

3. <http://seligdar.ru/news/news-of-market/2009/8/527.html>

4. *Нерадовский Ю.Н.* О прогнозировании промышленного оруденения в интрузивах Печенги по составу сульфидной минерализации в серпентинитах // В кн.: Прогнозирование месторождений полезных ископаемых на Кольском полуострове. Апатиты: изд. Кольского филиала АН СССР, 1985. С. 25-33.

5. *Астафьев Ю.А., Гончаров Ю.В., Веселовский Н.Н., Филимонов Ю.И.* Структура и медно– никелевое оруденение участка Соукер // Новые данные по месторождениям никеля Кольского полуострова. Апатиты: изд. Кольского филиала АН СССР, 1984. С. 28-33.

6. Атлас текстур и структур сульфидных медно-никелевых руд Кольского полуострова / Горбунов Г.И., Яковлев Ю.Н., Астафьев Ю.А., Гончаров Ю.В., Бартенев И.С., Нерадовский Ю.Н. Л.: Изд-во «Наука», Ленингр. Отд., 1973. 177 с.

СТРУКТУРА ПЕРЕДУТОГО МАЛОСЕРНИСТОГО ФАЙНШТЕЙНА И ОСТАТКОВ ЕГО КАРБОНИЛИРОВАНИЯ

Сорокин В.А.¹, Нерадовский Ю.Н.², Касиков А.Г.³

¹ОАО «Кольская ГМК» г. Мончегорск

² Учреждение Российской академии наук Геологический институт Кольского научного центра РАН, г. Апатиты

³ Учреждение Российской академии наук Институт химии Кольского научного центра РАН, г. Апатиты

Введение

В настоящее время более 100 тыс.т никеля в мире производится по карбонильной технологии [1]. Данная технология основана на извлечении никеля из никельсодержащих материалов в виде летучего тетракарбонила с последующим его разложением на металлический никель и оксид углерода. Достоинством карбонильной технологии по сравнению с другими способами является высокая чистота продукции и возможность производства различных порошков этого металла. Однако это производство по сравнению с электролизной технологией является более затратным. Для снижения себестоимости производства карбонильного никеля на комбинате «Североникель» Кольской ГМК ранее было предложено использовать для получения никеля более дешевый исходный полупродукт – малосернистый передутый файнштейн [2]. В данной работе получение опытной партии малосернистого файнштейна осуществлялось по схеме: дробление рядового файнштейна комбината «Печенганикель», расплавление дроблёного продукта и продувка расплава кислородом в вертикальном конвертере. В результате конвертирования получен крупнокусковой материал со средним содержанием серы ~ 8%.

Структуры исходного файнштейна

Минераграфический анализ малосернистого файнштейна, выполненный в лаборатории минералогии Геологического института КНИЦ РАН, показал, что основными компонентами в нем являются, в %: сплав (Co,Cu,Ni) ≈ 54, сульфид меди (Cu₂S) – ≈ 35, сульфид никеля (Ni₃S₂) – ≈ 6, магнетит (Fe₃O₄) – ≈ 4, медь (Cu) – ≈ 1, платиноид – единичные зерна.

Структуры относятся к дендритовым и гипидиоморфнозернистым (рис. 1). В кобальт-медно-никелевом сплаве содержится около 5% включений сульфида меди и весь сульфид никеля. Платиноид расположен в сульфиде меди. Магнетит частично приурочен к сульфиду меди, но в общем не зависит от главных минералов.

Полученный малосернистый файнштейн, небольшими (5-6 тонн) порциями переплавляли в одноэлектродной дуговой печи постоянного тока. Расплав, выдаваемый из печи, подвергался водной грануляции и направлялся на карбонильное производство. При расплавлении и водной грануляции фазовый состав малосернистого файнштейна не изменился, но отмечено количественное перераспределение основных структурных составляющих. Минеральный состав грансплава, в %: кобальт-медно-никелевый сплав (Co, Cu, Ni) – 55-65, сульфид меди (Cu₂S) – 20-25, сульфид никеля Ni₃S₂ – 10-15, оксид железа – 2-4, медь металлическая – менее 1.

Гранулированный сплав представляет собой грубозернистый порошок с мелкими частицами преимущественно в виде шаров до 3-5 мм (рис. 2), и более крупными – в виде капель, гантелей и прочих сложных овальных форм. Среди гранул металлического сплава присутствуют гранулы на силикатной основе. Наличие силикатной составляющей обусловлено, по-видимому, розливом малосернистого файнштейна после конвертирования в песчаный прудок.

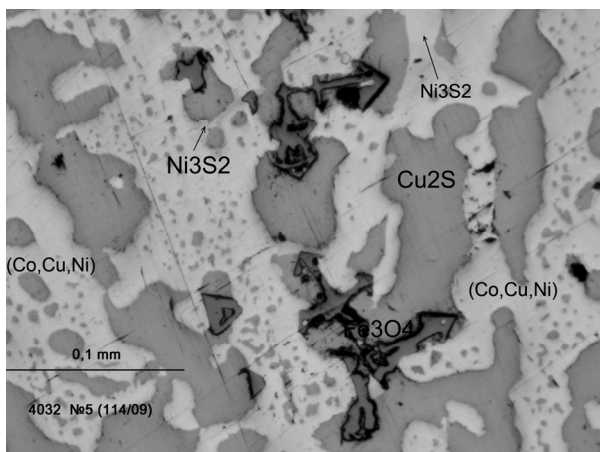


Рис.1. Гипидиоморфнозернистая структура фэйнштейна в средней части пластины: видна эмульсия халькозина в сплаве и дендриты магнетита.

Структуры грансплава

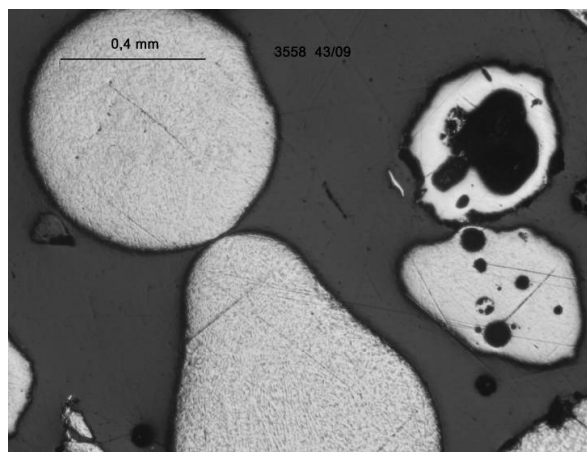


Рис. 2. Форма гранул сплава передугого фэйнштейна

По текстурно-структурным признакам можно предполагать, что кристаллизация грансплава началась с выделения магнетита, который образовывался как на оболочке еще жидких капель в момент их контакта с охлаждающей средой, так и в некоторых каплях в жидком расплаве. Основной кобальт-медно-никелевый сплав кристаллизовался позднее магнетита, он включал в себя уже выделившиеся кристаллы и агрегаты магнетита.

Выделение магнетита в расплаве имеет большое значение, т.к. с оксидной фазой связывается некоторое количество никеля, меди и особенно кобальта [3, 4, 5].

Кристаллизация малосернистого расплава проходила по законам жидкофазной дифференциации. По мере охлаждения расплава он, по-видимому, претерпел ликвацию и разделился на существенно никелистую и медистую жидкости. Первой кристаллизовалась никелистая часть. В процессе затвердевания никелистой фазы из нее выделился медно-никелевый сплав, и обособились частички сульфида никеля. В медно-никелевом сплаве была законсервирована эмульсионная вкрапленность сульфида меди, который не полностью отделился от никелевой части расплава в процессе ликвации.

При затвердевании медно-никелевого сплава в нем равномерно перераспределялся расплав сульфида меди, кристаллизация которого произошла позднее. Количество сульфида меди было недостаточным для сохранения сплошного каркаса, подобно фэйнштейну, поэтому частички сульфида меди разорваны, распределены равномерно в медно-никелевом сплаве.

По анизотропии видно, что некоторые гранулы сложены крупными дендритами кобальт-медно-никелевого сплава. В целом, грансплав кристаллизовался быстро, закалка прошла успешно, но неравномерно, поскольку размеры частиц сульфида никеля довольно крупные и разные. Это является, вероятно, и причиной различия состава, о чем сказано выше. Показательно, например, что часть гранул сложена кобальт-медно-никелевым сплавом без примеси сульфида меди.

При переплавке малосернистого (передугого) фэйнштейна получены отдельные партии гранул с различным содержанием серы. В колонны для синтеза тетракарбонила никеля материал загружался таким образом, чтобы обеспечить однородность состава в каждой отдельной колонне. При этом извлечение никеля в жидкий продукт для отдельных колонн (работающих в сопоставимых режимах) достигало 63 и 91%, т.е. различалось на 30%_{абс.}. Это позволило предположить, что различные показатели процесса, в первую очередь, определялись отличиями в фазовом составе перерабатываемого сырья.

В колонну, характеризующуюся высоким извлечением никеля в карбонил-сырец, загружен материал, состоящий на 85-90% из грансплава и 10% силикатных частиц.

Грансплав представлен преимущественно обычным тройным сплавом с дендритовой структурой (рис. 3), состав которого: 1) медно-никелевый сплав (твердый раствор) (около 55-60%), 2) сульфид меди (около 30%) и 3) сульфид никеля (около 10%). В частицах тройного сплава присутствует часто магнетит в виде сфер включенных в грансплав.

Размеры частиц сульфида никеля в грансплаве имеют в основном оптимальные размеры для карбонильного процесса [6] – от 10 до 15 мкм. Они распределены равномерно среди (Co, Cu, Ni) сплава (рис. 4). Вместе с тем в некоторых гранулах образовались более крупные включения сульфида никеля, размером до 50 мкм (рис. 5), которые тяготеют к пустотам в грансплаве, а также целые отдельные гранулы размером до 0,3 мм, сложенные преимущественно сульфидом никеля (рис. 6).

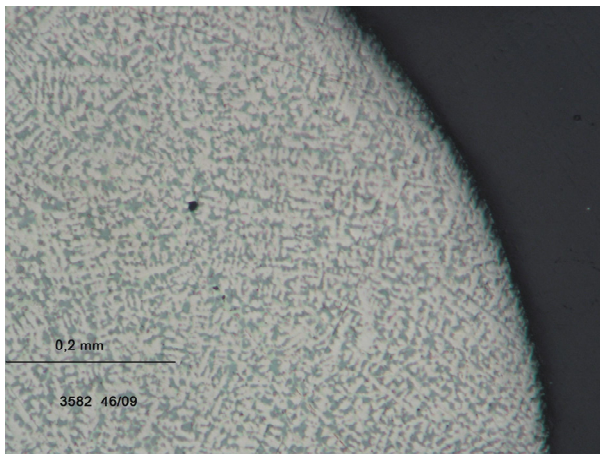


Рис. 3. Дендритовая структура гранулы малосернистого файнштейна

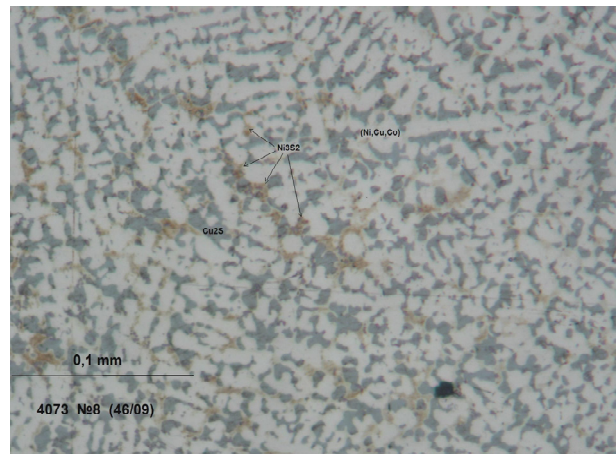


Рис. 4. Распределение мелких частиц сульфида никеля в грансплаве

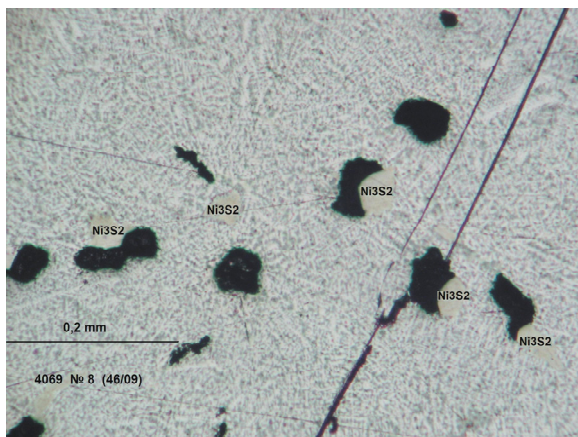


Рис. 5. Форма включений крупных частиц сульфида никеля в тройном сплаве

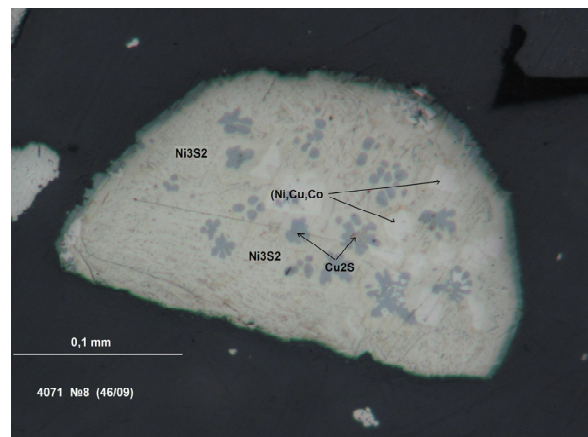


Рис. 6. Пойкилитовая структура частицы грансплава, обогащённого сульфидом никеля

Кроме обычного грансплава, анализируемый образец содержал около 2% гранул, обогащенных кобальт-медно-никелевым сплавом и без сульфида меди, их состав: сплав (около 85%) и сульфид никеля (около 15%) (рис. 7).

Силикатные частицы состоят из стекла с включениями капель и обломков грансплава, кристаллов шпинели и оливина (рис. 8). В некоторые частицы «запечатаны» довольно крупные частицы грансплава.

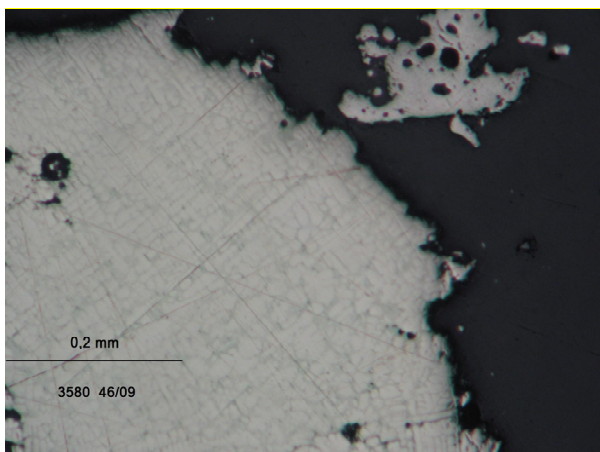


Рис. 7. Структура грансплава без сульфида меди: видна паркетная структура светлых блоков кобальт-медно-никелевого сплава, между которыми расположен сульфид никеля (сероватый)

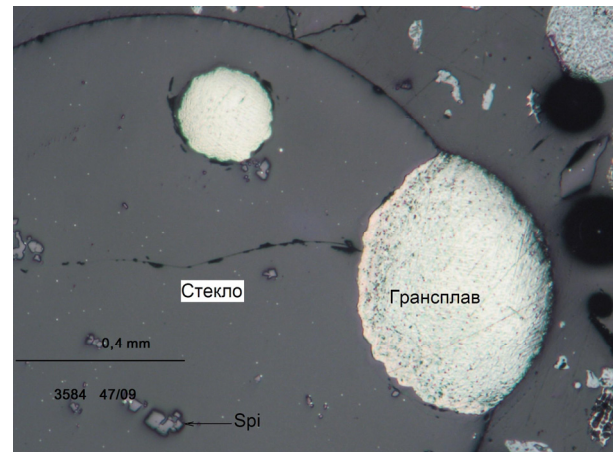


Рис. 8. Силикатная гранула с включением кристаллов шпинели и грансплава

Материал, загруженный в колонну с низкими показателями по извлечению никеля, содержал повышенное количество силикатных гранул: 79% трехкомпонентного сплава и 20% силикатных частиц. Структуры грансплава и силикатных частиц аналогичны показанным выше. Размеры частиц сульфида никеля оптимальны и составляют 10-12 мкм. Отмечено повышенное количество магнетита в некоторых гранулах (рис. 9). Выделение магнетита в расплаве имеет важное значение, т.к. с окисной фазой может быть связано некоторое количество никеля, меди и кобальта [3, 4, 5]. Поэтому в дальнейшем необходимо исследовать химический состав всех фаз.

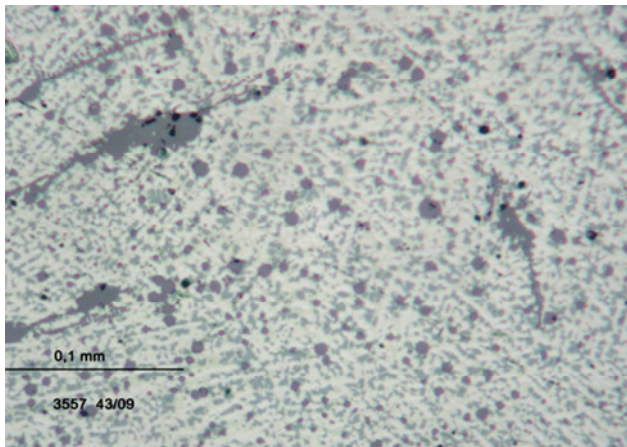


Рис. 9. Грансплав с повышенным содержанием магнетита (серое)

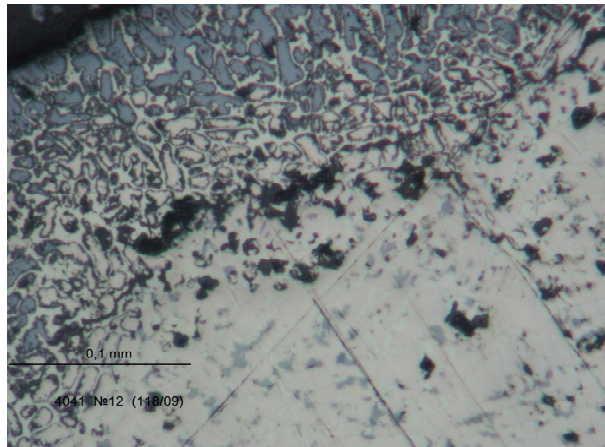


Рис. 10. Развитие вторичного сульфида меди – халькозина (голубое) в блоках карбонилируемого медно-никелевого сплава (белое)

Структуры остатков карбонилирования

Процесс карбонилирования на примере остаточных фрагментов грансплава можно трактовать следующим образом: при карбонилизации медно-никелевого сплава на его месте образовывались поры или отлагался сульфид меди. В результате на первом этапе появились сложные агрегаты новообразованного сульфида меди вблизи фронта карбонилирования (рис. 10).

Вторичный сульфид меди образовался за счет меди высвободившейся при карбонилировании кобальт-медно-никелевого сплава. Медь диффундировала к границе с сульфидом никеля и соединялась с серой, высвобождая никель, при этом сульфид меди разрастался, замещая сульфид никеля, а никель из сульфида карбонилировался. Таким образом, образовалась основная часть продукта изменения – сульфид меди + остатки сульфида никеля (рис. 11), а в наиболее «газифицируемых» частях образовались идеальные губки сульфида меди (рис. 12).

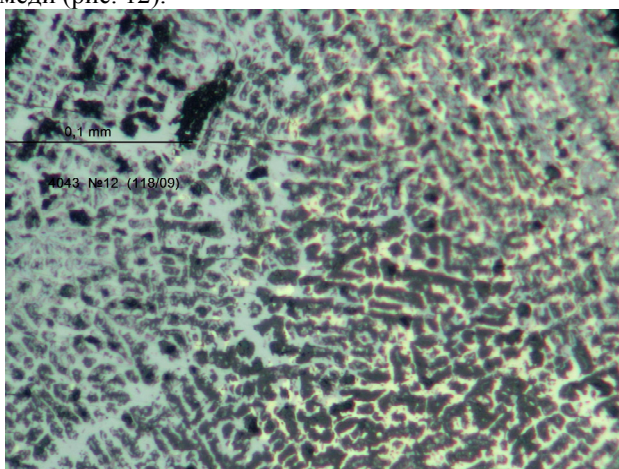


Рис. 11. Остатки сульфида никеля (белое) в сульфиде меди (серое)

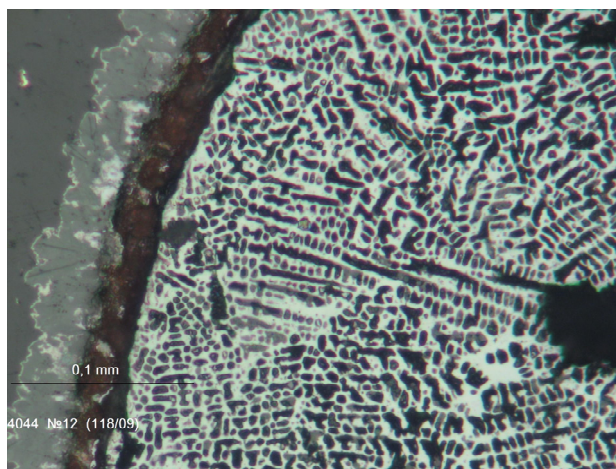


Рис. 12. Хорошо проработанная гранула из губки сульфида меди с каймой вторичного продукта

Наличие каймы из вторичного продукта объясняется термической обработкой твёрдых остатков, проводимой после синтеза с целью разложения и удаления из них ядовитых продуктов реакции – карбониллов железа, никеля и кобальта.

Заключение

Таким образом, при проведении промышленных испытаний по производству и переработке малосернистого фэйнштейна удалось отработать и проследить характер изменения фазового состава материала на основных переделах, а также выявить закономерности, определяющие характер и результаты технологических операций.

Для повышения извлечения никеля в карбонильную продукцию необходимо обеспечить более качественное разделение металлизированной фазы грансплава от шлаковой составляющей (силикатная и окисленная фазы).

Следует обеспечить получение более равномерного по размерам гранул сплава, что будет способствовать более эффективному протеканию процесса карбонилирования. Поскольку данный процесс начинается с периферии активных частиц и происходит зонально к центру, то при одинаковой скорости процесса мелкие частицы быстрее прокарбонилируются, а в крупных останутся ядра не прореагировавшего сплава.

Необходимо поддерживать температуру охлаждающей воды в бассейне для грануляции расплава: чем стабильнее и ниже температура воды, тем лучше будет идти закалка гранул, что принципиально важно для размера частиц выделяющихся фаз. Вода нагревается от первых порций падающей массы расплава фэйнштейна, поэтому более поздние порции расплава контактируют уже с более теплой водой и структура кристаллизации становится более крупнозернистой.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Резник И.Д., Ермаков Г.П., Шнейерсон Я.М.* Никель. Т.3 М.: изд. «Науки и технологии», 2003. 608 с.
2. *Масленицкий И.Н., Вербловский А.М.* Перспективы применения карбонильной металлургии в производстве никеля из сульфидного медно-никелевого сырья. Записки ЛГИ. Т.LV. Вып. 3. 1975.
3. *Иоффе П.А., Сидоров А.Ф., Цемехман Л.Ш.* Металлографическое исследование малосернистых медно-никелевых фэйнштейнов. Труды института Гипроникель. Вып. 58. 1973. С. 89-95.
4. *Иоффе П.А., Немойтин М.А., Сидоров А.Ф., Цемехман Л.Ш.* Исследование фазового состава и распределения компонентов по фазам медно-никелевых малосернистых фэйнштейнов. Труды института Гипроникель. Вып. 60. 1974. С. 137-143.
5. *Вербловский А.М., Мнухин А.С., Сидоров А.Ф., Масленицкий И.Н.* К исследованию фазового состава передутых медно-никелевых фэйнштейнов как перспективного сырья для карбонилирования. Труды института Гипроникель. Вып. 60. 1974. С. 84-96.
6. *Мнухин А.С., Вербловский А.М.* Экспериментальное определение коэффициента объемной гетеродиффузии меди в системе медь-никель-сера при карбонилировании. Труды института Гипроникель. Вып. 54. 1972. С. 15-22.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ГЕОХИМИЯ И МИНЕРАЛОГИЯ ТЕХНОГЕННЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Турсебеков А.Х., Шамаев О.Т., Шарипов Х.Т., Василевский Б.Б., Баранова Т.Н.

Институт геологии и геофизики АН РУз, Ташкент, Узбекистан

В общей сложности в отходах Алмалыкского горно-металлургического комбината (АГМК) заскладированны миллиарды тонн руд и пород [1-4]. Это и забалансовые руды отвалов, и отходы обогащения (хвосты) и переработки (шлаки, кеки) (рис.1). Отличительной особенностью данного вида сырья является его легкодоступность, вторичные руды находятся на поверхности, не требуют больших затрат на добычу и дезинтеграцию, характеризуются наличием в них высоких остаточных содержаний металлов. Отходы представлены дезинтегрированной массой обломочных макро-, микро- и нано-частиц минералов.

Изученность техногенных месторождений в настоящее время носит фрагментарный характер, не отражающий целостности представлений о химическом, минеральном составе и формах нахождения цветных, благородных и редких металлов. В связи с вышеизложенным, на базе материалов по технологической геохимии и минералогии руд техногенных месторождений дана развернутая картина объективной информации и оценки их состояния в связи с проблемой разработки приемлемых технологий. По данным минералогических и геохимических исследований техногенных месторождений выявлены некоторые различия и сходства в составе отвальных руд в сравнении с обрабатываемыми материнскими балансовыми рудами месторождений Сары-Чеку и Кальмакыр [1-4].

Выявлено, что первичные и окисленные отвальные руды не намного отличаются от материнских первичных и окисленных руд по элементному и вещественному составу (табл. 1, 2). Однако количественно здесь наблюдаются повышенные концентрации пирита, галенита, сфалерита, блеклой руды и флотоактивных минералов (хлорита, серицита, гидрослюд, талька, глинистых и смешаннослойных минералов) и пониженные – халькопирита, молибденита. Необходимо отметить присутствие в этих рудах селективно не обработанных