

optimum reductant consumption was determined: for coke breeze and semi-coke-70%, for anthracite - 90% from the quantity required to reduce iron oxides to the metal. At reduction smelting of briquettes consist of ilmenite concentrate and coke breeze slags, containing 84.9 % TiO_2 and 6.9% FeO were obtained, with anthracite - 85.6 % TiO_2 and 6.1 % FeO; with semi-coke from Shubark ol' coal - 86.0 % TiO_2 and 5.9 % FeO. The briquetted charge smelting time was 1.5 hours, smelting temperature - 1600°C. For the processing of titanium-bearing raw materials use such cheap reductants as coke breeze and semi-coke derived from Shubarkol coal are recommended.

Key words: electrosmelting, ilmenite concentrate, briquetting, titanium oxide, iron oxide, titanium slag, charge.

Поступила 23.02. 2015



УДК 669.246.046.46

Комплексное использование
минерального сырья. № 1. 2015

С. Б. САДЫКОВ¹, С. М. КОЖАХМЕТОВ^{2,3*}, С. А. КВЯТКОВСКИЙ²,
Т. С. САДЫКОВ³, А. Ф. ЧЕКИМБАЕВ⁴

¹ТОО «Ферроникелевый комбинат «Ертіс», Астана

²АО «Центр наук о Земле, металлургии и обогащения», Алматы, *entc-sultan@mail.ru

³ТОО «Евразийский научно-технологический центр «Металлы и материалы», Алматы

⁴Филиал НЦ КПМС РК «Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева»,
Караганда

ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ИСКУССТВЕННЫХ ШЛАКОВ, МОДЕЛИРУЮЩИХ ШЛАКИ ПЛАВОК ОКИСЛЕННЫХ КОБАЛЬТ-НИКЕЛЕВЫХ РУД ГОРНОСТАЕВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

В статье представлены результаты лабораторных исследований свойств шлаков, моделирующих шлаки от переработки окисленных кобальт-никелевых руд (ОНР) Горностаевского месторождения в Восточном Казахстане с получением никельсодержащих штейнов и ферроникеля. Изучены свойства шлаков в области ранее определенных оптимальных составов, обеспечивающих наиболее полное разделение шлака, штейна и ферроникеля. Искусственные шлаки, соответствующие оптимальным составам, приготовленные из химически чистых реактивов, прокаленные при температуре 1000 °С до постоянного веса, были подвергнуты детальному экспериментальному изучению. Определены их вязкость, температура плавления и фазовые составы. Для определения вязкости опытных шлаков был выбран амплитудно-резонансный вариант метода вибрационной вискозиметрии. Экспериментально определены величины вязкости шлаков в зависимости от температуры. Вязкость шлаков в интервале 1500-1150 °С находилась в пределах 1,2-7,7 Па·с. Температура полного расплавления шлаков – в пределах 1470-1544 °С. Для определения температуры кристаллизации шлаков использовали метод полулогарифмической обработки политерм вязкости. Приведены уравнения для расчета фазового состава. Найдено, что фазовый состав шлаков представлен в основном геденбергитом, а также псевдоволластонитом, диопсидом и анортитом. Установлено, что в обоих шлаках доминирующей фазой является геденбергит (температура плавления 1230 °С), который и определяет температуру их плавления. Шлаки, моделирующие составы, полученные при переработке ОНР на ферроникель, содержат меньше оксида железа и имеют более высокую вязкость и температуру плавления, чем шлаки, моделирующие состав шлаков при получении никелевого штейна.

Ключевые слова: кобальт-никелевая руда, никельсодержащий штейн, ферроникель, шлак, никель, кобальт, вязкость шлака, температура плавления, фазовый состав.

Введение. Одним из вариантов переработки исследуемых окисленных кобальт-никелевых руд могут быть процессы с получением ферроникеля или штейновых сульфидных расплавов, коллектирующих никель и кобальт. Поэтому были изучены процессы плавки руды с получением разных по содержанию шлаков, обеспечивающих хорошее разделение шлакового расплава с никельсодержащей фазой благодаря его оптимальным физико-химическим свойствам. Технологические параметры оптимальных лабораторных плавок, составы шихты и полученных продуктов будут использованы при планировании освоении разработанного нами процесса плавки в жидкой ванне расплава в печах Ванюкова кобальт-никелевых руд месторождения Горностаевское и создании соответствующего металлургического завода в Восточном Казахстане [1]. В целом проблемы теории и технологий переработки ОНР подробно рассмотрены в работах [2-5].

Оптимальные составы продуктов плавки ОНР Горностаевского месторождения в жидкой ванне расплава, особенно шлаков процесса, определяют основные технологические и технико-экономические показатели всей технологии и в целом себестоимость тонны никеля в получаемых продуктах. Кроме того, получение в промышленных условиях шлаков, имеющих определенные нами оптимальные величины таких физических свойств, как вязкость, температура плавления и фазовые составы, создают условия для минимальных потерь металлов со шлаками. Поэтому основной задачей настоящих исследований явилось определение вязкости, температуры плавления и фазовых составов шлаков в области ранее определенных оптимальных составов, обеспечивающих наиболее полное разделение шлака, штейна и ферроникеля.

Экспериментальная часть. Методика эксперимента и использованное оборудование. Для определения вязкости опытных шлаков был выбран амплитудно-резонансный вариант метода вибрационной вискозиметрии. Этот метод обладает высокой чувствительностью и позволяет определять вязкость жидкоподвижных шлаков в широком интервале значений с достаточной точностью.

Опыты проводились в печи Таммана. Градуировка вискозиметра производилась по "тяжелой жидкости", приготовленной специально на основе раствора "Клеричи", имеющей исходную

плотность 4,2-4,5 г/см³. Для достижения плотности 2,7-2,8 г/см³ (близкой к плотности шлаков), в ней растворяли при температуре 80 °С глюкозу. Вязкость полученной жидкости с изменением температуры колеблется от сотых долей до 10 Па·с и более. Устойчивость работы установки периодически проверяли по известным шлакам. Все эксперименты проводили в атмосфере очищенного аргона, что сводило к минимуму окисление молибденового цупа.

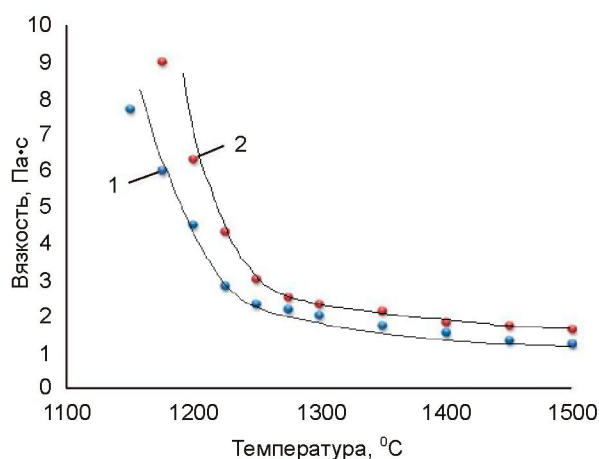
Температуру в рабочем пространстве печи фиксировали вольфрам-рениевой термопарой ВР-5/20, конец которой, защищенный алундовым чехлом, подводился ко дну тигля в специальное углубление. Рабочую термопару периодически проверяли контрольной термопарой.

Ранее были определены оптимальные составы шлаков, полученные при плавке руд Горностаевского месторождения с получением никелевого штейна и ферроникеля. Для наших экспериментов были подготовлены искусственные шлаки, состав которых был близок к составу оптимальных шлаков при плавке на штейн и ферроникель. Исходные шлаки, химический состав которых представлен в таблице 1, готовили из химически чистых реактивов, которые перед взвешиванием прокаливали при температуре 1000 °С до постоянного веса.

Таблица 1 - Химический состав искусственных шлаков

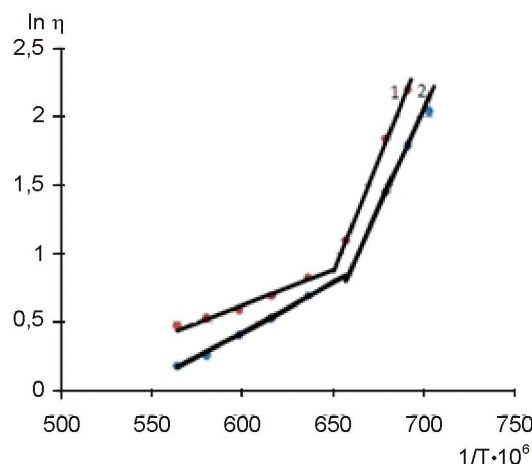
Шлак	Состав, %				
	SiO ₂	CaO	FeO	Al ₂ O ₃	MgO
Шлак № 1 (плавка на штейн)	53,4	22,7	17,1	4,0	2,8
Шлак № 2 (плавка на ферроникель)	54,8	25,2	12,7	4,6	2,7

Определение вязкости проводили при непрерывном охлаждении расплава со скоростью 3-5 °С в минуту. Навеска шлака составляла 17 г, внутренний диаметр тигля 20 мм, диаметр шпинделя 2 мм, а глубина погружения его в расплав 10-15 мм. Снятие показаний производили через 10-15 °С, а вблизи температуры кристаллизации - 3-5 °С. Замеры начинали при достижении температуры шлака 1500 °С и продолжали до полной кристаллизации. Ошибка измерения вязкости не превышала 3-5 %. После опыта шлаки удаляли из тигля намораживанием на молибденовый прут.



1, 2 – номера шлаков

Рисунок 1 – Политермы вязкости шлаков



1, 2 – номера шлаков

Рисунок 2 – Зависимость логарифма вязкости от обратной температуры

Таблица 2 – Экспериментальные значения вязкости шлаков в зависимости от температуры

№ шлака	Вязкость, Па·с, при температуре, °C										
	1500	1450	1400	1350	1300	1275	1250	1225	1200	1175	1150
1	1,2	1,3	1,5	1,7	2,0	2,15	2,3	2,8	4,5	6,0	7,7
2	1,6	1,7	1,8	2,0	2,3	2,5	3,0	4,3	6,3	9,0	–

Перед загрузкой очередной навески тигель промывали небольшим количеством шлака этого же состава.

Обсуждение результатов. Вязкостные характеристики исследованных шлаков представлены на рисунках 1, 2 и в таблице 2.

Для определения температуры кристаллизации шлаков использовали метод полулогарифмической обработки политерм вязкости, основанный на экспоненциальной зависимости вязкости от температуры:

$$\eta = A \cdot e^{E/RT},$$

где η – вязкость;

A – предэкспоненциальный множитель;

R – универсальная газовая постоянная;

E – энергия активации;

T – температура.

Логарифмирование этого выражения даёт:

$$\ln \eta = \ln A + \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T}.$$

На рисунке 2 экспериментальные данные приведены в координатах $\ln \eta - 1/T$, где достаточно чётко видны переломы на прямых, свидетельствующие о структурном изменении шлаков при их остывании.

Точку перелома отождествляют с температурой начала кристаллизации. Температура плавления шлака 1 – 1522 К, температура плавления шлака 2 – 1553 К.

Уравнение регрессии зависимости "вязкость – температура":

– для шлака № 1:

$$\eta = T / (-3482,6279 + 3,1690084 T) R,$$

– для шлака № 2:

$$\eta = T / (-2740,0511 + 2,4921437 T) R,$$

где η – вязкость, Па·с;

T – температура, °C.

Определение фазового состава шлаков.

Для определения фазового состава шлаков нами использован аналитический метод, основанный на балансе распределения исходных компонентов между вторичными (образующимися) фазами.

Для расчета фазового состава использована математическая модель фазовой диаграммы системы $\text{CaO-SiO}_2\text{-FeO-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$.

Расчетный фазовый состав опытных шлаков представлен в таблице 3, а ниже показаны уравнения для расчета фазового состава, где $\text{CS} - \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$; $\text{CMS}_2 - \text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$; $\text{CF'S}_2 - \text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 2\text{SiO}_2$; $\text{CAS}_2 - \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$; $\text{F'S} - \text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$; $\text{S} - \text{SiO}_2$.

Таблица 3 – Фазовый состав шлаков

№ шлака	С о с т а в , %										
	химический					фазовый					
	SiO ₂	CaO	FeO	Al ₂ O ₃	MgO	F'S	CS	CMS ₂	CF'S ₂	CAS ₂	S
1	53,4	22,7	17,1	4,0	2,8	15,768	–	15,054	48,643	10,929	9,606
2	54,8	25,2	12,7	4,6	2,7	–	18,642	14,516	43,793	12,568	10,48

Уравнения для расчета фазового состава:

- для шлака № 1:

$$CS = +2,070 \cdot C - 2,882 \cdot M - 1,613 \cdot F' - 1,142 \cdot A,$$

$$CMS_2 = +5,376 \cdot M,$$

$$CF'S_2 = +3,448 \cdot F,$$

$$CAS_2 = +2,732 \cdot A,$$

$$S = -1,070 \cdot C - 1,493 \cdot M - 0,834 \cdot F - 0,589 \cdot A + 1 \cdot S;$$

- для шлака № 2:

$$F'S = -2,354 \cdot C + 3,278 \cdot M + 1,834 \cdot F' + 1,299 \cdot A,$$

$$CMS_2 = +5,376 \cdot M,$$

$$CF'S_2 = +4,424 \cdot C - 6,161 \cdot M - 2,442 \cdot A,$$

$$CAS_2 = +2,732 \cdot A$$

$$S = -1,070 \cdot C - 1,493 \cdot M - 0,834 \cdot F - 0,589 \cdot A + 1 \cdot S.$$

Установлено, что шлак № 1 кристаллизуется в фазовом пентатопе: псевдоволластонит (CaO·SiO₂, $t_{пл.} = 1544$ °C) – диопсид (CaO·MgO·2SiO₂, $t_{пл.} = 1390$ °C) – геденбергит (CaO·FeO·2SiO₂, $t_{пл.} = 1230$ °C) – анортит (CaO·Al₂O₃·2SiO₂, $t_{пл.} = 1550$ °C) – SiO₂ ($t_{пл.} = 1730$ °C), а шлак № 2 – в фазовом пентатопе: FeO·SiO₂ ($t_{пл.} = 1470$ °C) – CaO·MgO·2SiO₂ – CaO·FeO·2SiO₂ – CaO·Al₂O₃·2SiO₂ – SiO₂.

Выводы. Таким образом, для двух составов шлаков, характерных для плавки никелевой руды с получением штейна и ферроникеля, составлены уравнения зависимости вязкости от температуры, показывающие удовлетворительные значения вязкости в области температур плавки на штейн – 1450-1500 °C и плавки на ферроникель – более 1500 °C. Снижение температуры плавления шлака № 1 согласуется с увеличением содержания низкотемпературной фазы – геденбергита. Увеличение вязкости шлака № 2 можно объяснить увеличением содержания анортита, имеющего по сравнению с другими фазами наиболее сложную кремнекислородную структуру, и увеличением степени перегрева шлака не выше температуры кристаллизации. Установлено, что в обоих шлаках доминирующей фазой является геденбергит, имеющий температуру плавления 1230 °C, который и определяет в основном температуру плавления шлаков.

ЛИТЕРАТУРА

1 Ин. пат. 24888 РК. Способ переработки сырья, содержащего цветные металлы и железо / Садыков С.Б., Быстров В.П., Кожахметов С.М., Садык М.Б., Усачев А.Б., Чайжунусов Т.Ж.; опубл. 15.11.2011, Бюл. № 11, 2011.

2 Резник И.Д., Ермаков Г.П., Шнеерсон Я.М. Никель. – М.: ООО "Наука и технологии", 2001. – Т. 2. – С. 55-358.

3 Вайсбурд С.Е. Физико-химические свойства и особенности строения сульфидных расплавов. – М.: Металлургия, 1996. – 304 с.

4 Грань Н.И., Онишин Б.П., Майзель Е.И. Электроплавка окисленных никелевых руд. – М.: Металлургия, 1971. – 248 с.

5 Сизикова Н.В. Физико-химические исследования гидрометаллургических процессов извлечения никеля и кобальта из нонтронитовых руд и разработка рациональной технологии на их основе: автореф. ... канд. техн. наук: 05.16.02. – Алматы: АО "ЦНЗМО", 2008. – 20 с.

6. Щетинин А.П. Новые подходы к повышению эффективности переработки окисленных никелевых руд // Цветные металлы. – 2003. – № 11. – С. 42-43.

7. Kotze I.J. Pilot plan production of ferronickel from nickel oxide ores and dusts in DC-arc furnace // Minerals Engineering. – 2002. – Vol. 15. № 11.

8. Сизикова Н.В., Кушакова Л.Б., Павлов А.В. Теория и практика переработки окисленных никелевых руд // Рациональное использование недр – важный фактор устойчивого развития региона: матер. Междунар. науч.-практ. конф. – Караганда, 2006. – С. 106.

9. Кантемиров М.Д., Павлов А.В., Кенжалиев Б.К. О перспективах, технических и технологических особенностях организации производства никеля и кобальта из оксидных руд Казахстана // Комплексное использование минерального сырья. – 2003. – № 5. – С. 23-28.

REFERENCES

1 In. pat. 24888 RK. Sposob pererabotki syr'ya, soderzhashchego tsvetnye metally i zhelezo (Method of processing raw materials containing non-ferrous metals and iron). Sadykov S.B., Bystrov V.P., Kozhahmetov S.M., Sadyk M.B., Usachev A.B., Chaizhunusov T.Zh. Published: 15.11.2011, 11 (in Russ.).

2 Reznik I.D., Ermakov G.P., Shneerson Ya.M. *Nikel'* (Nickel). Moscow: Nauka i tekhnologii (Science and technologies), 2001, 2, 55-358 (in Russ.).

3 Vaisburd S.E. *Fiziko-khimicheskie svoystva i osobennosti stroeniya sul'fidnykh rasplavov* (Physicochemical properties and features of sulfide melts structure). Moscow: Metallurgiya (Metallurgy). **1996**, 304 (in Russ.).

4 Gran' N.I., Onishin B.P., Maizel' E.I. *Elektroplavka okislennykh nikel'nykh rud* (Electrosmelting of oxidized nickel ores). Moscow: Metallurgy. **1971**, 248 (in Russ.).

5 Sizikova N.V. *Fiziko-khimicheskie issledovaniya gidrometallurgicheskikh protsessov izvlecheniya nikelya i kobal'ta iz nontronitovykh rud i razrabotka ratsional'noi tekhnologii na ih osnove* (Physicochemical investigation of hydrometallurgical processes of nickel and cobalt extraction from nontronite ores and working out rational technology on their basis): *avtoref. Cand. Tech. Sci.* 05.16.02. Almaty: Center of Earth Sciences. Metallurgy and Ore Beneficiation, **2008**, 20 (in Russ.).

6. Shchetinin A.P. *Novye podhody k povysheniyu effektivnosti pererabotki okislennykh nikel'nykh rud* (New approaches to increase of efficiency of oxidized nickel ores processing). *Tsvetnye metally = Non-*

ferrous Metals, **2003**. 11. 42-43 (in Russ.).

7. Kotze I.J. Pilot plan production of ferronickel from nickel oxide ores and dusts in DC-arc furnace. *Minerals Engineering*, **2002**, 15. 11 (in Eng.).

8. Sizikova N.V., Kushakova L.B., Pavlov A.V. *Teoriya i praktika pererabotki okislennykh nikel'nykh rud. Ratsional'noe ispol'zovanie nedr - vazhnyy faktor ustojchivogo razvitiya regiona* (Theory and practice of oxidized nickel ores processing. Rational use of subsurface resources is important factor of stable development of region): *Mater. mezhdun. nauchn.-prakt. konf.* (Mater. of Intern. Scientific-practical conf.)-Karaganda, Kazakhstan, **2006**, 106 (in Russ.).

9. Kantemirov M.D., Pavlov A.V., Kenzhaliev B.K. *O perspektivakh, tekhnicheskikh i tekhnologicheskikh osobennostyakh organizatsii proizvodstva nikelya i kobal'ta iz oksidnykh rud Kazakhstana* (About perspectives, technical and technological features of production organization of nickel and cobalt from oxidized ores of Kazakhstan). *Kompleksnoe ispol'zovanie mineral'nogo syr'ya = Complex Use of Mineral Resources*. **2003**. 5. 23-28 (in Russ.).

ТҮЙІНДЕМЕ

Мағалада Шығыс Қазақстандағы Горностаевск кенорынының тотыққан кобальт-никель кендерін никельді штейнге ферроникель балқыту бойынша зертханалық зерттеулердің нәтижелері ұсынылған. Толық эксперименттік зерттеулер уыттар, олардың тұтқырлығы, балку нүктесі және фазалық композициясы анықталды. 1500-1150 °C диапазонында қож тұтқырлығы 1,2-7,7 Па·с ішінде қож температурасы толық балқыту болды – 1470-1544 °C және олардың фазалық құрамы негізінен геденбергит және псевдоволластонит, диопсид және анортит ұсынылған. Негізінде, айтылған зерттеу нәтижелері және Горностаевск никель-кобальт кендерін балқыту алынған өнімдердің, әсіресе шлактардың ыңғайлы құрамдары, жалпы технологиялық өлшемдерін және никельдің бір тоннасының төмендеу бағасын алуға әсері тиеді. Оған орай, зерттханада алынған шлактардың физикалық қасиеттері жалпы зерттелген кендерді балқыту саласында металардың алынған шлактарда өте аз болуға себеп болады.

Түйінді сөздер: кобальт-никель кендерін, никель штейн, ферроникельді қож, никель, кобальт, қож тұтқырлығын, балку нүктесі, фазалық құрамы.

SUMMARY

The paper presents results of laboratory researches of properties of the slags modelling slags from processing of oxidized cobalt-nickel ores (ONO) of Gornostayevskoe deposit in East Kazakhstan with obtaining nickel-containing matte and ferronickel. Properties of the slags with earlier determined optimum composition providing the fullest separation of slag, matte and ferronickel are studied. The synthetic slags with corresponding optimum structures, prepared from chemically pure reactants, calcinated at temperature 1000 °C up to constant weight, were subjected to detailed experimental studying. Their viscosity, smelting temperature and phase structures are determined. Viscosity of tested slags was determined by the amplitude-resonance variant of oscillatory viscometry method. Values of slags viscosity depending on temperature are experimentally determined. Slags viscosity in the interval of 1500-1150 °C was within the limits of 1,2-7,7 Pa·s. Temperature of slags full melting - within the limits of 1470-1544 °C. Crystallization temperature of slags was determined by the method of half-logarithmic processing of viscosity polytherms. The equations for calculation of phase structure are presented. It is found, the slags phase structure is basically presented by hedenbergite and pseudowollastonite, diopside and anorthite. It is established, that in both slags (modelling slags at smelting on matte and ferronickel) dominating phase is hedenbergite (melting temperature 1230 °C) which characterizes temperature of slags melting. The slags with composition obtained at ONO processing on ferronickel, contain less quantity of iron oxide and have higher viscosity and melting temperature, than the slags modelling composition of slags at nickel matte obtaining.

Key words: cobalt-nickel ore, nickel-containing matte, ferronickel, slag, nickel, cobalt, slag viscosity, melting temperature, phase structure, composition.

Поступила 05.02.2015