

ИССЛЕДОВАНИЯ ВОЗМОЖНОСТИ ПИРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ КОНВЕРТЕРНЫХ ШЛАКОВ НИКЕЛЕВОГО ПРОИЗВОДСТВА

АДИЛОВ Г.А. 

*Адилов Галымжан Алибекович – Кандидат технических наук, научный сотрудник НИЛ «Водородные технологии в металлургии», Южно-Уральский государственный университет (НИУ), г. Челябинск, Российская Федерация
E-mail: adilovg@susu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1012-8097>

Аннотация. В работе рассмотрена возможность переработки конвертерных никелевых шлаков Южно-Уральского никелевого комбината с целью извлечения остаточных металлов и получения товарных продуктов. Исходный шлак содержит значительные количества железа, никеля и серы, находящихся в фазах фаялита и пирита. Проведены эксперименты по восстановительному обжигу окатышей смеси шлака и энергетического угля при 1000 °С в печи сопротивления Таммана. Установлено, что при данной температуре происходит частичное восстановление железа с образованием металлической фазы, содержащей около 1% никеля, но без извлечения железа из пирита. Для выделения металлической фазы проведены пирометаллургические плавки в одноэлектродной дуговой печи при 1600 °С с добавлением извести, в результате чего получен металлический сплав на основе железа с высоким содержанием серы и никеля. Последующий переплав в индукционной печи с добавлением марганца позволил перевести серу в сульфиды марганца, обеспечив получение металла, пригодного для производства строительной арматуры. Шлаковая фаза после плавки характеризуется низким содержанием оксидов железа и может быть использована в дорожном строительстве. Предложена организация процесса переработки никелевых шлаков на специализированных микрозаводах пирометаллургического типа для комплексной утилизации отходов и получения металлопродукции при минимальных капитальных и энергетических затратах.

Ключевые слова: конвертерный никелевый шлак, пирометаллургия, восстановительный обжиг, твердофазное восстановление, дуговая печь, металлошлак, утилизация отходов.

Введение

Конвертерные шлаки никелевого производства представляют собой значительные объемы твёрдых отходов, образующихся в процессе получения чернового никеля и содержащих остаточные количества цветных и благородных металлов, в первую очередь — никеля, меди и кобальта. В силу высокой стоимости указанных металлов и возрастающего дефицита рудных источников, утилизация и вторичная переработка никелевых шлаков становятся важной задачей современной металлургии [1-3].

Пирометаллургические методы переработки таких шлаков, включая восстановительное плавление, сульфидизацию и модификацию фазового состава, являются перспективными направлениями благодаря возможности эффективного извлечения целевых компонентов при относительно простом технологическом оформлении [4-6]. В частности, использование восстановителей (углерода, кокса, биоугля) при температурах выше 1400 °С способствует переходу Ni и Co в металлическую фазу [7]. Кроме того, сочетание пирометаллургических и флотационных процессов позволяет повысить извлечение меди и никеля до 85–90% [8].

Также ведутся работы по изменению структуры шлаков за счёт добавок (например, сталеплавильного конвертерного шлака или алюминиевого дросса), что позволяет улучшить текучесть, уменьшить вязкость и повысить степень восстановления металлов [9,10]. Таким образом, пирометаллургическая переработка конвертерных никелевых шлаков может стать не только эффективным способом извлечения остаточных металлов, но и важным элементом циркулярной экономики в металлургии.

В регионах с развитой цветной металлургией в отвалах накопилось большое количество никелевого шлака [11]. Согласно оценке [12] только в отвалах комбината «Южуралникель»

скопилось более 115 млн. т конвертерного никельсодержащего шлака, в которых содержится порядка 60% оксида железа и около 5% штейна никеля и железа. Утилизация отвальных никелевых шлаков до сих пор решена не полностью и представляет собой острую экологическую проблему, поскольку территория, занятая отвалами, расширяется из-за ветров, разносящих мелкую фракцию. При этом актуальность утилизации шлаков обусловлена не только необходимостью улучшения экологической обстановки в местах нахождения шлаковых отвалов, но и возможностью получения дополнительного сырья и материалов.

К основным типам никелевых шлаков относятся шлаки шахтной и электрической плавки с высоким содержанием оксидов кремния и низким содержанием железа, а также конвертерный шлак, характеризующийся высоким содержанием железа и серы [13]. Отвальные массы такого характера при правильном подходе могут быть комплексно переработаны в серию востребованных на внутреннем рынке продуктов.

Целью данной работы является исследование возможности твёрдофазного восстановления и пирометаллургического извлечения железа и никеля из конвертерных никелевых шлаков с получением товарных продуктов, пригодных для дальнейшего металлургического использования. Особое внимание уделяется выбору восстановителя, температурному режиму процесса, а также фазовому составу получаемых продуктов.

Материалы и методы исследования

В качестве исходного материала использовали конвертерный никелевый шлак после обеднения Южно-Уральского никелевого комбината. Исследование химического состава проводили с использованием сканирующего электронного микроскопа Jeol78M-7001F и энергодисперсионного спектрометра Oxford INCA x-mail 80. С целью селективного восстановления железа и никеля проведены лабораторные эксперименты восстановительного обжига в печи сопротивления Таммана с графитовым нагревателем. Для изучения возможности селективного восстановления железа и никеля были проведены лабораторные эксперименты по восстановительному обжигу в печи сопротивления Таммана с графитовым нагревателем. В качестве восстановителя использовался энергетический уголь. Для повышения реакционной способности системы и вскрытия сульфидных включений шлак предварительно измельчали до фракции менее 0,2 мм. Смесь шлака и угля формовали в виде окатышей.

Полученные окатыши помещались в рабочую зону печи и подвергались нагреву до температуры 1000 °С, с выдержкой в течение 60 минут. После завершения выдержки печь отключали, и образцы охлаждали совместно с печью для исключения термического растрескивания. Полученные восстановленные окатыши заливали эпоксидной смолой, шлифовали, и аншлифы анализировали с использованием оптической и электронной микроскопии.

На следующем этапе были проведены лабораторные испытания по пирометаллургическому разделению металлической и шлаковой фаз. Для этого восстановленные образцы перерабатывали в одноэлектродной дуговой печи при температуре 1600 °С с добавлением извести в качестве флюса. Целью этого этапа являлось выделение металлической фазы с концентрированием никеля и железа, а также формирование устойчивого шлака с минимальным содержанием ценных компонентов. В результате электронно-микроскопического анализа образца установлено, что шлак состоит из оксидов кремния, кальция и железа. При этом часть железа находится в фазе фаялита и часть – в виде пирита. В небольшом количестве в шлаках присутствует также никель, связанный с серой (рис. 1, а; табл. 1).

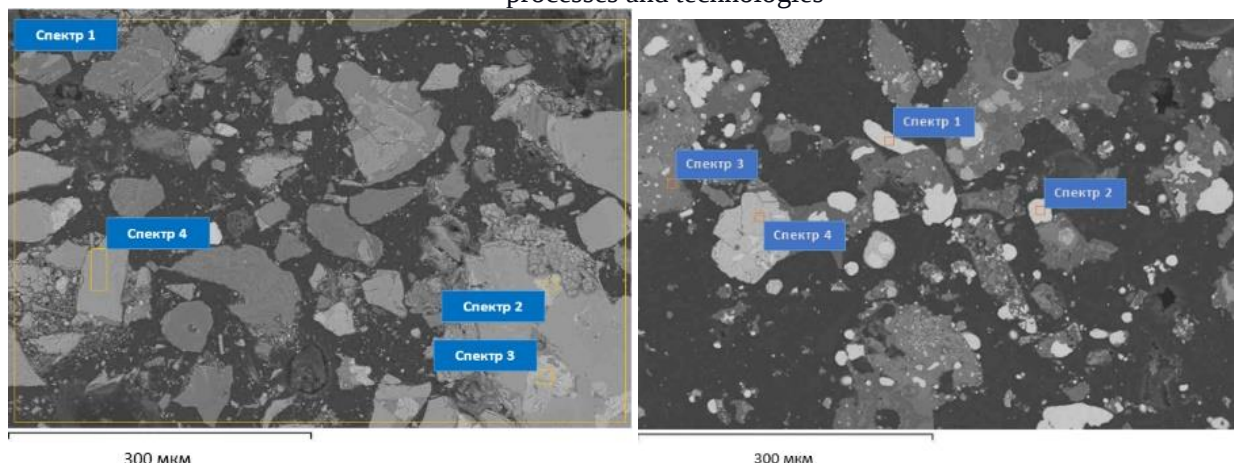


Рис. 1. Структура и состав конвертерного никелевого шлака: а – в исходном состоянии,
б – после восстановительного обжига.

Таблица 1 - Химический и фазовый состав шлака до и после обжига

№ площади спектра	Химический состав, % ат.							Фазы
	O	Mg	Si	S	Ca	Fe	Ni	
1, а	68,65	0,95	12,1	1,04	2,48	14,65	0,13	Смесь фаз
2, а	-	-	-	52,21	0,16	46,49	1,13	Пирит
3,а	9,57	-	-	45,97	-	43,34	1,12	Пирит
4, а	63,97	0,39	12,44	-	0,12	23,08	-	Фаялит
1, б	-	-	0,73	-	-	98,53	0,74	Металл
2, б	-	-	-	-	-	98,84	1,16	Металл
3, б	66,48	7,27	17,16	-	1,79	7,30	-	Фаялит
4, б	-	-	0.44	53,19	-	46,27	0,10	Пирит

В результате восстановительного обжига при 1000 °С полного восстановления железа в шлаке не происходит. При этом часть железа остаётся в фаялите, хотя его содержание в фаялите уменьшается, а содержание железа в пирите не изменяется. В результате восстановления появляется металлическое железо с примесью около 1% никеля (рис. 1, б; табл. 1). Металл является чистым по содержанию серы, поскольку восстановление железа из пирита не происходит. По-видимому, для более полного восстановления железа из фаялита следует повышать температуру обжига, а для извлечения железа из пирита проводить пирометаллургическое разделение с добавлением оксида кальция.

Результаты и их обсуждение

В результате пирометаллургического разделения с добавкой извести получены образцы металла и шлака (рис. 2, табл. 2). Полученный металл представляет собой сталь, легированную никелем, но с очень высоким содержанием серы. Шлак состоит в основном из оксидов кремния, магния, кальция и алюминия. При этом в шлаке заметно понизилось содержание оксида железа и обнаруживается оксид натрия, появившийся, вероятно, вследствие использования жидкого стекла при изготовлении окатышей.

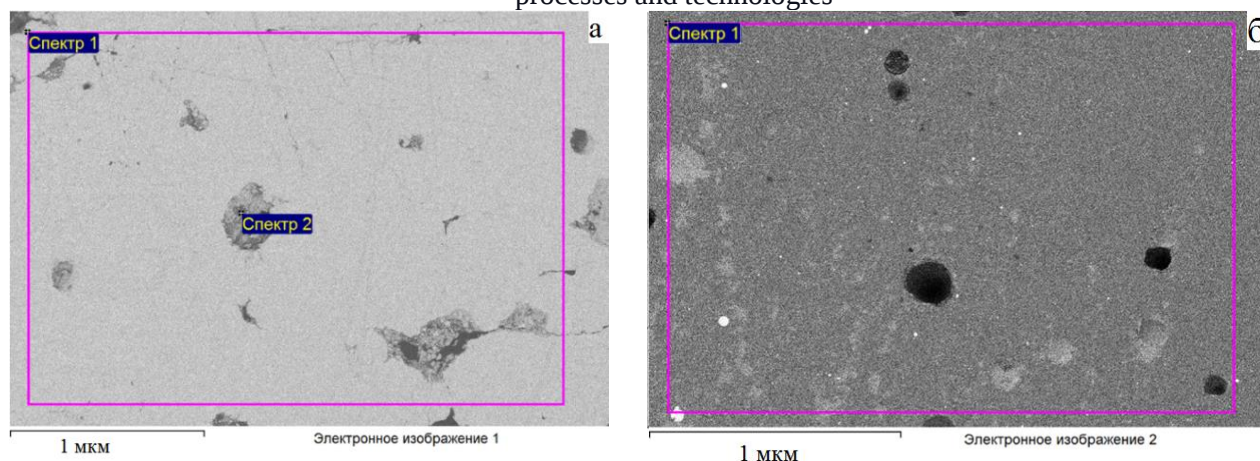


Рис. 2. Микроструктура металла (а) и шлака (б) после разделения в одноэлектродной дуговой печи

Таблица 2 - Состав фаз в спектрах анализа

Номер спектра	Химический состав, % (мас.)								
	O	Mg	Si	S	Ca	Fe	Al	Na	Ni
1a	-	-	-	1,2	-	97,6	-	-	1,1
2a	5	-	7	20,5	-	50,2	-	-	0,2
1б	60,0	5,0	30,2	0,09	7,7	3,0	4,61	3,4	-

Поскольку существенно уменьшить содержание серы в металле при разделении продуктов восстановления в одноэлектродной дуговой печи не удалось, металл был подвергнут вторичному переплаву в индукционной печи. Образец с добавлением извести переплавили в графитовом тигле, после расплавления металл выдержали в течение 15 минут. После вторичного переплава в индукционной печи содержание серы в металле уменьшилось, но осталось на высоком уровне. И хотя сплошной сульфидной сетки не наблюдалось, однако для использования в качестве металлопродукции такой металл является непригодным.

По этой причине при вторичном переплаве в индукционной печи в металл добавили марганец. В результате получили металл, содержащий сульфиды марганца, который можно использовать в качестве арматуры в строительной индустрии, а вторичный шлак можно использовать для производства щебня.

Заключение

1. Установлено, что в результате пирометаллургической переработки конвертерного никелевого шлака возможно получение металлической фазы с содержанием железа, достаточным для использования в качестве конструкционной стали, пригодной, в частности, для производства строительной арматуры. Образующийся при этом шлаковый расплав обладает характеристиками, позволяющими использовать его в качестве заполнителя для дорожного строительства или производства щебня.

2. Предложено направление практической реализации процесса - организация переработки шлака в условиях специализированного микрозавода пирометаллургического типа. Такая установка обеспечит локальную утилизацию отходов никелевого производства с получением товарной металлопродукции и строительных материалов при относительно низких капитальных и энергетических затратах.

Список литературы

1. Серёдин Д. А., Смирнов И. В. Пирометаллургическое извлечение цветных металлов из никелевых шлаков // Журнал горной и металлургической промышленности. – 2016. – Т. 6. – № 3. – С. 45–51.
2. Чжан Х., Ван С., Ли Г. Современные подходы к утилизации никелевых шлаков // Минералы. – 2019. – Т. 9. – № 5. – С. 300.
3. Апиратикул М., Юн Н., Ким С. Вторичная переработка конвертерных шлаков никелевого производства // Журнал чистого производства. – 2020. – Т. 245. – С. 118820.
4. Чжоу Х., Лянь Ю., Гао С. Восстановление металлов из никелевого шлака методом восстановительной сульфидизации // Минералы. – 2021. – Т. 11. – № 9. – С. 1022.
5. Ли Ю., Чэнь В., Сюй М. Извлечение железа, никеля и меди из конвертерных шлаков путем окисления и восстановления // ISIJ International. – 2018. – Т. 58. – № 12. – С. 2215–2223.
6. Ван Т., Лю Х., Ши П. Комплексное использование металлургических отходов: переработка никелевого шлака с алюминиевым дроссом и добавлением конвертерного шлака // Журнал устойчивой металлургии. – 2019. – Т. 5. – С. 156–168.
7. Чжао Ю., Го Ч., Лю Д. Пирометаллургическая переработка никелевого шлака с использованием биоугля // Материалы международной конференции «Molten 2024». – 2024.
8. Лю С., Чжан М., Хэ Ю. Сочетание пирометаллургии и флотации для извлечения никеля из шлаков // Журнал опасных материалов. – 2020. – Т. 386. – С. 121642.
9. Ким Дж., Пак Х., Ли М. Модификация конвертерного шлака для повышения извлечения никеля // Металлы. – 2022. – Т. 12. – № 3. – С. 410.
10. Ли Д., Чжэн Ю., Фэн С. Контроль состава шлака для оптимизации пирометаллургической переработки // Инженерия минералов. – 2023. – Т. 198. – С. 107015.
11. Селиванов, Е.Н. Формы нахождения металлов в шлаке конвертирования никелевых штейнов / Е.Н. Селиванов, С.А. Федичкин // Расплавы. – 2004. – № 3. – С. 17–23.
12. Макаров А.Б. Главные типы техногенно-минеральных месторождений Урала. Екатеринбург, УГГУ, 2006. 206
13. Чантурия В.А., Козлов А.П. Развитие физико-химических основ и разработка инновационных технологий глубокой переработки техногенного минерального сырья. Горный журнал. 2014. № 7. С. 79-84.

References

1. Seryodin D. A., Smirnov I. V. Pirometallurgicheskoe izvlechenie tsvetnykh metallov iz nikel'evykh shlakov // Zhurnal gornoy i metallurgicheskoy promyshlennosti. – 2016. – Vol. 6. – No. 3. – P. 45–51.
2. Chzhan Kh., Van S., Li G. Sovremennye podkhody k utilizatsii nikel'evykh shlakov // Mineraly. – 2019. – Vol. 9. – No. 5. – P. 300.
3. Apiratikul M., Yun N., Kim S. Vtorichnaya pererabotka konverternykh shlakov nikel'evogo proizvodstva // Zhurnal chistogo proizvodstva. – 2020. – Vol. 245. – P. 118820.
4. Chzhou Kh., Lyan Yu., Gao S. Vosstanovlenie metallov iz nikel'evogo shlaka metodom vosstanovitel'noy sul'fidizatsii // Mineraly. – 2021. – Vol. 11. – No. 9. – P. 1022.
5. Li Yu., Chen V., Syuy M. Izvlechenie zheleza, nikelya i medi iz konverternykh shlakov putem okisleniya i vosstanovleniya // ISIJ International. – 2018. – Vol. 58. – No. 12. – P. 2215–2223.
6. Van T., Liu Kh., Shi P. Kompleksnoe ispol'zovanie metallurgicheskikh otkhodov: pererabotka nikel'evogo shlaka s alyuminiyevym drossom i dobavleniem konverternogo shlaka // Zhurnal ustoichivoy metallurgii. – 2019. – Vol. 5. – P. 156–168.
7. Chzhao Yu., Go Ch., Liu D. Pirometallurgicheskaya pererabotka nikel'evogo shlaka s

ispol'zovaniem biougliya // Materialy mezhdunarodnoy konferentsii "Molten 2024". – 2024.

8. Liu S., Chzhan M., Khe Yu. Sochetanie pirometallurgii i flotatsii dlya izvlecheniya nikelya iz shlakov // Zhurnal opasnykh materialov. – 2020. – Vol. 386. – P. 121642.

9. Kim Dzh., Pak Kh., Li M. Modifikatsiya konverternogo shlaka dlya povysheniya izvlecheniya nikelya // Metally. – 2022. – Vol. 12. – No. 3. – P. 410.

10. Li D., Chzhen Yu., Fen S. Kontrol' sostava shlaka dlya optimizatsii pirometallurgicheskoy pererabotki // Inzheneriya mineralov. – 2023. – Vol. 198. – P. 107015.

11. Selivanov E.N., Fedichkin S.A. Formy nakhozhdeniya metallov v shlake konvertirovaniya nikel'nykh shcheynov // Rasplavy. – 2004. – No. 3. – P. 17–23.

12. Makarov A.B. Glavnye tipy tekhnoghenno-mineral'nykh mestorozhdeniy Urala. – Yekaterinburg: UGGU, 2006. – 206 p.

13. Chanturiya V.A., Kozlov A.P. Razvitie fiziko-khimicheskikh osnov i razrabotka innovatsionnykh tekhnologiy glubokoy pererabotki tekhnogennogo mineral'nogo syr'ya // Gornyy zhurnal. – 2014. – No. 7. – P. 79–84.

НИКЕЛЬ ӨНДІРІСІНІҢ КОНВЕРТЕРЛІК ҚОЖДАРЫН ПИРОМЕТАЛЛУРГИЯЛЫҚ ӨНДЕУ МҮМКІНДІГІН ЗЕРТТЕУ

АДИЛОВ Г.А. 

*Адилов Галымжан Алибекович – Техника ғылымдарының кандидаты, «Металлургиядағы сутегі технологиялары» ғылыми қызметкері, Оңтүстік Орал мемлекеттік университеті (ФЗУ), Челябинск қ., Ресей Федерациясы
E-mail: adilovg@susu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1012-8097>

Аңдатпа. Жұмыста қалдық металдарды алу және тауарлық өнімдерді алу мақсатында Оңтүстік Орал никель комбинатының конвертерлік никель қождарын қайта өңдеу мүмкіндігі қарастырылған. Бастапқы қожда фаялит пен пирит фазаларында болатын темір, никель және күкірттің едәуір мөлшері бар. Тамманның қарсылық пешінде 1000 °C температурада қож мен энергетикалық көмір қоспасының түйіршіктерін тотықсыздандыру бойынша тәжірибелер жүргізілді. Берілген температурада темірдің ішінара тотықсыздануы бар, құрамында шамамен 1% никель бар металл фазасы пайда болады, бірақ пириттен темір алынбайды. Металл фазасын окшаулау үшін әк қосылған 1600 °C температурада бір электродты доғалы пеште пирометаллургиялық балқытулар жүргізілді, нәтижесінде күкірт пен никель мөлшері жоғары темір негізіндегі металл қорытпасы алынды. Марганец қосылған индукциялық пеште кейінгі балқыту күкіртті марганец сульфидтеріне ауыстыруға мүмкіндік берді, бұл құрылыс арматурасын өндіруге жарамды металл өндіруді қамтамасыз етті. Балқытудан кейінгі қож фазасы темір оксидтерінің аздығымен сипатталады және оны жол құрылысында қолдануға болады. Қалдықтарды кешенді кәдеге жарату және минималды күрделі және энергетикалық шығындармен металл өнімдерін алу үшін пирометаллургиялық үлгідегі мамандандырылған микро зауыттарда никель қождарын қайта өңдеу процесін ұйымдастыру ұсынылды.

Түйін сөздер: конвертер никель қожы, пирометаллургия, тотықсыздандырғыш күйдіру, қатты фазалық тотықсыздандыру, доғалы пеші, металл қожы, қалдықтарды жою

STUDIES OF THE POSSIBILITY OF PYROMETALLURGICAL PROCESSING OF CONVERTER SLAGS OF NICKEL PRODUCTION

ADILOV G.A. 

*Adilov Galymzhan Alibekovich – Candidate of technical sciences, researcher at the research institute «Hydrogen technologies in metallurgy», South Ural state university (NIU), Chelyabinsk, Russian Federation
E-mail: adilovg@susu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1012-8097>

Abstract. The paper considers the possibility of processing converter nickel slags from the South Ural Nickel Combine in order to extract residual metals and obtain marketable products. The initial slag contains significant amounts of iron, nickel,

and sulfur in the phases of fayalite and pyrite. Experiments have been conducted on the reduction firing of pellets of a mixture of slag and thermal coal at 1000 °C in a Tamman resistance furnace. It has been established that at this temperature, partial reduction of iron occurs with the formation of a metallic phase containing about 1% nickel, but without the extraction of iron from pyrite. To isolate the metal phase, pyrometallurgical melting was carried out in a single-electrode arc furnace at 1600 °C with the addition of lime, resulting in a metal alloy based on iron with a high content of sulfur and nickel. Subsequent remelting in an induction furnace with the addition of manganese made it possible to convert sulfur into manganese sulfides, providing a metal suitable for the production of construction fittings. The slag phase after melting is characterized by a low content of iron oxides and can be used in road construction. The organization of the nickel slag processing process in specialized pyrometallurgical micro-plants for integrated waste disposal and production of metal products with minimal capital and energy costs is proposed.

Key words: converter nickel slag, pyrometallurgy, reduction firing, solid-phase reduction, arc furnace, metal slag, waste disposal