Мосиондз К.И., Грань Н.И. // Цветные металлы. 1981. № 10. С. 49—52.
134. Миклин Н.А., Васкевич А.Д., Володченко С.Н., Цесарский В.С., Ванюков А.В. // Цветные металлы. 1987. № 4. С. 21—23.
135. Пыжов В.С., Бессер А.Д., Лайкин В.К., Квятковский А.Н., Ли И.И. // Цветные металлы. 1987. № 8. С. 12—13.
136. Заборцев С.Н., Пыжов В.С., Манцевич Н.М. // Цветная металлургия. 1989. Бюл. ЦНИИЭИЦМ. 1989. № 7. С. 44—47.
137. Усевич М.И., Ежов Е.И., Кондратьев А.В., Алгунова Е.А., Войханская Н.Л. Разработка и внедрение ресурсосберегающих технологических процессов в никель-cobальтовом производстве // Сб. трудов Гипроникеля. Л., 1988. С. 23—35.
138. Викторович Г.С., Диаш С., Тимберг Л. Canadian Met. Quarterly. Vol. 24. 1985. № 4. С. 363—368. Пер. Гинцветмета. Регистр. № 14331/7.
139. Парецкий В.М., Шабалина Р.И., Чахотин В.С., Кукоев В.А. и др. Исследование процесса кислородно-факельной плавки никелевого штейна ... на опытной установке РОЭМЗа. Отчет Гинцветмета. 1987.
140. Панфилов П.Ф., Шумаков В.В., Ферт М.Ф., Ковалев С.И., Егизеков М.Г. // Цветная металлургия. Бюл. ЦНИИЭИЦМ. 1973. № 11. С. 15—17.
141. Кожахметов С.М., Шуровский В.Г., Новожилов А.Б., Вихарев И.Г., Юсупова А.И. // Цветные металлы. 1981. № 9. С. 21—23.
142. Мечев В.В., Бурылев Б.П., Васильев М.Г., Шкуридин И.С. // Известия АН СССР. Металлы, 1976. № 6. С. 57—60.
143. Резник И.Д., Харлакова Т.А., Гуревич Е.Я. // Цветные металлы. 1992. № 12. С. 12—15.
144. Онищин Б.П., Вернер Б.Ф., Вычевров В.Г. Электроплавка окисленных никелевых руд на ферроникель. М.: ЦНИИЭИЦМ, 1966. 120 с.
145. Диомидовский Д.А., Онищин Б.П., Липев В.Д. Металлургия ферроникеля. М.: Металлургия, 1983. 184 с.
146. Производство никеля. М.: ЦНИИЭИЦМ. 1969. 350 с. Пер. J.R. Boldt. "The winning of nickel". Toronto. 1967.
147. De Vernon. Metallurgia Extractiva de los Minerales oxidados de níquel La Habana. 1972. P. 209—218.
148. Металлургия кобальта. Л.: Главникелькобальт. 1952. 382 с.
149. Опыт работы комбината "Североникель". М.: ЦИНЦМ, 1958. 176 с.

150. Joung R.S. Cobalt. New York, 1948. Reinhold Publ. Corp. 182 p.
151. Технический прогресс на Норильском ГМК им. А.П. Завенягина. М.: ЦНИИЭИЦМ. 1965. 358 с.
152. Грань Н.И., Онишин Б.П., Майзель Е.И. Электроплавка окисленных никелевых руд. М.: Металлургия, 1971. 248 с.
153. Худяков И.Ф., Тихонов А.И., Деев В.И., Набойченко С.С. Металлургия меди, никеля и кобальта. Т. 2. М.: Металлургия, 1977. 264 с.
154. Смирнов В.И., Цейдлер А.А., Худяков И.Ф., Тихонов А.И. // Металлургия меди, никеля, кобальта. Ч II. Металлургия никеля и кобальта. М.: Металлургия, 1966. 406 с.
155. Резник И.Д., Пименов Л.И., Богатенков Г.П., Анджапаридзе А.С., Гуревич Е.Я. // Цветные металлы. 1980. № 5. С. 24—28.
156. Серебряный Л.Л. Электроплавка медно-никелевых руд и концентратов. М.: Металлургия. 1965. 278 с.
157. Резник И.Д., Худяков В.М., Кондырев Е.С., Четвертков М.С., Харлакова Т.А., Козлов М.Ю. // Цветные металлы. 1991. № 7. С. 10—13.
158. Борбат В.Ф., Волков В.И. Практика извлечения кобальта при переработке сульфидных медно-никелевых руд. М.: ЦНИИЭИЦМ, 1983. 40 с.
159. Ермаков Г.П., Цемехман Л.Ш., Худяков В.М., Лукашев Л.П., Давыдов В.П., Дворкин Б.А. // Цветные металлы. 1986. № 5. С. 14—16.
160. Ермаков Г.П., Цемехман Л.Ш., Лукашев Л.П., Худяков В.М., Онишин Б.П., Коврижных Е.Е. // Цветные металлы. 1987. № 11. С. 57—60.
161. Автогенные процессы в цветной металлургии / В.В. Мечев, В.П. Быстров, А.В. Тарапов, А.В. Гречко, Э.Н. Мазурчук. М.: Металлургия, 1991. 413 с.
162. Цемехман Л.Ш., Лукашев Л.П., Четвертков М.С., Дворкин Б.А. // Цветные металлы. 1989. № 2. С. 19—21.
163. Цемехман Л.Ш., Рябко Л.Г., Лукашев Л.И. // Цветные металлы. 1984. № 8. С. 19—21.
164. Синев Л.А., Борбат В.Ф., Козюра А.И. Взвешенная плавка сульфидных руд и концентратов. М.: Металлургия, 1979. 192 с.
165. Мечев В.В., Парецкий В.М., Тарапов А.В., Клушин С.Д., Белых В.Л., Чахотин В.С. // Цветные металлы. 1988. № 9. С. 37—39.
166. Русаков М.Р. // Цветные металлы. 1985. № 3. С. 40—42.
167. Ушаков К.И., Фельман Р.И., Садыков В.И. Шахтная плавка сульфидного сырья и пути ее усовершенствования. М.: Металлургия, 1981. 152 с.
168. Цейдлер А.А. Металлургия меди и никеля. М.: Металлургия. 1958. 391 с.
169. Мечев В.В. // Цветная металлургия. Бюл. ЦНИИЭИЦМ. 1989. № 4. С. 1—7.
170. Травничек М.Н., Ванюков А.В., Цесарский В.С., Гулевич Б.Г., Альтерман Л.С., Володченко С.Н. // Цветные металлы. 1987. № 11. С. 74—75.
171. Рабичева Л.М., Каплан В.А., Багрова Т.А., Белых В.Л., Чахотин В.С. // Цветные металлы. 1980. № 8. С. 16—18.
172. Тарапов А.В., Каплан В.А., Кукоев В.А., Гусельникова Н.Ю., Мейерович Е.В. // Цветные металлы. 1987. № 12. С. 26—28.
173. Резник И.Д., Хохлов О.И., Пименов Л.И., Харлакова Т.А., Фельман Р.И., Цветков В.М. // Цветные металлы. 1990. № 11. С. 32—35.
174. Резник И.Д., Хохлов О.И., Гуревич Е.Я., Пименов Л.И., Новиков Л.Г., Анджапаридзе А.С. // Цветные металлы. 1991. № 5. С. 20—26.
175. Зайцев В.Я., Ванюков А.В., Дабаев А.И., Зайонц Л.Я. // Цветные металлы. 1987. № 4. С. 24—26.
176. Костелов В.В., Вернер Б.Ф., Иванченко Л.П. // Цветные металлы. 1960. № 6. С. 3—9.
177. Бровкин В.Г., Захаров М.И. // Труды института "Гипроникель". 1958. Вып. 3. С. 158—167.

178. Бровкин В.Г., Биченко А.Д. Бюл. ЦИИНЦМ. 1960. № 23. С. 41—45.
179. Технический прогресс на комбинате "Североникель" им. В.И. Ленина. М.: ЦИИНЦМ, 1964. 186 с.
180. Сборник научных трудов Гинцветмета. М., 1985. 172 с.
181. Резник И.Д., Сметанин В.Н., Линев В.Д. // Цветные металлы. 1984. № 4. С. 1—8.
182. Опыт работы комбината "Североникель" по мобилизации внутренних резервов. М.: ЦИИНЦМ, 1961. С. 62—70.
183. Захаров М.И. // Цветные металлы. 1988. № 5. С. 33—35.
184. Новиков Г.З., Маркман Д.Л., Цемехман Л.Ш. и др. Бюл. ЦНИИЭИЦМ. 1989. № 4. С. 19—31.
185. Резник И.Д., Люмкис С.Е., Тумасов В.Ф. и др. Цветные металлы. 1963. № 3. С. 21—26.
186. Резник И.Д., Люмкис Е.Е., Тумасов В.Ф. и др. // Цветные металлы. № 9. 1963. С. 22—28.
187. Резник И.Д., Люмкис С.Е., Ковалев Д.Я. и др. Металлургия цветных металлов и методы анализа // Научные труды Гинцветмета. М.: Металлургия, 1965. № 23. С. 151—163.
188. Резник И.Д., Чермак Л.Л., Тумасов В.Ф. // Цветная металлургия. Бюл. 1964. НТИ № 21. С. 23—25.
189. Ежов Е.И., Мурашов В.Д., Филатов А.В., Худяков В.М. Состояние производства никеля и кобальта на ведущих металлургических предприятиях Канады. ЦНИИЭИЦМ, М.: 1989. 122 с.
190. Состояние перспективы развития и технико-экономические показатели работы зарубежных никель-кобальтовых заводов / М.М. Вейзагер, И.П. Вербловская, Т.Н. Мешкова, Э.Л. Королев, Е.М. Сандлер. ЦНИИЭИЦМ, Гипроникель. М.: 1988. 72 с.
191. Пименов Л.И., Зязев А.Д. // Цветные металлы. 1965. № 1. С. 34—36.
192. Грапп Н.И. // Цветные металлы. 1982. № 3. С. 17—21.
193. Шабалина Р.И., Лакерник М.М., Егорова Т.С // Цветные металлы. 1980. № 1. С. 35—38.
194. Шунгиты — новое углеродистое сырье: Сб. / Под ред. В.А. Соколова, Ю.К. Калинина, Е.Ф. Дюккнева. Петрозаводск: Карелия, 1984. 182 с.
195. Русаков М.Р., Востриков Г.В., Пиотровский В.К. // Автогенные и автоклавные процессы в медно-никелевом производстве: Сб. трудов института "Гипроникель". 1987. С. 25—34.
196. Jones R.I. Cobalt in Canada. Ottawa, 1954. 92 р.
197. Смирнов В.И., Худяков И.Ф., Деев В.И. Извлечение кобальта из медных и никелевых руд и концентратов. М.: Металлургия, 1970. 256 с.
198. Волчков Н.А. // Цветная металлургия. Бюл. ЦИИНЦМ № 2. 1959. С. 25—31.
199. Вернер Т.Ф. // Гипроникель. Сб. технической информации. 1950. Декабрь. С. 3—9.
200. Вернер Т.Ф. // Гипроникель. Сб. технической информации. 1951. апрель—май. С. 25—31.
201. Зязев А.Д. // Цветная металлургия. Бюл. ЦИИНЦМ. № 5. 1960. С. 41.
202. Мушкатин Л.М., Цемехман Л.Ш., Ванюков А.В., Зайцев В.Я., Широкова З.Ф. и др. // Труды ин-та "Гипроникель". Вып. 62. Л., 1975. С. 5—10.
203. Востриков Г.В., Зорий З.В., Анпилогов В.Н. // Цветные металлы. 1992. № 10. С. 7—11.

204. Получение никеля из сульфидных медно-никелевых руд Советского Союза. Союзникельовопросект и Ленинградский горный институт, 1938. 204 с.
205. Данилович М.В., Вернер Б.Ф. // Гипроникель. Сб. технической информации. Л.: 1950. Январь.
206. Материалы научно-технической конференции по вопросу повышения извлечения кобальта. Норильский ГМК. 1960. С. 106.
207. Грань Н.И. // Цветные металлы. 1958. № 7. С. 40—44.
208. Булах С.А., Лобик Л.А. // Гипроникель. Сб. технической информации. Л., 1959. № 1. С. 42—46.
209. Труды института "Гипроникель". Л., 1962. Вып. 13. "Окисленные никелевые руды", 136 с.
210. Кормилицын С.П., Цемехман Л.Ш., Афанасьев С.Г. Рафинирование и обогащение ферроникеля. М.: Металлургия, 1970, 240 с.
211. Гречко А.В., Мечев В.В., Макарова А.Н., Мызенков Ф.А. Новое в технологии и аппаратуре конвертирования штейнов: Бр. ЦНИИЭИЦМ, 1987, 44 с.
212. Анджапаридзе А.С., Резник И.Д., Пименов Л.И., Гуревич Е.Я., Матвейчук В.В. // Цветные металлы. 1982. № 1. С. 14—16.
213. Рябко А.Г., Распопин В.Г., Каравес Ю.А., Цемехман Л.Ш. // Цветная металлургия. Бюл. ЦНИИЭИЦМ. № 9. 1981. С. 27—28.
214. Ермаков Г.П., Худяков В.М. // Цветные металлы. 1989. № 2. С. 12—19.
215. Хагажеев Д.Т., Дзираев В.А., Князев М.В., Сухарев С.В., Гольд А.К. // Цветные металлы. 1986. № 7. С. 31—33.
216. Резник И.Д., Зорий З.В., Анджапаридзе А.С., Романов В.Д., Копаев Н.Г. Анализ работы конвертерного отделения Надеждинского никелевого завода в ноябре—декабре 1981 г. и путей повышения кобальта // Отчет Гинцветмета и НГМК. М.—Норильск, 1982.
217. Дж. Гринхилл, К.Л. Муррей, Р.Г. Опп 23 Annual Conference of Metallurgist. 1984. Proceedings (Copperg-84). Р. 1—30.
218. Тавастшерна С.С., Баймаков А.Ю., Вернер Б.Ф., Пришлецов Д.В. // Бюл. цветной металлургии. 1960. № 4. С. 34—37.
219. Таращук Н.Т. // Цветные металлы. 1961. № 10. С. 50—53.
220. Петров А.В., Тавастшерна С.С. Металлургия никеля и кобальта // Труды института Гипроникель. 1973. Вып. 58. С. 183—192.
221. Caron M.H. US Pat. 1487145, 1923.
222. Кириенко Ф.Т. и др. // Труды ин-та Гипроникель. 1958. Вып. 2. С. 19—57.
223. Eng. and Mining I. Vol 157. 1957. № 9. Vol 155. 1954. № 6.
224. Costellanos I. Metallurgia extractiva de los minerales oxidados de níquel. Instituto Cubano del Libro. La Habana, 1972. Р. 151—198.
225. Granda O. Metallurgia extractiva de los minerales oxidados de níquel. Instituto Cubano del Libro. La Habana. 1972. Р. 199—206.
226. Соболь С.И. // Бюлл. Цветная металлургия. ЦИНЦМ, 1963. № 1. С. 32—35.
227. Зак М.С., Лейзерович Г.Я. // Сб. научн. трудов Гинцветмета. Применение кипящего слоя в цветной металлургии. М.: Металлургия, 1969. С. 152—188.
228. Смирнов В.И., Тихонов А.И. Обжиг медных руд и концентратов. М.: Металлургия (1966). 256 с.
229. Лейзерович Г.Я., Лонский И.С. Металлургия цветных металлов: Сб. трудов Гинцветмета. 1959. № 15. С. 352—359.

230. Чередник И.М., Ушков Л.П., Гецкин Л.С. Цветная металлургия. Бюллетень ЦНИИЭИЦМ, № 23, 1965. С. 36—39.
231. Гецкин Л.С., Старцев В.Н., Чередник И.М., Яцук В.Н. // Цветные металлы. 1971. № 9. С. 49—50.
232. Бумажнов Ф.Т. Записки Ленинградского горного института. 1963. Т. 42. Вып. 3. С. 90—101.
233. Бумажнов Ф.Т. Записки Ленинградского горного института. 1966. Т. 46. Вып. 3. С. 47—57.
234. Бумажнов Ф.Т. // ИВУЗ. Цветная металлургия. 1972. № 1. С. 14—19.
235. Бумажнов Ф.Т. Металлургия никеля и кобальта // Труды ин-та "Гипроникель". Л., 1973. Вып. 58. С. 50—56.
236. Василевский О.В., Луганов В.А., Шабалин В.И. Металлургия, обогащение, металловедение: Сб. Каз ПТИ. Алма-Ата, 1979. С. 79—85.
237. Ватолин Н.А., Балакирев В.Ф., Авдюков В.И., Студенцов В.В., Залазинский Г.Г. Комбинированные малоотходные процессы комплексной переработки труднообогатимых руд и продуктов тяжелых цветных металлов: Сб. трудов Гинцветмета, 1990. С. 216—222.
238. Scharf H.B., Dominger E.C. Mining Eng. 1956. № 5. Р. 522—523. Пер. ОБТИ Гипроникеля МЦМ. 1957. № 923.
239. Цветная металлургия Финляндии. Бр. Цветметинформации. М., 1971. 160 с.
240. Вейзагер М.Л. Современные методы получения кобальта. Л.: Гипроникель. Обзор ОИ-4—80.
241. Никель-кобальтовая промышленность капиталистических стран. М.: ЦИИИЦМ, 1961. 278 с.
242. Thornhill P. Canad. Mining a. Met. Bull. 1961. № 592. Бюл. ЦИИНЦМ. 1962. № 6. С. 42—43.
243. Sadington R.R., Gurlook W., Roorda N.J. Canad. Min. a. Met. Bull. 1961, № 592. Бюл. ЦИИНЦМ. 1962. № 5. С. 47—48.
244. Вейзагер М.Л., Мешкова Т.Н. Производство и потребление кобальта в капиталистических и развивающихся странах в 1988—1989 и положение с кобальтом в 1990 г. М.: Гипроникель. ОНТИП. Обзор ОИ. 1—91.
245. Цветная металлургия Заира. Бр. ЦНИИЭИЦМ, 1982. 50 с.
246. Костин В.Н., Бабич Ю.Д., Давыдов Л.К., Головачев Н.С. Предприятия медного пояса Замбии. ЦНИИЭИЦМ, М.: 1971, 392 с.
247. Сяо Чжи-цайц, Смирнов В.И. // Изв. вузов. Цветная металлургия. 1960. № 2. С. 80—87.
248. Большаков К.А. // Гипроникель. Бюл. технической информации. 1948. Октябрь.
249. Цайдлер А.А. Металлургия никеля. М.: Металлургиздат, 1947. 314 с.
250. Давыдовская Е.А., Фоминых Е.Г., Береговский В.И., Козырев В.С. Переработка пиритных огарков. М.: ЦИИНЦМ, 1960. 33 с.
251. Береговский В.И., Брегман Р.В., Данилова Л.А., Фоминых Е.Г. Комплексное использование пиритных огарков. М.: Металлургиздат, 1963. 72 с.
252. Цветная металлургия ФРГ. Ч. II. М.: ЦНИИЭИЦМ, 1971, 312 с.
253. Балахнина В.Н. Сборник материалов по металлургии кобальта. М.: ЦИИНЦМ, 1962. С. 151—159.
254. Пименов Л.И., Михайлов В.И. Переработка окисленных никелевых руд. М.: Металлургия, 1972. 336 с.

255. Левин Б.П., Никольская Н.Д. Применение в СССР процессов обжига в кипящем слое. М.: ЦНИИЦМ, 1960. С. 176—183.
256. Левин Б.П., Вернер Б.Ф. Л. // Труды ин-та "Гипроникель". 1960. Вып. 7. С. 47—63.
257. Попомарев М.А., Худяков И.Ф., Дудин Р.Н., Пименов Л.И. и др. Сб. работ опытного цеха Уфалейского никелевого завода. Бр. ЦНИИЦМ. М., 1965. С. 33—50.
258. Чижиков Д.М. Хлорный метод переработки полиметаллических руд и концентратов. М.: ОГГИ, 1936. 224 с.
259. Слонимский Б.И. Извлечение и разделение металлов хлорированием. Основы металлургии. Т. 1. Ч. 2. М.: Металлургиздат, 1961. С. 189—208.
260. Сорокина В.С., Резник И.Д. // Цветные металлы. 1969. № 8. С. 34—38.
261. Денисов С.И. // Изв. вузов. 1959. № 2. С. 58—67.
262. Денисов С.И. // Изв. вузов. 1959. № 4. С. 55—65.
263. Денисов С.И. // Ленинградский политехнический ин-т. Научно-техн. бюл. 1959. № 10. С. 18—27.
264. Денисов С.И. // Изв. вузов. Цветная металлургия. 1960. № 2. С. 69—73.
265. Heertjes P.M., Jesserun R.M.M. Trans. Inst. Chem. Eng. Vol. 51. 1973. № 4. Р. 293—301. Пер. ЭИЦМ № 8, 1974.
266. Резник И.Д., Забережный И.И., Черкун П.И., Мацрик Д.И., Сорокина В.С. и др. // Цветные металлы. 1969. № 4. С. 45—51.
267. Резник И.Д., Лакерник М.М., Миронова М.И., Майоров А.Д., Спиридонова и др. // Цветные металлы. 1971. № 5. С. 13—18.
268. Yasutake Akubo. J. of Metals. 1968, № 3. 3 р. (Экспресс-информация ЦМ № 27. 1968).
269. Werner N.A. Chemic Techn. Vol. 49. 1977. № 5. Р. 391—399
270. Ковтун В.А., Резник И.Д., Пименов Л.И., Сорокина В.С., Шеблыкина А.Н. Исследование пирометаллургических процессов производства тяжелых цветных металлов // Сб. трудов Гипнавмета. М., 1984. С. 70—73
271. Hohn H., Yangg G., Putz L., Schmüdl E. Intern Min. Dressing Congress. 1957. Stockholm, 1958. Р. 683—703. Пер. Гипнавмета, 1967
272. Лейзерович Г.Я., Сорокина В.С., Зак М.С. // Цветные металлы. 1976. № 7. С. 15—17.
273. Лейзерович Г.Я., Сорокина В.С., Зак М.С. Применение кипящего слоя в цветной металлургии // Гипнавмет. Научные труды № 40. М.: Металлургия, 1975. С. 36—44.
274. Mac Kay K.E., Gibson N. Trans. Inst. of Mining a. Metal Sect C. Vol. 77. 1968. № 3. Р. 19—31.
275. Певзнер Г.Ф. Обогащение руд // Бюл. ин-та "Механобр". 1974. № 1. С. 39—45.
276. Rey M. Mineral Processing a. Extractive Metal. Trans. SectC. Vol 89. 1980. № 9. Р. 101—107.
277. Резник И.Д., Харлакова Т.А., Милованова Л.С. // Цветные металлы. 1981. № 9. С. 24—26.
278. Ericson A.S., Svenson., Ichii K. // J. of Metals. Vol 36. 1984. № 9. Р. 42—46
279. Вирчикова Э., Томашек К. // Цветные металлы. 1991. № 1. С. 18—21
280. Титова З.П., Майоров А.Д., Резник И.Д., Полосина Е.Е., Осинова А.С. // Цветные металлы. 1975. № . С. 8—11.
281. Титова З.П., Ковтун В.А., Яковлева Р.А., Майоров А.Д. // Цветные металлы. 1984. № 4. С. 33—37.

282. Блонштейн Р.А., Вейзагер М.М., Ремень Т.Ф. Производство кобальта в промышленно развитых капиталистических и развивающихся странах // Бр. ЦНИИЭИЦМ. 1985. Вып. 3. 36 с.
283. Орлов А.К., Пискунов И.Н. // Записки ЛГИ. Т. 42. Вып. 3. Химия, металлургия, обогащение. 1963. С. 102—120.
284. Орлов А.К. // Труды института Гипроникель. 1967. Вып. 32. С. 130—133.
285. Орлов А.К. // Записки ЛГИ. Т. 46. Вып. 3. Комплексное использование руд черных и цветных металлов. 1966. С. 41—46.
286. Орлов А.К. // Записки ЛГИ. Т. 54. 1973. № 3. С. 50—53.
287. Маяниц А.Д., Кобальт. М.: ОНТИ, 1934. 128 с.
288. Двадцать пять лет никелевой промышленности СССР. М.: НТО цветной металлургии, 1959. 210 с.
289. Гутман М.И., Маяниц А.Д. // Цветные металлы. 1939. № 7. С. 83—90.
290. Плетнев С.А. // Цветные металлы. 1939. № 8. С. 69—81.
291. Севрюков Н.Н. // Гипроникель. Сб. технической информации. 1948, декабрь. С. 25—27.
292. Чижиков Д.М., Крейнгауз Б.П. // Изв. АН СССР, ОТН. 1950. № 3.
293. Перельман Ф.М., Зворыкин А.Я., Гудима Н.В. Кобальт. М.—Л.: Изд-во АН СССР. 1949. 176 с.
294. Лихницкая З.П. // Гипроникель. Сб. технической информации. Январь 1949. С. 17—19.
295. Данилович М.В., Кузнецов Н.Н., Малык Н.П. // Гипроникель. Сб. технической информации. 1948. Июнь. С. 43—61.
296. Шерман Б.П., Воронов А.Б., Грани Н.И. Совершенствование производства кобальта // Гипроникель. Сб. трудов "Научные исследования и проектные разработки в металлургии никеля, кобальта и олова". Л., 1984. С. 85—92.
297. Смирнов В.И., Мишин В.Д. // Цветная металлургия. 1941. № 5.
298. Смирнов В.И., Худяков Н.Ф., Тихонов А.И. Извлечение кобальта из конвертерных шлаков. Свердловск: Металлургиздат, 1963. 152 с.
299. Технический прогресс на комбинате "Североникель" им. В.И. Ленина. ЦНИИНЦМ, М., 1964. 186 с.
300. Данилович М.В. // Гипроникель. Сб. технической информации. 1949, август—сентябрь. С. 37—40.
301. Позняков В.Я. Интенсификация процессов и усовершенствование технологии производства никеля и кобальта на комбинате "Североникель". М.: ЦНИИЭИЦМ 1968. С. 32—46.
302. Бровкин В.Г. // В кн.: Материалы совещания по вопросам интенсификации и усовершенствования добычи и технологии переработки медно-никелевых и никелевых руд. М.: Профиздат, 1957. С. 174—179.
303. Ломагин Ф.Е., Киселев Н.А. // В бр.: Материалы научно-технической конференции по вопросу повышения извлечения кобальта. Норильск, 1960. С. 28—52.
304. Машурьян В.Н., Шкловский В.И., Судаков А.И. // Цветные металлы. 1964. № 5. С. 29—33.
305. Машурьян В.Н., Липин Б.В., Шкловский В.И., Судаков А.И. // Цветные металлы. 1964. № 12. С. 19—23.
306. Свечников А.Н. // Цветные металлы. 1988. № 7. С. 31—33; № 8, 1988. С. 109—113.

307. Альтерман Л.С., Степанов Е.Н., Берман В.С., Горбунов В.К., Галушко О.Я. // Цветные металлы. 1978. № 11. С. 38—40.
308. Невинский Г.А., Корнилович А.М., Цейнер В.М., Касавин И.А. и др. // Труды института Гипроникель. 1958. Вып. 3. С. 238—243.
309. Доброхотов Г.Н. // Труды института Гипроникель. 1965. Вып. 22. С. 83—108.
310. Доброхотов Г.Н., Ратнер З.Л. // Цветные металлы. 1961. № 10. С. 53—59.
311. Ратнер З.Л., Доброхотов Г.Н. // Труды института Гипроникель. 1964. Вып. 21.
312. Резванов Г.Ф., Колетников Ю.И., Самойлов В.П., Троицова В.Г., Емельянов Э.С. // Цветная металлургия. Бюл. ЦНИИЭИЦМ. 1984. № 9. С. 42—45.
313. Ермаков Г.П., Худяков В.М. // Цветные металлы. 1989. № 2. С. 12—19.
314. Eng. and Mining J. Vol 181. 1980. № 2. Р. 35—36.
315. Whyte R.M., Ogyans J.R., Harris G.B., Thomas J.A. Advances in Extractive Metallurgy. L., 1977. Р. 57—68.
316. Eng. and Mining J. Vol 181. 1980. № 12. Р. 62—68.
317. Лисовский Д.И. Проблемы металлургии // Сб. МИСиС. 1968. № 52. С. 274—282.
318. Лисовский Д.И., Ванюков А.В., Викторович Г.С. Металлургия и технология цветных металлов // Сб. трудов МИСиС. 1963. № 35.
319. Лисовский Д.И., Вернер Б.Ф., Викторович Г.С. и др. // Цветная металлургия. Бюл. ЦНИИЭИЦМ. 1970. № 18. С. 27—29.
320. Matousek I.W. CIM Bul. XII. 1982. Р.121—127.
321. Ferron C.J., Vermaut N., Shungu T. Extractive Metallurgy of Copper, Nickel and Cobalt. Vol. 1. 1993. TMS, the Paul E. Queneau Intern. Sympos. Р. 601—621.
322. Резник И.Д. // Цветные металлы. 1993. № 6. С. 51—56, 1993. № 8. С. 25—28.

НАУЧНОЕ ИЗДАНИЕ

**Резник Иосиф Давыдович,
Соболь Соломон Израилевич,
Худяков Василий Михайлович**

КОБАЛЬТ. Т. I

Редактор А.И. Баранова
Оформление художника Е.Н. Волкова
Художественный редактор В.В. Лебедев
Технический редактор П.М. Харитонова
Корректор Л.В. Тарасова

ИБ № 7658

Лицензия ЛР №080003 от 15.08.91
выдана Комитетом Российской Федерации по печати

Сдано в набор 26.09.94. Подписано и печать 24.05.95.
Формат 60×88 1/16. Бумага офсетная. Гарнитура таймс. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 26,95. Усл. кр.-отт. 26,95. Уч.-изд. л. 28,48.
Тираж 500 экз. Заказ 410т

Ордена Трудового Красного Знамени издательство "Машиностроение".
107076, Москва, Стромынский пер., 4

**Отпечатано в типографии НИИ "Геодезия", г. Красноармейск Московской области
с оригинала-макета, изготовленного в издательстве "Машиностроение"
на персональных ЭВМ**