



КОНЦЕПЦИЯ ПЕРЕРАБОТКИ ОТВАЛЬНЫХ НИКЕЛЕВЫХ ШЛАКОВ С ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫМ ДОИЗВЛЕЧЕНИЕМ МЕТАЛЛОВ

Рассматриваются различные технологические подходы к процессам комплексной утилизации никелевых шлаковых техногенных образований с предварительным доизвлечением цветных металлов и железа и пути утилизации пустой породы.

Ключевые слова: Режский шлак, отходы, отвалы, никель, кобальт, молибден, тигель, шлак, отвальный никелевый шлак.

Введение. Основу промышленной переработки никелевых техногенных отходов составляют методы пирометаллургии [2, 3, 6, 7] и гидрометаллургии [1, 4, 5, 8–10]. При этом каждому из методов обычно предшествует стадия механической подготовки сырья, для чего техногенные отходы подвергают дроблению, измельчению и классификации.

Отвальные никелевые шлаки в твёрдом состоянии перерабатываются чисто механическими методами в целях извлечения металлической фазы – королек ферроникелевого сплава и магнитной фазы, обогащённой железом. Это приводит к постоянному перемещению отвальных масс, в результате которого усредняется химический состав шлаков, и росту содержаний мелкой фракции после процессов дробления и магнитной сепарации. Использование мелкой немагнитной части шлаков становится ещё более затруднённым, с одной стороны, из-за большого пылевыведения, а с другой – из-за технико-экономической эффективности, которая и так не достигает порога рентабельности. Кроме того, мелкая фракция отвальных шлаков распространяется под действием ветра на прилегающие к отвалу территории, нанося ещё больший экономический ущерб.

Радикальное решение вопроса безотходной утилизации побочных продуктов производства никеля возможно лишь при использовании целого комплекса процессов (пирометаллургических, гидрометаллургических, химико-термических и т. д.), которые позволят ориентировать шлакопереработку на выпуск определённой номенклатуры продукции, востребованной внутренним рынком. При этом становится возможным дополнительное достаточно высокое извлечение из шлаков железа и других металлов путём разложения сульфидов, восстановления оксидов, осаждения из шлакового расплава восстановленного металла и получения шлаковых расплавов, пригодных для производства высококачественных строительных материалов.

Материалы, оборудование и методика проведения экспериментов. Для исследований использовались отвальные никелевые шлаки Режского (РМК), Уфалейского (УНК) и Южно-Уральского (ЮУНК) металлургических комбинатов. Состав шлаков приведён в табл. 1.

УДК 622.7:622.34

© А. А. Веселовский, С. А. Лайхан, 2020

DOI: 10.24411/0869-5997-2020-10008

**Веселовский
Александр Александрович**

кандидат технических наук, доцент
директор по качеству¹
a_a_ves@mail.ru

**Лайхан
Саламат Аргынулы**

инженер-исследователь, аспирант²
sala_laihan_93@mail.ru

¹ Еманжелинский
литейно-механический завод,
г. Челябинск

² ФГАОУ Южно-Уральский
государственный университет (НИУ),
г. Челябинск

1. ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ ОТВАЛЬНЫХ НИКЕЛЕВЫХ ШЛАКОВ

Предприятие	Химический состав, % масс.								
	Ni	Co	Cu	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	FeO	Al ₂ O ₃	CaO	MgO
РМК	0,10–0,19	0,02–0,04	0,01–0,32	38–42	-	16–19	6–12	10–16	2–7
ЮУНК	0,15–0,48	0,02–0,21	0,08–0,20	33–48	18–49	-	3–8	8–17	6–12
УНК	0,10–0,17	-	0,05–0,20	30–45	-	15–30	3–11	4–17	6–12

Эксперименты проводились в печи Таммана, снабжённой углеродными нагревателями, при температуре 1400–1550 °С. Первоначально были проведены эксперименты по гравитационному разделению штейна от шлака простым выстаиванием при температуре 1400 °С в алундовых тиглях. При этом штейн собирался в донной части, а железо, преимущественно находящееся в окислах, оставалось в шлаковой массе. Выдержка при данной температуре занимала 15 минут. Более высокую температуру в данных тиглях достичь не удалось из-за агрессивности никелевых шлаков (они растворяют глинозём).

Вторая серия экспериментов предусматривала предварительное дробление и магнитную сепарацию, а полученные магнитный и немагнитный концентраты переплавлялись отдельно, но уже в графитовых тиглях, способных восстановить железо из окислов.

В результате выстаивания идёт гравитационное расслоение – частички штейна железосодержащих фаз, имеющих плотность > 5 г/см³, отделяются от основной жидкостекольной массы плотностью < 3 г/см³ при данной температуре. Для анализа получаемых продуктов тигли после гравитационного разделения фаз извлекались из печи, охлаждались вместе со шлаком, а затем разбирались – из донной части извлекали металлосодержащий слиток, который далее подвергался исследованиям.

Результаты проведённых исследований. Полученные слитки имеют жёлтый цвет, хрупкое разрушение и магнитно восприимчивы. Учитывая средний состав исследуемых шлаков, мы заметили, что на дно стекают легкоплавкие сульфиды никеля и железа, которые в процессе оседания на дно, соединяясь друг с другом, укрупняются. Чем выше температура расплава и длительность выстаивания, тем полнее отделяется шлак от сульфидных соединений железа и никеля. Часть окси-

дов железа, имеющих более высокую плотность, оседает на дно вместе с расплавом, другая часть оксидов железа, связанная в фаялит, входит в состав основной жидкой массы, состоящей преимущественно из стекла. Недовосстановленность части железа даёт основание для прогноза повышенного содержания никеля в донном слитке. Результаты выхода металлической фазы при гравитационном выстаивании представлены в табл. 2.

В целях исследования полноты восстановления железа и цветных металлов с последующим восстановлением были проведены эксперименты предварительного разделения фаз шлаков магнитной сепарацией с переплавом всех продуктов магнитного разделения с использованием углеродсодержащих восстановителей.

Химическими анализами установлено, что в магнитном концентрате сосредотачивается большая часть железа (> 20 %) и кобальта, который преимущественно находится в оксидной форме, а в немагнитном концентрате (< 16 % Fe) накапливается сульфидная часть никеля в виде мелких, разоблённых включений. Сами сульфиды никеля являются слабомагнитными, но из-за небольшого размера они сосредоточены в немагнитных фазах отвальных шлаков (образуют механические потери). В результате никель примерно одинаково распределяется в магнитном и немагнитном продуктах.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ ВЫХОДА МЕТАЛЛА

Происхождение отвального шлака	Навеска, г	Температура, °С	Выдержка, мин.	Выход металла	
				г	% масс.
ЮУНК	80	1400	15	16,3	20,3
УНК	80	1400	15	5,8	7,1
РМК	80	1400	15	1,8	2,3

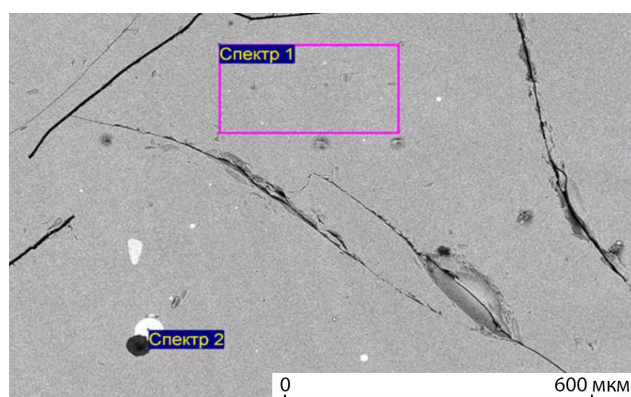


Рис. 1. МИКРОСТРУКТУРА ИСХОДНОГО ОТВАЛЬНОГО ШЛАКА РЕЖСКОГО НИКЕЛЕВОГО ЗАВОДА

На основе такого распределения можно заранее прогнозировать продукты переплава и дальнейшее направление их использования: магнитный – для получения бедного по никелю малосернистого сплава штейна, а немагнитный – богатого по никелю высокосернистого сплава.

Режский шлак полностью немагнитен, представлен фракцией до 10 мм, в отвалах он является хвостом магнитной сепарации после дробления. Микроструктура отвального Режского шлака с указанием мест микрорентгеноспектрального анализа показана на рис. 1, а состав в табл. 3.

Использование для экспериментов графитовых тиглей вместо алундовых позволило повысить температуру выстаивания до 1550–1600 °С (алундовые тигли разъедаются шлаком, начиная с 1400 °С). С другой стороны, материал тигля является восстановителем оксидной части металла.

Навеска шлака массой 100 г разогревалась до заданной температуры и выстаивалась в течение 10 минут. После металл вместе со шлаком зали-

3. ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ВЫДЕЛЕННЫХ ФРАГМЕНТОВ ШЛАКА

Место анализа	Химический состав, % масс.							
	O	Mg	Al	Si	S	Ca	Fe	Ni
Спектр 1	47,41	2,50	4,19	20,18	-	9,18	16,55	-
Спектр 2	3,58	-	-	-	33,54	-	32,78	30,20

вался в воду. При таком способе охлаждения сохранялся средний состав металла и шлака. Шлак отделялся от металла, определялся выход годного, и после проводились металлографические исследования и определение химического состава продуктов плавки. Состав магнитных и немагнитных концентратов отвальных шлаков Уфалейского и Южно-Уральского комбинатов во многом идентичен, и поэтому в табл. 4 взят средний диапазон содержаний этих элементов, а исследованию подвергнута проба Южно-Уральского никелевого комбината.

Микроструктура металлических продуктов плавки и результаты микрорентгеноспектрального анализа полученного металла представлены на рис. 2 и в табл. 4.

Полученные в результате переплава шлаки содержали (% масс.): 3,40–8,31 Mg; 1,50–6,11 Al; 17,60–23,37 Si; 1,78–8,69 Ca; 0,60–1,81 Cr; 0,00–2,08 Fe; 0,00–0,10 Ni, остальное – кислород. На микроструктурах сплавов (см. рис. 2) видны поры различных форм и размеров, свидетельствующие о начале кипения металла. Переплав шлаков в графитовых тиглях приводит к процессам науглероживания, а насыщенность восстановленного металла кислородом – к процессам кипения. Применение

4. ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ПОЛУЧЕННЫХ СПЛАВОВ

Место анализа		Химический состав, % масс.								Выход годного, % масс.
Рисунок 2	Спектр	P	S	Cr	Fe	Co	Ni	Cu	Mo	
а	4	0,35	2,78	-	91,68	1,06	3,06	0,13	0,94	22
	5	0,43	12,56	-	72,76	1,31	11,43	0,47	1,04	
б	1	-	10,48	0,19	75,60	1,28	10,37	0,40	1,67	10
	2	-	29,24	0,30	56,15	0,67	10,53	1,03	2,08	
в	3	0,42	0,58	0,63	96,01	0,41	1,20	0,52	0,23	18

других видов футеровок печей для такой температуры и составов отвальных шлаков является экономически нецелесообразным с точки зрения их стойкости. Насыщение металла углеродом в контролируемых значениях позволит проводить окислительный период в электрических печах для получения качественных сталей и заготовок под последующую механическую обработку. В случае чрезмерного насыщения углеродом до составов, соответствующих чугуна, область дальнейшего применения такого металла сильно ограничивается низкосортным чугуном литьём.

Анализ химического состава полученных сплавов и шлака позволил установить следующее. Никель, кобальт и молибден в результате высокотемпературной обработки целиком переходят в металл, а железо восстанавливается из шлака не всегда полностью. Увеличение длительности выдержки приведёт к полному его восстановлению из оксидных фаз углеродом футеровки, но расплав при этом сильно насытится углеродом и начнёт кипеть.

Переплав немагнитного концентрата позволяет получать продукты, состав и назначение которых определяется содержанием серы. Если в исходном концентрате оно не превышает 0,1–0,2 % масс., как в случае с отвалами немагнитных шлаков РМК, то продуктом переплава является низкоуглеродистый железоникелевый сплав с содержанием никеля 1–2 %, идентичный по составу сплаву, полученному переплавом магнитного концентрата. Но если содержание серы в немагнитном концентрате $> 0,4\text{--}0,5$ % масс., то продуктом переплава является никелевый штейн, содержащий 7–12 % никеля и столько же серы. В штейн практически полностью переходит молибден, образуя с серой сульфиды, и присоединяется к основной сульфидной массе расплава. Штейн такого состава целесообразно подвергнуть кислородной продувке и последующей переработке на ферроникель. Получению штейна будет способствовать добавка пирита к немагнитному концентрату в случае дефицита серы, но, учитывая сложность последующей его переработки и низкий выход годного, такой способ становится очень трудоёмким и затратным. Кроме этого, часть железа шлака остаётся невосстановленной и содержит в себе остатки серы, которая при восстановлении перейдёт в металл.

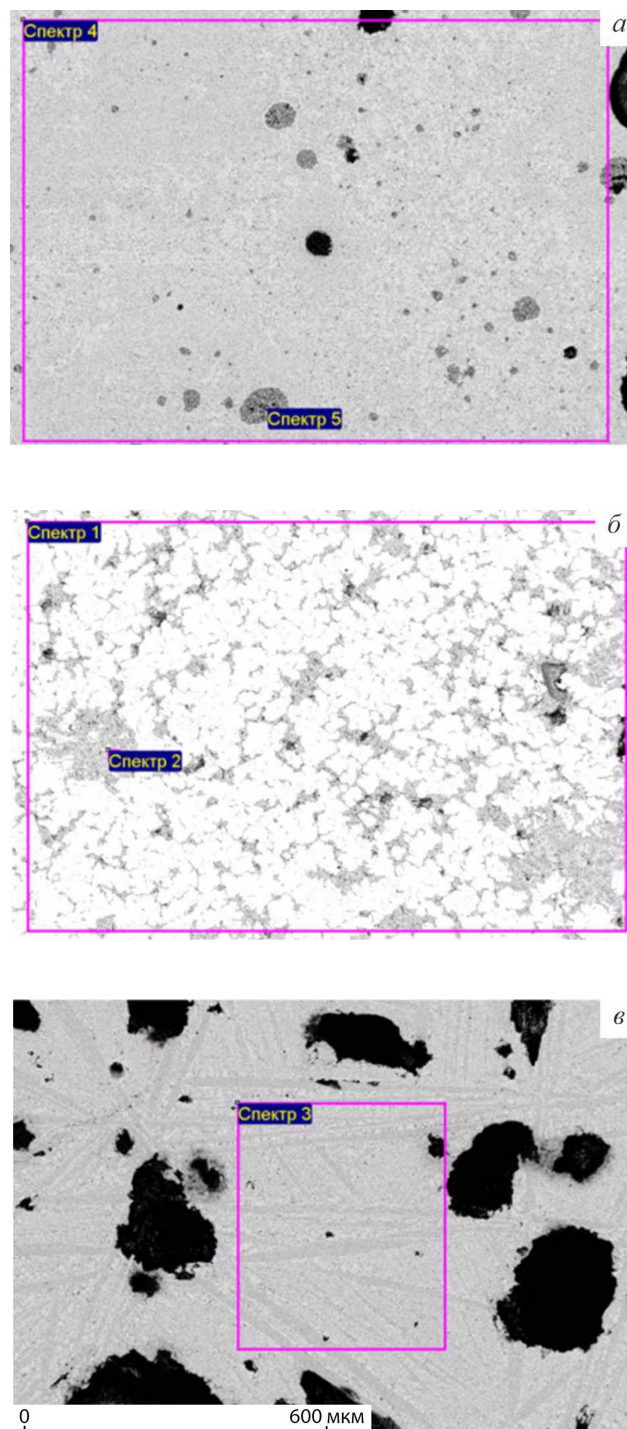


Рис. 2. МИКРОСТРУКТУРА МЕТАЛЛА С УКАЗАНИЕМ МЕСТ ПРОВЕДЕНИЯ МИКРОРЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА, ПОЛУЧЕННОГО ПЕРЕПЛАВОМ МАГНИТНОГО (а), НЕМАГНИТНОГО (б) КОНЦЕНТРАТОВ И НЕМАГНИТНОГО ШЛАКА (в) РЕЖСКОГО НИКЕЛЕВОГО ЗАВОДА ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ 1550–1600 °С И ВЫДЕРЖКЕ 10 МИНУТ

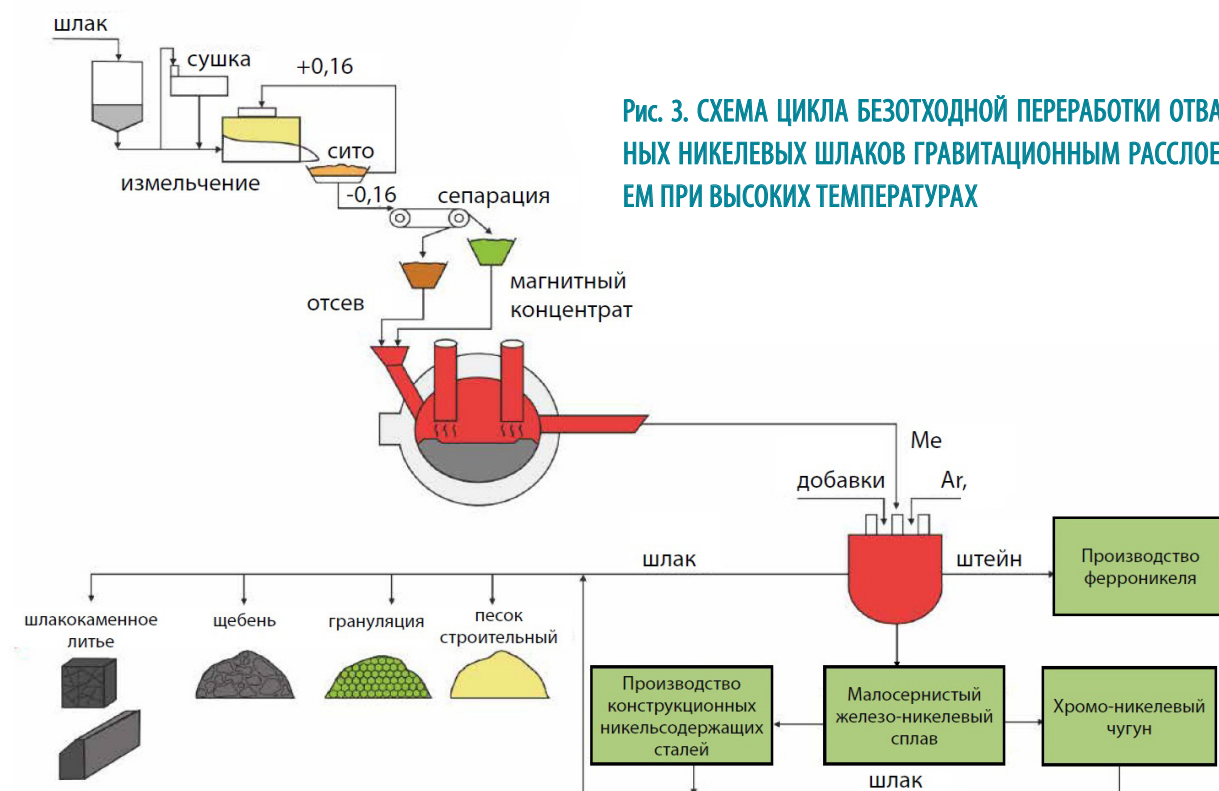


Рис. 3. СХЕМА ЦИКЛА БЕЗОТХОДНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ОТВАЛЬНЫХ НИКЕЛЕВЫХ ШЛАКОВ ГРАВИТАЦИОННЫМ РАССЛОЕНИЕМ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

На основании проведённых исследований была разработана схема применения данного метода переработки шлаковых отвалов в условиях действующих или вновь созданных мини-заводов и цехов с минимальными капитальными затратами и широким спектром номенклатуры товаров. Данная схема представлена на рис. 3.

Выводы.

1. Метод гравитационного расслоения расплава в нейтральной футеровке (типа корундовой) позволяет получать никелевый штейн и обогащённый железом (фаялит) жидкий шлак, который потом отдельно может быть переработан в железный продукт и пустую породу углестермическим восстановлением.

2. Применение метода углестермического восстановления без предварительной магнитной сепарации измельчённого шлака исключило бы образование разных по концентрации никеля и железа продуктов, а получился бы однородный железо-никелевый продукт с низким содержанием в нём никеля и достаточно большим содержанием серы, переработка которого в годную литейную продукцию весьма затруднительна в технологическом и экономическом аспектах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бродский Ю. А. Внедрение вибрационных конвейеров грохотов на обогатительных фабриках // Цветная металлургия. – 1992. – № 2. – С. 34–35.
2. Ванюков А. В. Теория пирометаллургических процессов. – М.: Металлургия, 1971. – 504 с.
3. Ванюков А. В., Зайцев В. Я. Шлаки и штейны цветной металлургии. – М.: Металлургия, 1969. – 406 с.
4. Герасимова И. С. Покровно-защитные флюсы для плавки и литья медных сплавов: Обзорная информация. Вып. 4. – М.: ЦНИИЭИЦМ, 1986. – 32 с.
5. Голованов Д. В., Савченко В. П. Перспективы использования вибрационной техники // Цветная металлургия. – 1993. – № 4. – С. 28–31.
6. Ежов Е. И., Мурашов В. Д., Филатов А. В. Состояние производства никеля и кобальта на ведущих предприятиях Канады. – М.: ЦНИИЭИЦМ, 1989. – 129 с.
7. Ермаков И. Г. Исследование, разработка и внедрение технологии электроплавки техногенного никельсодержащего сырья: специальность 05.16.02 «Металлургия чёрных металлов»: автореф. дис. на соискание степ. канд. техн. наук. – СПб., 2005. – 185 с.
8. Задиранов А. Н., Козин Д. А., Дровосеков А. Б. Катодное электроформирование никелевых шарообраз-

ных осадков, легированных серой // Цветная металлургия. – 2004. – № 3. – С. 24–28.

9. Хейфец В. А., Грань Т. В. Электролиз никеля. – М. : Металлургия, 1975. – 334 с.
10. Warner N. A. Advanced technology for smelting McArthur river one // Minerals Engineering, 1989. – V. 2, № 1. – pp. 3–32.

REFERENCES

1. Brodskii Yu. A. Vnedrenie vibratsionnykh konveierov-grokhотов na obogatitel'nykh fabrikakh [Introduction of vibrating screen conveyors at concentration plants], *Tsvetnaya metallurgiya [Nonferrous Metallurgy]*, 1992, No 2, pp. 34–35. (In Russ.).
2. Vanyukov A. V. Teoriya pirometallurgicheskikh protsessov [Theory of pyrometallurgical processes], Moscow, Metallurgiya Publ., 1971, 504 p.
3. Vanyukov A. V., Zaitsev V. Ya. Shlaki i shteyny tsvetnoi metallurgii [Slags and mattes of non-ferrous metallurgy], Moscow, Metallurgiya Publ., 1969, 406 p.
4. Gerasimova I. S. Pokrovno-zashchitnye flyusy dlya plavki i lit'ya mednykh splavov: Obzornaya informatsiya. [Coating Protective Fluxes for Smelting and Casting Copper Alloys: Overview]. – V. 4, Moscow, TsNIIETsM Publ., 1986, 32 p.
5. Golovanov D. V., Savchenko V. P. Perspektivy ispol'zovaniya vibratsionnoi tekhniki [Prospects for the use of vibration technology], *Tsvetnaya metallurgiya [Nonferrous Metallurgy]*, 1993, No 4, pp. 28–31. (In Russ.).
6. Ezhov E. I., Murashov V. D., Filatov A. V. Sostoyanie proizvodstva nikelya i kobalt'a na vedushchikh predpriyatiyakh Kanady [Nickel and cobalt production status at leading Canadian plants], Moscow, TsNIIETsM Publ., 1989, 129 p.
7. Ermakov I. G. Issledovanie, razrabotka i vnedrenie tekhnologii elektroplavki tekhnogennogo nikel'soderzhashchego syr'ya : spetsial'nost' 05.16.02 "Metallurgiya chernykh metallov" : avtoref. dis. na soiskanie step. kand. tekhn. nauk [Research, development and implementation of the technology of electric melting of technogenic nickel-containing raw materials. Extended abstract of candidate's thesis], Sankt-Peterburg, 2005, 185 p.
8. Zadiranov A. N., Kozin D. A., Drovosekov A. B. Katodnoe elektroformirovanie nikel'nykh sharoobraznykh osadkov, legirovannykh seroi [Cathodic Electroformation of Nickel Sulfur-Doped Nickel-Shaped Sediments], *Tsvetnaya metallurgiya [Nonferrous Metallurgy]*, 2004, No 3, pp. 24–28. (In Russ.).
9. Kheifets V. A., Gran' T. V. Elektroliz nikelya. [Nickel Electrolysis], Moscow, Metallurgiya Publ., 1975, 334 p.
10. Warner N. A. Advanced technology for smelting McArthur river one, Minerals Engineering, 1989, V. 2, No 1, pp. 3–32.

CONCEPT OF PROCESSING DUMPING NICKEL SLAGS WITH PRELIMINARY EXTRACTION OF METALS

Veselovsky A.A. (PhD in technical sciences, associate professor, director of quality ¹⁾

Layhan S.A. (research engineer, graduate student ²⁾

¹ Emanzhelinsky foundry and mechanical plant, Chelyabinsk

² South Ural State University NRU, Chelyabinsk

Various technological approaches to the processes of complex utilization of nickel slag technogenic formations with preliminary additional extraction of non-ferrous metals and iron, and ways of utilizing waste rock are considered.

Keywords: Rezhsky slag, waste, dumps, nickel, molybdenum, crucible, slag, dump nickel slag.