

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

**Институт металлургии  
и материаловедения  
им. А.А. Байкова РАН**

**80 лет**

Москва

ИМЕТ РАН

2018 г.

**УДК 669.1; 546.1; 546.3**

Институт металлургии материаловедения им. А.А. Байкова РАН – 80 лет.  
Сборник научных трудов.  
М.: Интерконтакт Наука, 2018, 644 с.

ISBN 978-5-902063-58-2

Сборник подготовлен в связи с 80-летием создания Института Металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук. В статьях содержатся материалы по основным направлениям научной деятельности в области металлургии черных, цветных и редкоземельных металлов, материаловедения металлических, керамических, нанокристаллических, композиционных материалов, развития методов исследования состава, структуры и свойств материалов.

Материалы сборника могут представлять интерес для ученых и сотрудников научно-исследовательских и учебных институтов и университетов, промышленных предприятий, работающих в области металлургии черных, цветных и редких металлов, материаловедения неорганических материалов и методов исследования.

*Редакционная коллегия*

Академик К.А. Солнцев (ответственный редактор), академик О.А. Банных (зам. Ответственного редактора), академик В.М. Бузник, академик В.М. Иевлев, академик Ю.В. Цветков, чл.-корр. РАН М.И. Алымов, чл.-корр. РАН С.М. Баринов, чл.-корр. РАН Г.С. Бурханов, чл.-корр. РАН Григорович К.В., чл.-корр. РАН А.Г. Колмаков, чл.-корр. РАН В.С. Комлев, д.ф.-м.н. С.В. Симаков, к.т.н. О.Н. Фомина (ответственный секретарь)

ISBN 978-5-902063-58-2

© ИМЕТ РАН, 2018

## Новые комплексные подходы к использованию окисленных никелевых руд

*Г.Б. Садыхов, К.Г. Анисонян, Д.Ю. Копьев, Т.В. Олюнина, Ю.В. Заблоцкая, К.В. Гончаров, Н.В. Серова, М.Ш. Хасанов*

ИМЕТ РАН

Email Sadykhov@imet.ac.ru

DOI: 10.30791/978-5-902063-58-2-66-86

### Введение

В лаборатории «Проблем металлургии комплексных руд» им. акад. И.П. Бардина ИМЕТ РАН долгие годы ведутся исследования по разработке новых технологических процессов, позволяющих решить проблемы комплексного использования сырья сложного состава, такого как титаномагнетиты, лейкоксеновые песчаники, хромсодержащие циркон-рутил-ильменитовые россыпи, сульфидные медно-никелевые, окисленные (латеритные) никелевые и другие виды руд и концентратов. В последние пять лет окисленные никелевые руды стали наиболее важным объектом для научных исследований, проводимых коллективом лаборатории [1-3].

Минерально-сырьевая база производства никеля представлена в основном сульфидными медно-никелевыми и окисленными никелевыми рудами. Около 70% мировых запасов никеля приходится на окисленные никелевые руды и 30% – на сульфидные [4-7]. Несмотря огромные запасы латеритных руд, на их долю приходится всего около 35% производимого никеля, что связано с высокой себестоимостью получаемой продукции.

Латеритные никелевые руды условно делят на железистые (лимонитовые) и магнезиальные силикатные (сапролитовые). В железистых рудах содержится: 0,8-1,3% Ni, 0,08-0,20% Co, 35-45% Fe, 5-7% MgO, 6-10% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 10% SiO<sub>2</sub>. Основными минералами этих руд являются гетит, гидрогетит, маггемит, гематит, гидрогематит. Магнезиально-силикатные руды содержат 1,5-3,0% Ni, 0,04-0,06% Co, 20-22% Mg, 12-20 % Fe и 30-50% SiO<sub>2</sub>. Они представлены магнезиевыми, алюмомагнезиевыми и алюмо-железо-магнезиевыми силикатами и свободным кварцем.

Месторождения окисленных никелевых руд имеют зональное строение. Верхний слой представлен железистыми рудами и занимает около 70% месторождения, остальное – силикатные руды [8]. Между слоями силикатных и железистых руд присутствует переходной слой (смешанные

руды) из магнезиальных железистых гидросиликатов. Доля природно-смешанных руд преобладает в регионах с сухим климатом. Смешанные руды содержат 1,3-2,0% Ni, 0,05-0,10% Co, 20 - 30 % Fe, 6-15% MgO, 10-25% SiO<sub>2</sub> и до 10% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

В силикатных рудах никель входит в кристаллическую решетку силикатов, изоморфно замещая магний и железо. В лимонитовых рудах никель или изоморфно замещает железо в железистых минералах, или находится в адсорбированном виде. Кобальт входит в решетки оксидов железа и асболана (Co,Ni)O·MnO<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O(марганцевый оксидный минерал) [9].

Латеритные никелевые руды небогатимы и непосредственно поступают на переработку пиро- или гидрометаллургическими способами в зависимости от их химического состава. Из-за низкого содержания никеля и кобальта в таких рудах себестоимость получаемой продукции обычно высокая, а применяемые технологии не всегда являются экономически эффективными.

### **Существующие технологии переработки окисленных никелевых руд**

В настоящее время железистые и смешанные руды в основном перерабатываются с применением двух гидрометаллургических способов: сернокислотное автоклавное выщелачивание (HPAL процесс) и аммиачно-карбонатное выщелачивание после предварительного восстановительного обжига руды (Caron процесс) [4, 7, 10]. Первый применяется для переработки лимонитовых руд, а второй – для переработки как лимонитовых, так смешанных руд. Разработаны и предложены другие гидрометаллургические технологии: атмосферное выщелачивание серной, соляной и азотной кислотами, кучное сернокислотное выщелачивание и др. Но эти способы по определенным причинам не нашли применения в промышленности. Переработка силикатных руд осуществляется в основном пирометаллургическими способами: электроплавка (Elkem процесс) с получением ферроникеля- FeNi, доменная плавка с получением никелевого чугуна и кричный процесс (Krupp-Renn процесс) с получением крицы FeNi. При необходимости для переработки сапролитовых руд также применяется атмосферное сернокислотное выщелачивание.

Все указанные способы имеют свои недостатки и преимущества, при этом они очень чувствительны к изменениям химического и фазового составов исходной латеритной руды. С другой стороны, высокая себестоимость никеля, получаемого из латеритных руд, из-за очень низкого

его содержания в руде, сильно влияет на экономическую эффективность этих технологий и зависит от цены на никель на мировом рынке.

В последние 10 лет существенное снижение цены на никель, а также повышение цен на энергоресурсы привело к закрытию многих предприятий по производству никеля из латеритных руд как гидрометаллургическим, так и пирометаллургическим способами. Поэтому для снижения себестоимости никеля, производимого из латеритных руд, необходимо разрабатывать новые технологические процессы, а также совершенствовать существующие технологии переработки этих руд с учетом всех тонкостей этих производств (состав и технологические свойства используемого сырья).

Технология выплавки ферроникеля или никелевого чугуна в руднотермических электропечах требует использования качественного и богатого по никелю сырья, дорогой электроэнергии и кокса, что существенно повышает себестоимость никеля. В доменной плавке используют дорогой восстановитель – кокс, и содержание никеля в чугуне очень сильно зависит от содержания железа в руде из-за высокой степени восстановления его в чугун. В регионах, где существует дефицит электроэнергии, одним из перспективных направлений является переработка латеритных никелевых руд во вращающихся печах с прямым получением ферроникеля в виде крицы. Все энергетические затраты в этом процессе обеспечиваются за счет использования угля или угля совместно с природным газом.

Кричный процесс был разработан в 30-е годы XX века в Германии (под названием (Krupp-Renn процесс) для получения железа из низкокачественных железных руд. Затем был применен в Германии, Греции и Японии для переработки окисленных никелевых руд с получением крицы ферроникеля [11]. В настоящее время по кричной технологии работает только одно предприятие в Японии – завод Oheyama компании Nippon Yakin Kogyo. Там применяют богатые по никелю высокомагнезиальные силикатные (гарниеритовые) руды. При этом получается ферроникель, содержащий 18 – 25% Ni, который поступает на сталелитейное производство в Кавасаки, принадлежащее этой же компании [12].

Сущность кричного процесса заключается в том, что шихта, состоящая из руды, флюсовых добавок известняка и других материалов и твердого восстановителя (бурого или каменного угля, антрацита, кокса) постепенно нагревается во вращающейся трубчатой печи до размягчения и перехода в вязкое состояние. Частицы восстановленного металлического железа с никелем при вращении печи скатываются в сферические гранулы - крицы, которые после дробления и измельчения охлажденной массы

отделяют от шлака грохочением (или отсадкой) и магнитной сепарацией [11, 13]. Содержание никеля в крице колеблется в пределах 9-25% в зависимости от его содержания в руде и соотношения Ni/Fe. Кричный процесс существует более 80 лет, но многие сложные вопросы этого процесса описаны в литературе либо очень слабо, либо практически не освещаются.

Учитывая большую актуальность проблемы использования латеритных никелевых руд, в данной работе на основании результатов многосторонних исследований на различных типах руд (табл. 1.) детально обсуждаются некоторые фундаментальные вопросы, связанные с их переработкой различными пиро- и гидрометаллургическими способами с получением никеля и кобальта.

### Кричная технология переработки латеритных никелевых руд

Несмотря на простое аппаратное оформление, кричный процесс является очень сложным, чувствительным к различного рода изменениям, особенно состава руды и используемых флюсовых добавок, условий подготовки шихты и соотношения компонентов в шлаке, условий осуществления восстановительного процесса во вращающейся печи, температурного режима и теплового режима печи и т.д. Все эти факторы взаимосвязаны, поэтому требуется вести кричный процесс при правильном сочетании этих факторов. Нарушение одного из них может привести к серьёзному нарушению хода процесса и впоследствии к его остановке.

Таблица 1

Химические составы латеритных руд

Содержание в руде, %										
Ni	Co	Fe	MgO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MnO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	S	п.п.п.
Силикатные руды										
2,36	0,03	13,2	21,2	42,6	2,0	0,1	0,23	0,4	0,03	11,2
1,93	0,03	15,9	14,5	32,5	1,7	0,1	0,25	0,9	0,03	14,1
1,82	0,05	14,2	22,2	42,1	2,6	0,1	Н.о.	Н.о.	0,04	13,7
1,69	0,09	18,7	13,5	39,9	0,5	0,3	Н.о.	Н.о.	0,02	7,57
0,77	0,06	16,9	21,7	33,1	3,1	1,4	Н.о.	0,6	0,05	13,6
1,07	Н.о.	12,1	18,3	44,1	7,1	1,3	Н.о.	Н.о.	0,04	11,1
Смешанные руды										
1,01	0,10	23,4	10,2	38,4	6,7	0,5	0,36	0,91	0,01	11,9
1,03	0,09	21,1	9,3	35,1	7,2	1,1	0,28	0,99	0,07	12,5
0,89	0,07	19,2	11,0	39,7	7,1	1,0	0,21	1,65	0,05	13,2
Лимонитовые руды										
1,31	0,21	40,9	3,2	20,6	4,2	0,1	0,72	Н.о.	0,03	12,0
1,04	0,07	42,1	1,0	8,60	5,4	0,6	0,45	1,6	0,05	11,7

Помимо этого другой немаловажной и трудноразрешимой проблемой в кричной технологии является образование шлаковых настывлей на границе зон, где твердый материал с повышением температуры до 1150 до 1200°C сначала размягчается, а при температуре выше 1250°C постепенно переходит в полурасплавленное состояние. На образование настывлей влияют различные факторы: изменение состава руды, использование неагломированной шихты, низкая степень восстановления оксидов железа в зоне восстановления, нестабильный тепловой режим печи и другие. При нарушении теплового режима печи и изменении состава шихты эти настывли образуют в области температур 1000-1250°C шлаковое кольцо. Для устранения шлакового кольца часто приходится останавливать работу печи, что резко снижает эффективность кричного процесса.

#### *Определение состава шихты*

В кричном процессе обжиг магнезиальных силикатных руд осуществляется с добавками известняка или других кальцийсодержащих материалов. Для достижения положительных результатов при содержании в руде до 10-12% MgO рекомендуется поддержание соотношения  $(CaO+MgO)/SiO_2$  (основности шлака) в пределах 0,15-0,30. При этом кричные шлаки обычно содержат 55-60% SiO<sub>2</sub> при соотношении  $Al_2O_3/SiO_2 = 0,22-0,40$ . Поэтому при необходимости вместе с известняком в шихту добавляют алюминийсодержащие материалы. В случае использования высокомагнезиальных руд, содержащих до 20-25% MgO, эти правила нарушаются. Из-за высокой температуры плавления магнезиальных силикатов и кварца при использовании высокомагнезиальных силикатных руд температура размягчения шлака сильно повышается. Хотя использование добавок известняка и позволяет снизить температуру плавления шлака до 1300-1400°C, но при высоких содержаниях MgO применение большого расхода CaCO<sub>3</sub> неприемлемо из-за повышения основности шлака. При повышении температуры текучесть шлака увеличивается, частицы восстановленного железа обычно оседают на дно печи, науглероживаются и образуют жидкий слой высокоуглеродистого металла. В отличие от основных шлаков кислые шлаки имеют высокую вязкость, что благоприятно сказывается на слиянии мелких частиц металла в крупные зерна и позволяет этим зернам находиться в шлаке во взвешенном состоянии. Поэтому при использовании высокомагнезиальных силикатных руд, особенно с низким содержанием кремнезема (30-42% SiO<sub>2</sub>), для снижения основности шлака становится необходимым использование кремнийсодержащих добавок.

Однако наличие в кислых шлаках избыточного свободного кремнезема в виде крупных полимерных и малоподвижных кремнекислородных анионов обуславливает очень высокую его вязкость, что сильно затрудняет коагуляцию мелких металлических частиц в крупные гранулы. Для снижения вязкости и при одновременном достижении необходимой плавкости шлаков используют в качестве добавки  $Al_2O_3$  в количестве, соответствующем массовому отношению  $Al_2O_3/SiO_2 \geq 0,2$ . Таким образом, при обжиге высокомагнезиальных руд для уменьшения основности шлака и снижения температуры размягчения благоприятные условия достигаются при использовании одновременно известняка и алюминийсодержащих добавок. При наличии в шихте в достаточном количестве избыточного кремнезема добавки  $CaO$  и  $Al_2O_3$  в широком диапазоне содержания  $MgO$  способствуют образованию в шлаке алюминийсодержащих силикатов пироксеновой группы –  $Ca(Mg,Fe,Al)[(Si,Al)_2O_6]$ , температура плавления которых находится в более низкой области – около  $1300^\circ C$  (рис. 2). Другими словами под воздействием  $CaO$  и с участием  $Al_2O_3$  большая часть тугоплавких магнезиальных силикатов ( $(Mg,Fe)_2SiO_4$  и  $(Mg,Fe)SiO_3$ ) разрушается и часть  $MgO$  связывается в легкоплавкие алюмосиликаты. Помимо этого небольшая добавка  $Al_2O_3$  (6-7%) к кварцу снижает его температуру плавления до  $1585^\circ C$  (на  $140-150^\circ C$ ) из-за образования эвтектики. Совокупность этих факторов позволяет существенно снизить температуру плавления шлака.

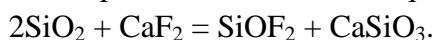
В то же время добавка к кричному шлаку глинозема и кремнезема помимо снижения температуры плавления шлака и увеличения температурного интервала его размягчения вызывает повышение краевого угла смачивания, т.е. повышение межфазного натяжения. Понижение межфазного натяжения в кричном процессе крайне нежелательно, так как это затрудняет коагуляцию мелких частиц железа и никеля в крупные образования (в зерна крицы диаметром 3-5 мм) и неблагоприятно сказывается на стойкости футеровки печи. Поэтому добавка глинозема и других компонентов, способствующих повышению межфазного натяжения, является целесообразной. Этот факт подтвержден промышленной практикой производства крицы во вращающихся печах [11]. В качестве совместных добавок кремнезема и глинозема наиболее приемлемо использование каолиновых глин различных марок, алюмосиликатных зол от сжигания угля, доменного шлака, боксита и других материалов.

Однако следует отметить, что при обжиге высокомагнезиальных руд количество добавки  $Al_2O_3$  ограничивается. При существенном увеличении содержания  $Al_2O_3$  в шлаке возрастает вероятность образования устойчивой



тугоплавкой шпинели  $MgAl_2O_4$  ( $T_{пл.} = 2135^\circ C$ ), что приводит к повышению вязкости шлака. Поэтому в каждом случае в зависимости от состава руды расход этих добавок должен определяться опытным путем. При оптимальных соотношениях компонентов формирование благоприятного фазового состава шлака происходит при содержании в нем 5,5-7% CaO и отношении  $Al_2O_3/SiO_2 \geq 0,2$ .

При низких содержаниях в шлаке  $Al_2O_3$  и при отношении  $Al_2O_3/SiO_2 < 0,2$  ухудшаются технологические свойства шлаков, что выражается в заметном повышении температуры плавления и вязкости шлака. Устранение этих недостатков достигается путем применения небольшого количества флюорита ( $CaF_2$ ), который снижает температуру размягчения шлака и повышает межфазовое натяжение. Одновременно уменьшается вязкость шлака.  $CaF_2$  в основном участвует в роли деполимеризатора, который разрывает цепочечные структуры кремнезема и повышает содержание анионов кислорода в расплаве по следующей реакции:



При введении в шихту 1%  $CaF_2$  содержание CaO в шлаке увеличивается на 0,75%. Это приводит к повышению основности и текучести шлака, а также к уменьшению его вязкости. Совокупность этих факторов требует применения ограниченного количества флюорита (0,5-1,0%  $CaF_2$ ) при обжиге высокомагнезиальных руд, а также корректировки количества добавки известняка в сторону его уменьшения.

#### *Процессы крицеобразования*

Выше было отмечено, что при восстановительном обжиге высокомагнезиальных силикатных руд с флюсовыми добавками до температуры  $1200^\circ C$  процесс протекает главным образом в твердой фазе. В этих условиях свободные оксиды железа и часть оксидов никеля восстанавливается до металлического состояния, но из-за отсутствия кинетических условий укрупнения металлических частиц не происходит (рис. 1). При температуре  $1250^\circ C$  в системе начинается размягчение шихты с одновременным интенсивным взаимодействием магнезиальных силикатов с другими компонентами шихты. В результате формируются новые шлаковые фазы, что сопровождается высвобождением металлических частиц ферроникеля. Однако из-за высокой вязкости шлака еще происходит их заметное укрупнение (рис. 1, белые точки), размер которых не превышает 5-10 мкм.

Интенсивное укрупнение металлических частиц начинается при температуре  $1300^\circ C$  и выше. Процесс идет по следующему механизму. В

вязком шлаке выделяющиеся в результате восстановления газа образуют вокруг мельчайших металлических частиц мелкие пузырьки, которые стремятся из центра на поверхность шлака и выносят с собой частицы металла. При встрече в расплаве мелкие пузырьки лопаются и сливаются с образованием газового пузырька большего размера. При этом в результате столкновения происходит слияние и укрупнение мельчайших частиц металла. Этот процесс достаточно наглядно отражен на микрофотографиях шлаков, полученных при обжиге магнезиальных руд с оптимальными флюсовыми добавками в области температур 1300-1350°C (рис. 2, а-г). При умеренной вязкости шлака и высоком межфазном поверхностном натяжении процесс существенно ускоряется, газовые пузырьки с металлическими частицами быстро фильтруются через кислый шлак, затем сливаются с образованием достаточно крупных зерен ферроникеля, и шлак практически полностью освобождается от восстановленных частиц ферроникеля (рис. 2, д-з).

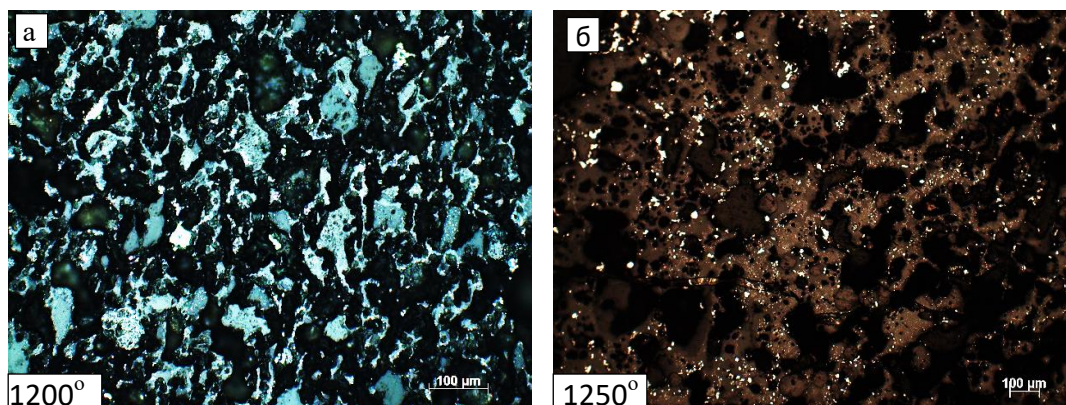


Рис.1. Микроструктуры продуктов восстановительного обжига буруктальской сапролитовой руды с флюсовыми добавками при температурах 1200 и 1250°C. Светлые точки – частицы ферроникеля.

При перемешивании шлака, особенно при обжиге во вращающейся печи, слияние металлических зерен существенно ускоряется, в результате чего образуются крицы. На практике во вращающейся печи укрупнение может продолжаться в течение 30 - 90 минут.

Скорость формирования крицы из мелких частиц определяется технологическими свойствами шлака. При высоком межфазном поверхностном натяжении и умеренной вязкости шлака формируются частицы ферроникеля сферической формы, и слияние их идет достаточно быстро с образованием крицы практически с монолитной плотностью без включений шлака. Увеличение или уменьшение продолжительности процесса

крицеобразования регулируют изменением скорости вращения трубчатой печи. При этом отсутствие или присутствие незначительного количества мелких частиц металла в шлаке является главной предпосылкой для достижения высокой степени извлечения никеля из руды при последующей магнитной сепарации измельченного клинкера.

При снижении вязкости шлака одновременно понижается межфазное поверхностное натяжение. Тогда при укрупнении металлических частиц из-за повышения смачиваемости металла шлаком образуются не сферические зерна, а более угловатые или совсем неправильной формы (рис. 3). Это приводит к увеличению содержания шлаковых включений в крицах и, следовательно, к снижению их качества.

После формирования крицы наличие в шлаке остаточных мелких металлических частиц (рис. 4) косвенно указывает на некорректность состава шихты или температурного режима обжига. Такое обстоятельство отрицательно влияет на результаты извлечения никеля.

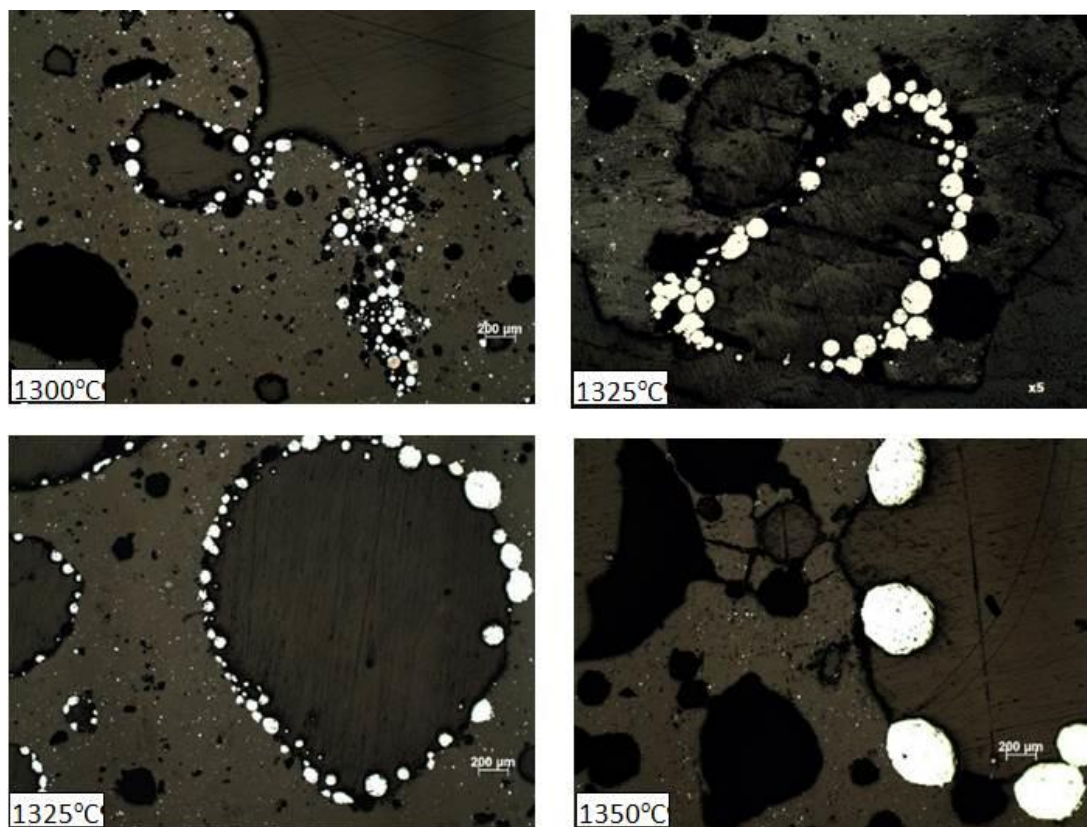


Рис.2. Укрупнение металлических частиц ферроникеля при обжиге буруктальских магнезиальных руд с флюсовыми добавками в области температур 1300-1350°C.

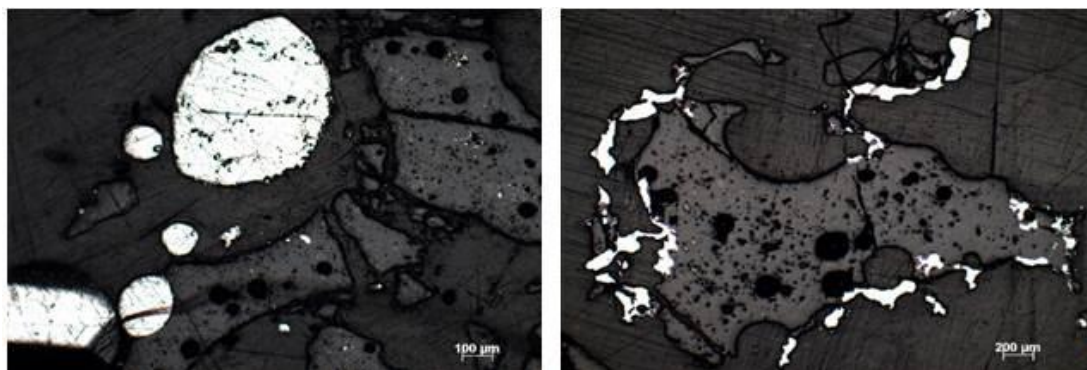


Рис.3. Влияние вязкости шлака на формирование зерен ферроникеля при температуре 1300°C.

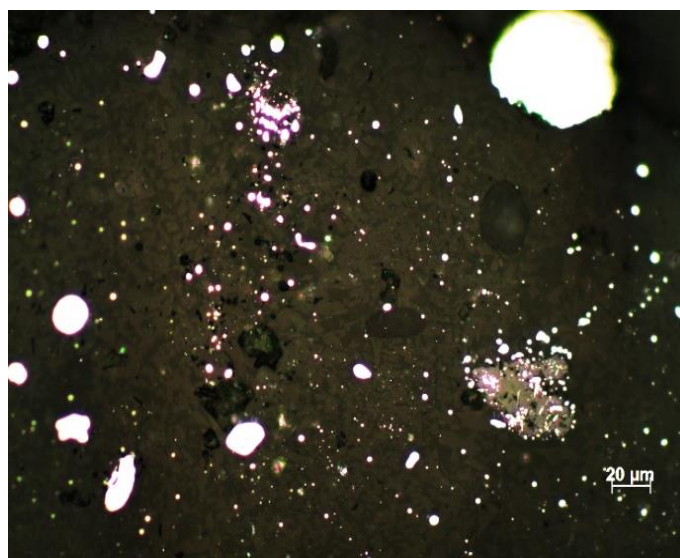


Рис.4. Микрофотография шлака после завершения процесса укрупнения металлической фазы при температуре 1300-1325°C ( белые точки – ферроникель).

Другим важным фактором, влияющим на технологические свойства кричных шлаков и формирование крицы, является содержание в шлаке оксида железа ( $\text{FeO}$ ), количество которого при использовании сапролитовых руд должно находиться в пределах 6-10 (в зависимости от основности и других свойств шлаков). При увеличении содержания  $\text{FeO}$  основность шлака повышается и вязкость понижается. Помимо этого шлаки с повышенным содержанием железа, из-за их высокой активности, являются очень агрессивными и быстро разрушают футеровку печи в зоне высоких температур (1300-1350°C). Такие шлаки становятся очень чувствительными к изменению температуры. При понижении температуры они быстро застывают и создают проблему в зоне выгрузки через порог печи. А наличие

избытка восстановителя в шлаке может привести к нарушению технологического процесса, вызванного повышением вязкости шлака и науглероживанием металла. Чтобы избежать этих негативных явлений, кричный процесс требуется осуществлять с точной корректировкой количества твердого восстановителя (кокса или антрацита).

### *Шлаковое кольцообразование*

Налипание материала на футеровку печи в зоне размягчения шихты и нарастание настывлей с образованием шлакового кольца в области температур 1000-1250°C является характерной особенностью кричной технологии. Этому так же способствуют расслоение шихты и оседание тонкой фракции, состоящей в основном из глинистых минералов, в нижний слой. Глинистые минералы при температуре 1000-1100°C взаимодействуют с CaO (продукт разложения известняка) и образуют железистое алюмосиликатное стекло с температурой плавления 950-1100°C. В результате оплавления тонкого материала на стенках печи образуется липкий слой, на который налипают крупные частицы шихты. Этот слой постепенно разрастается и затрудняет продвижение шихтовых материалов. В результате длина шлакового кольца в печи в температурном интервале 1000-1250°C может достигать двух метров и больше. В этих случаях для устранения шлакового кольца приходится останавливать работу печи, что сильно ухудшает технико-экономические показатели переработки магнезиальных силикатных руд по кричной технологии.

Расслоения шихтовых материалов во вращающейся печи можно избежать при использовании брикетированной шихты для обжига, а для устранения образования шлакового кольца необходимо в печи устранить температурную зону налипания шихтовых материалов в области 1100-1250°C, где твердый материал постепенно размягчается и переходит в полужидкое состояние. Это становится возможным при осуществлении восстановительного обжига на двухступенчатой установке, состоящей из двух вращающихся печей, связанных между собой передаточной камерой. В одной печи происходит нагрев шихты и восстановление части железа и никеля до металлического состояния, а в другой (кричной) печи происходит довосстановление металлов и укрупнение металлических частиц с формированием крицы ферроникеля. В печи восстановления все процессы протекают в твердой фазе при температуре до 1000-1150°C, а в кричной - в полужидком состоянии шлака при 1300-1350°C. В зоне загрузки горячих брикетов температура стенок кричной печи должна быть 1320-1350°C и выше

в зависимости от состава шихты и используемых добавок. В этих условиях брикеты быстро размягчаются и усваиваются шлаковой ванной, в результате чего устраняются нежелательные процессы налипания и образования настывлей. В связи с тем, что каждая печь двухступенчатой установки имеет самостоятельный привод, процессы восстановления в первой печи не лимитируются более медленными процессами крицеобразования во второй печи. Другими словами, становится возможным ускорить процесс восстановления железа в области низких температур (до 1100-1150°C), т.е. увеличить ее производительность. Это позволит также снизить удельный расход топлива и твердого восстановителя в результате ограничения его газификации топочными газами печи.

Совокупность вышеуказанных факторов позволит существенно улучшить технико-экономические показатели кричной технологии переработки сапролитовых руд в целом.

### **Исследования по использованию низкосортных сапролитовых руд в кричной технологии**

В кричной технологии обычно используют качественные сапролитовые руды с содержанием железа 12-15%, а в худшем случае до 17-18%. Высокое содержание железа в руде (20-25%) делает процесс менее эффективным из-за получения бедной по никелю (4-8%) крицы. Помимо этого использование в кричном процессе высокожелезистых сапролитовых руд может сопровождаться другими проблемами: 1 – повышение вероятности налипания шихтовых материалов в трубчатой печи в области температур 1000-1150°C; 2 – снижение поверхностного натяжения между шлаком и металлом, т.е. повышение смачиваемости металла шлаковым расплавом, что обычно отрицательно сказывается на процессе формирования крицы; 3 – повышение агрессивного действия железистого силикатного шлака на футеровку кричной печи.

С другой стороны, благодаря большим запасам, низкосортных сапролитовых руд с повышенным содержанием железа, использование их в кричном процессе с получением качественной крицы ферроникеля позволило бы существенно расширить сырьевую базу производства ферроникеля кричным способом и повысить эффективность комплексной разработки латеритных никелевых месторождений в целом.

Исследования по восстановительному обжигу проводились на низкосортных сапролитовых рудах, содержащих 20-25% Fe (табл. 1). Процесс проводили с различными флюсовыми добавками для определения

оптимального состава шихты и параметров обжига, позволяющих получить богатую по никелю крицу ферроникеля.

Показано, что при восстановительном обжиге железистых сапролитовых руд при определенных соотношениях флюсовых добавок становится возможным существенно ограничить активность железа в силикатном шлаке в области температур 1300-1350°C. При использовании сапролитовой руды, содержащей 24,3% железа и 1,0% никеля, при оптимальном составе шихты и расходе восстановителя содержание никеля в металлической фазе достигает 10-13%. При этом степень восстановления железа из руды в металл составляет примерно 30-35%. Дальнейшее восстановление железа из силикатного шлака сильно ограничивается, несмотря на присутствие в шлаке избытка твердого восстановителя. В этих условиях, в частности при повышении температуры восстановительного обжига до 1325°C, благодаря высокому межфазному поверхностному натяжению в шлаке после завершения восстановления активной части железа избыток твердого восстановителя в виде сажи всплывает на поверхность шлака (рис. 5). Укрупнение и слияние металлических частиц с формированием крицы завершается при указанной температуре в течение 30 минут. При этом шлак практически полностью освобождается от металлических частиц (рис. 6), что очень важно для получения качественной крицы с минимальным содержанием включений шлака при гравитационном обогащении клинкера после его закалки в воде.

Однако было выявлено, что в очень кислых шлаках, содержащих более 60% SiO<sub>2</sub>, наряду с ограничением восстановления железа, существенно ограничивается и восстановление никеля из силикатного расплава. Содержание его в металлической фазе снижается с 11-13 до 8-9%. Это обстоятельство требует очень внимательного подхода к определению состава шихты при использовании железистых сапролитовых руд в кричном процессе.

На основании выполненных исследований было показано, что при использовании сапролитовых руд с высоким содержанием железа при определенном составе температуру восстановительного обжига шихты в зоне крицеобразования можно снизить до 1300-1325°C. Это позволит, во-первых, максимально ограничить восстановление железа из шлакового расплава, т.е. создать необходимые условия для получения богатой по никелю крицы, а во-вторых, существенно снизить агрессивное воздействие железистого шлака на футеровку кричной печи и увеличить срок ее службы.

## **Исследования по гидрометаллургическому извлечению никеля и кобальта из железистых латеритных руд**

При переработке железистых латеритных руд применяемые гидрометаллургические технологии должны быть направлены, в первую очередь, на селективность извлечения никеля и кобальта с получением первичного качественного полупродукта. Это необходимо для исключения или существенного ограничения образования экологически вредных отходов

Автоклавная сернокислотная технология переработки железистых латеритных руд хотя и позволяет достичь высокой степени извлечения никеля и кобальта, но она очень чувствительна к составу руды [4]. Присутствие в руде повышенного содержания MgO существенно ухудшает технико-экономические показатели этого процесса. Помимо этого форма нахождения никеля в руде отрицательно влияет на параметры автоклавного выщелачивания. Если никель в руде находится в адсорбированной форме, то его извлечение существенно облегчается, т.е. процесс выщелачивания можно проводить при умеренных температуре и давлении. Если никель находится в структуре железистых минералов в изоморфной форме, то для полного разложения этих минералов и растворения оксида никеля требуется вести процесс при более высоких температурах (270-280°C) и существенно больших расходах серной кислоты (300-400 кг/т). При этом повышение содержания магния в руде приводит к дополнительному увеличению расхода кислоты. Эти недостатки присущи и технологиям сернокислотного кучного выщелачивания, и атмосферного выщелачивания латеритных руд, но с более высоким расходом серной кислоты – до 500-700 кг/т руды. При этом, чем больше расход кислоты, тем больше расход известняка на нейтрализацию кислотных растворов или пульп, в результате которой образуются в огромном количестве твердые ультрадисперсные серосодержащие железистые отходы. Все эти факторы создают серьезную экологическую нагрузку на окружающую среду.



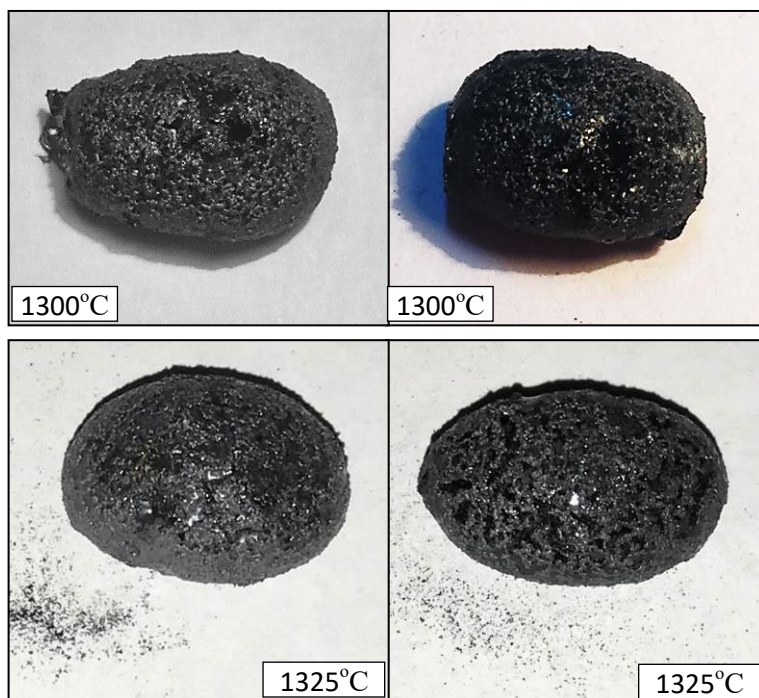


Рис.5. Общий вид обожженных таблеток смешанной латеритной руды (24,3% Fe) с флюсовыми добавками при температурах 1300 и 1325оС. Черный порошок – угольная сажа.

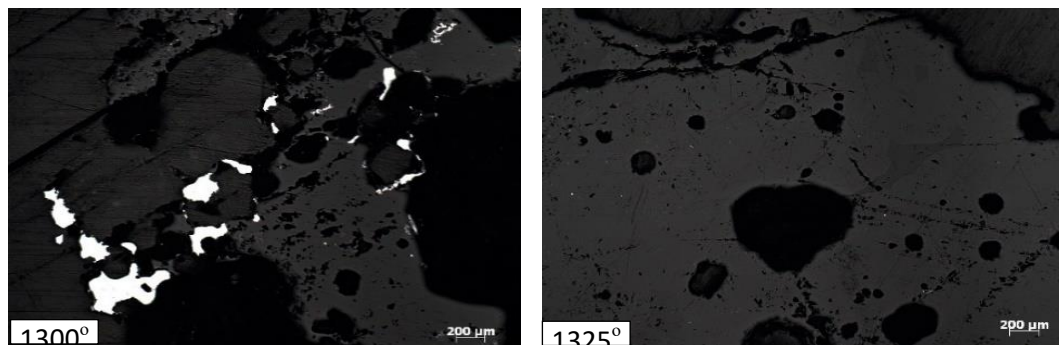


Рис.6. Микроструктуры шлаков, полученных при восстановительном обжиге смешанной руды (24,3% Fe) с флюсовыми добавками при температуре 1300 и 1325оС. Белое – металл, темно-серое – шлак.

Форма нахождения никеля в железистых латеритных рудах существенно влияет на извлечение никеля при выщелачивании и другими кислотными реагентами – азотной или соляной кислотой.

Таким образом, в вышеуказанных технологиях переработки железистых латеритных руд не обеспечиваются условия для селективного

извлечения никеля и кобальта в раствор, а их извлечение происходит за счет полного разложения рудного сырья кислотными растворами.

Селективное извлечение никеля происходит в технологии аммиачно-карбонатного выщелачивания латеритных руд с предварительным восстановительным обжигом руды. Восстановительный обжиг руды обеспечивает избирательность растворения никеля и кобальта при выщелачивании огарка [4]. Хотя эта технология позволяет перерабатывать как лимонитовые, так и смешанные латеритные руды, но в ней степени извлечения никеля и кобальта очень низкие: для никеля она составляет 60-85%, для кобальта - 20-40%, в редких случаях достигает 60%.

При применении аммиачно-карбонатной технологии восстановительный обжиг руды проводится в многоподовых печах Герресгофа в интервале температур 650-800°C. После восстановительного обжига огарок охлаждают до 150-250°C в инертной атмосфере, затем закачивают (пассивируют) в оборотном аммиачно-карбонатном растворе и выщелачивают растворами, содержащими 65-85 г/л  $\text{NH}_3$  и 35-45 г/л  $\text{CO}_2$ . Выщелачивание пульпы в аммиачно-карбонатном растворе осуществляют при аэрации воздухом при температуре около 40°C и Т:Ж = 1:6,0-6,5. Общая продолжительность процесса составляет 2,0-2,5 часа [4].

При аммиачно-карбонатном выщелачивании с подачей воздуха вместе с никелем и кобальтом растворяется и металлическое железо. Железо в аммиачных растворах образует неустойчивые соединения, которые при наличии окислителя легко разлагаются с выделением гидроксида железа –  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Это сопровождается соосаждением никеля и, особенно, кобальта, что приводит к существенному снижению степени их извлечения. Поэтому при восстановительном обжиге приходится максимально снижать содержание металлического железа в огарке, а это приводит к снижению степени восстановления никеля и кобальта. Присутствие марганца и серы увеличивает потери кобальта с твердым остатком [4]. Следует отметить, что указанные выше низкие показатели по извлечению металлов в аммиачно-карбонатной технологии связаны с характерными особенностями процесса выщелачивания.

При аммиачно-карбонатном выщелачивании повышение температуры выше 40-45°C и при концентрации аммиака в растворе 70—85 г/л приводит к увеличению парциального давления аммиака в системе, вследствие чего увеличиваются его потери. Уменьшение отношения Ж : Т ниже 6 : 1 приводит к потере кобальта при концентрации его в растворе более 0,2 г/л, а также усложняет условия поддержания температурного режима

процесса. Присутствие серы в топливе и восстановителе (мазуте) приводит к потере металлов в виде сульфидов в составе твердой фазы (рудных хвостов) и к увеличению расхода аммиака из-за образования сульфата аммония.

Таким образом, совокупность вышеуказанных недостатков не позволяет улучшить показатели аммиачно-карбонатной технологии. Вероятно, по этим причинам производство на крупном предприятии Yabulu (35 тыс. т никеля и 2,5 тыс. т кобальта в год) в Австралии недавно было остановлено.

Известны работы по усовершенствованию аммиачно-карбонатной технологии [14-16]. Однако все эти работы, в основном, посвящены стадии предварительного восстановительного обжига латеритных руд. Учитывая, что в аммиачно-карбонатной технологии низкое извлечение никеля и кобальта в большей степени связано с особенностями процесса выщелачивания в аммиачных растворах, то указанные способы не устраняют основные недостатки, присущие данной технологии.

Для повышения эффективности извлечения никеля и кобальта из железистых латеритных руд, особенно на стадии выщелачивания, требуются другие подходы к гидрометаллургической обработке предварительно восстановленной руды. В связи с этим нами проводились исследования по разработке нового процесса выщелачивания восстановленной латеритной руды. Показано, что при оптимальных условиях восстановительного обжига и выщелачивания можно достичь степени извлечения никеля 87-99% и кобальта 73-80% из руды в раствор. В разработанном процессе выщелачивание огарка осуществляется при отношении Т : Ж в пределах 1 : (3-4). При этом основным критерием для достижения высокой степени извлечения металлов при низких расходах реагента на выщелачивание является присутствие незначительного количества в продукте восстановления вюстита (FeO). Процесс применим как для переработки лимонитовых руд, так и смеси их с сапролитовыми рудами в ограниченном количестве.

### **Исследования по металлургическому обогащению лимонитовых руд**

Низкое содержание никеля и кобальта в латеритных рудах приводит к тому, что разработка новых способов предварительного обогащения железистых никелевых руд с использованием комбинированных технологий является более актуальной, чем непосредственная переработка с получением качественной продукции. Решение этой важной проблемы позволит существенно повысить экономическую эффективность производства никеля из латеритных руд. В связи с этим в лаборатории №1 ведутся исследования

по разработке нового процесса металлургического обогащения лимонитовых руд. Суть этого процесса заключается в восстановительно-сульфидирующем обжиге руды с добавками минерализаторов и с последующей магнитной сепарацией восстановленной руды для получения железоникелевого концентрата, пригодного для дальнейшей эффективной переработки с получением высококачественной никелевой и кобальтовой продукции.

В лаборатории было установлено, что при восстановительном обжиге укрупнение восстановленных металлических частиц происходит с участием более легкоплавких сульфидных фаз. Из-за ограниченной растворимости сульфидов в металлической фазе и достаточно хорошей смачиваемости металла сульфидная фаза частично локализуется на поверхности твердых зерен металла в виде жидкой подвижной пленки, что приводит к существенному увеличению поверхностного натяжения между частицами ферроникеля (покрытых сульфидной пленкой) и оксидной фазы. Это обстоятельство способствует значительному уменьшению кинетических затруднений для миграции и слияния металлических частиц при более низких температурах.

Согласно полученным данным при восстановительно-сульфидирующем обжиге железистых латеритных руд никель и кобальт концентрируются в металлической фазе. Никель в незначительном количестве (0,15-0,2%) присутствует в сульфидной фазе, а в остальных фазах он не обнаружен. Сульфидная фаза представляет собой структуру распада твердого раствора  $\text{FeS-FeO}$  (оксисульфида железа) с выделением вюститита ( $\text{FeO}$ ) и сульфида железа ( $\text{FeS}$ ), располагающихся вокруг зерен ферроникеля (рис. 7). Незначительное содержание в этой фазе никеля, с большой вероятностью, связано с присутствием в ней оксида железа  $\text{FeO}$ , который является достаточно сильным восстановителем по отношению к никелю. Это обстоятельство способствует восстановлению никеля и кобальта до металлического состояния с образованием сплава с железом. В результате сильно упрощается процесс обогащения при использовании только магнитной сепарации, т.е. отпадает необходимость дополнительной операции флотации.

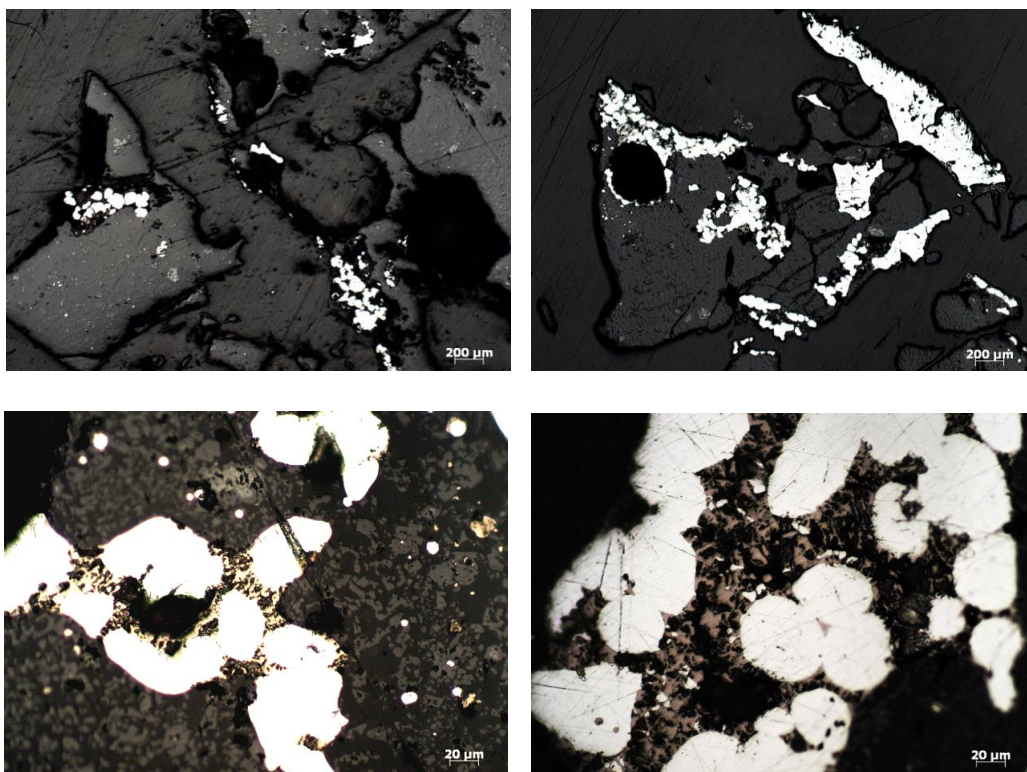


Рис.7. Формирование металлической фазы ферроникеля при восстановительно-сульфидирующем обжиге буруктальской лимонитовой руды с добавками минерализаторов. Белое –металлическая фаза, серое – оксидная фаза, желтые или коричневые – оксисульфид железа.

Было показано, что при определенных условиях восстановительного обжига происходит укрупнение восстановленных металлических частиц до 100-200 мкм и более (рис. 7), что также создает благоприятные условия для обогащения продукта восстановления при применении магнитной сепарации с получением порошкового ферроникелевого концентрата, содержащего 4-6% и более Ni и 0,22-0,50% Co, в зависимости от его содержания в руде. При этом 95% никеля и 83% кобальта извлекаются в магнитную фракцию. Полученный концентрат можно направлять на переработку различными способами, в частности с применением карбонильного способа для получения особо чистых металлических порошков. Гидрометаллургическими способами можно получать чистые никель и кобальт или кристаллический сульфат никеля для производства Li-ионных аккумуляторов. По сообщению TheWestAustralian (17 October 2017) в настоящее время входящая в состав ВНР Billiton компания NickelWest рассматривает планы существенного увеличения производства сульфата никеля (до 200000 т в год) на заводе в

Квинане. После реализации 2-го этапа расширения NickelWest станет крупнейшим в мире производителем сульфата никеля [17].

### Заключение

В работе обсуждаются актуальные проблемы комплексного использования окисленных никелевых руды и результаты исследований по разработке новых технологических процессов переработки этих руд с применением пиро- и гидрометаллургических способов.

Отмечено, что для переработки силикатных (сапролитовых), а также смешанных (низкосортных сапролитовых) руд, наиболее перспективным является усовершенствованный кричный процесс с получением богатого по никелю ферроникеля, который осуществляется на двухступенчатой установке, состоящей из двух вращающихся печей, соединяющихся между собой передаточной камерой.

Для переработки железистых (лимонитовых) руд предлагается два варианта: 1 - гидрометаллургическое извлечение никеля и кобальта по схеме «восстановительный обжиг-- слабокислотное выщелачивание»; 2- пирометаллургическое обогащение, которое включает в себя восстановительно-сульфидирующий обжиг руды и магнитную сепарацию продукта обжига с получением металлического никель-кобальтового концентрата.

### Литература

1. Патент WO 2014133421 A1. Способ переработки латеритных никелевых руд с прямым получением ферроникеля /Садыхов Г.Б., Киселев А.И., Лайнер Ю.А. Оpubл. 04.09.2014 г.
1. Садыхов Г.Б., Анисонян К.Г., Гончаров К.В., Заблочкая Ю.В., Хасанов М.Ш., Олюнина Т.В. Комплексные подходы к повышению эффективности использования окисленных никелевых руд // Сб. тезисов докладов V Международной конференции-школы по химической технологии ХТ16. (Волгоград, 16-20 мая 2016 г.): – Волгоград: ВолГТУ, 2016. – Т.2. – С. 313-315.
2. Садыхов Г.Б., Анисонян К.Г., Олюнина Т.В. Исследования по восстановительному обжигу магнезиальных латеритных руд во вращающихся печах с прямым получением ферроникеля // Физико-химические основы металлургических процессов: сб. материалов международной научной конференции (Москва, 14-17 ноября),? с. 116.
3. Резник И.Д., Ермаков Г.П., Шнеерсон Я.М. Никель (Современное состояние гидрометаллургии окисленных никелевых руд). – М.: Наука и технология, 2001, т.2, 468 с.
4. Dr. Ashok D. Dalvi; Dr. W. Gordon Bacon; Mr. Robert C. Osborne. The Past and the Future of Nickel Laterites.// PDAC 2004 International Convention, Trade Show &

- Investors Exchange. March 7-10, 2004, Inco Limited, 2060 Flavelle Boulevard, Sheridan Park, Mississauga, Ontario, L5K 1Z9 Canada.
5. Nickel Recovery From Reject Laterite by Graeme Goodall. Department of Metals and Materials Engineering. McGill University, Montreal, Canada, May 2007.
  6. Elias M. 2002. Nickel laterite deposits — geological overview, resources and exploration. Giant Ore Deposits, Characteristics, Genesis and Exploration. Cooke, D. and Pontgratz, J. (eds). CODES Special Publication 4. University of Tasmania, Hobart. pp. 205-220.
  7. Elias M. Nickel Laterites in SE Asia. Geology, Technology and Mines. Bali 2013.
  8. Рыжкова С.О. Типы руд и особенности формирования Буруктаьского никелевого месторождения (Южный Урал). Автореферат диссертации. Санкт-Петербург, 2010, 20 с.
  9. Kyle, J. (2010) Nickel laterite processing technologies – where to next? In: ALTA 2010 Nickel/Cobalt/Copper Conference, 24 - 27 May, Perth, Western Australia. <http://researchrepository.murdoch.edu.au/4340>
  10. Савельев Г.П. Производство крицы. – М.: Metallurgizdat, 1963, 100 с.
  11. Watanabe T., Ono, S., Arai H., Matsumori T. Direct Reduction of Garnierite Ore for Production of Ferro-Nickel with a Rotary Kiln at Nippon Yakin Kogyo Co., Ltd., Oheyama Works. *Int. J. Miner. Process.*, 19, 1987, p, 173-187
  12. Цейдлер А.А. Metallurgy of nickel. – М.: Gos. научно-техническое изд-во лит. по черной и цветной металлургии, 1947. 314 с.
  13. Патент РФ № 2333972
  14. Патент УК № 1348031
  15. Патент США № 3656934.
  16. Stuart McKinnon. Nickel West poised to double up Kwinana lithium-ion supply plans. The West Australian. Tuesday, 17 October 2017 9:32AM. <https://thewest.com.au/business/mining/nickel-west-poised-to-double-up-kwinana-lithium-ion-supply-plans-ng-b88631701z>.