

положительно капли оксидной меди также участвуют в формировании этих шлаков.

По результатам лабораторных опытов можно ожидать, что наличие в перерабатываемой шихте борнита будет способствовать образованию первичных шпинельно-силикатных шлаков.

Установлено, что шпинельно-силикатные шлаки достигают расплава под реакционной шахтой

печи ВП и вследствие этого участвуют в формировании конечных продуктов плавки. Следовательно, содержание окисленной меди в печном шлаке, а в конечном счете и ее потери при данной технологии плавки в значительной степени должны определяться полнотой протекания процесса ресульфидирования содержащейся в первичных шпинельно-силикатных шлаках оксидной меди.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Makipirtti S. // The First International Flash Smelting Congress. Finland. 1972. P. 221–293.
2. Kemori N., Denholm W. T., Kurokawa H. // Metal. Trans. B. 1989. V. 20B. P. 327–336.
3. Jorgensen F. R. A. // Proc. Australas. Inst. Min. Metall. 1983. N 288. P. 37–46.
4. Hagni R. D., Vierrether C. B., Sohn H. Y. // Metal. Trans. B. 1988. V. 19B. P. 719–729.
5. Генеvска Т., Стефанова В., Попов Х. и др. // Металлургия. 1990. № 3. С. 9–13.
6. Зайцев В. Я. // Цветные металлы. 1992. № 11. С. 1–8.
7. Kang J. S., Pyun S. // Trans. Instn. Min. Metall. (Sec. C: Mineral Process. Extr. Metall.). 1997. С. 198–206.
8. Stefanov B. S., Tsochnova D. K., Stefanova V. P. // 9th Intern. Metal. Mater. Congr. 1997. 11–15 June. — Istanbul. P. 1199–1203.
9. Sutalo I. D., Jorgensen F. R. A., Gray N. B. // Metal. Mater. Trans. B. 1998. V. 29B. P. 993–1006.
10. Kumano T., Ishida S. et al // J. Min. Metall. Inst. Japan. 1980. P. 558–564.
11. Stefanova V., Genevski K., Stefanov B. // 3rd International Conference «Non-Ferrous Metals '97» — Krakow. September 11–12. 1997. P. 96–104.
12. Parra R., Fan Y. H., Wilkomirsky I. // Sixth Intern. Conf. on Molten Slags. Fluxes and Salts. 2000. June 12–16. — Stockholm — Helsinki.
13. Elliott J. F. // Metal. Trans. B. 1976. V. 7B. P. 17–33.

## SPINEL-SILICATE SLAGS IN SHAFT PRODUCTS OF FLASH SMELTING FURNACES

V. P. Stefanova, K. V. Genevski, B. S. Stefanov

The results of researches, carried out in a laboratory installation simulating flash smelting conditions, show that on oxidation of chalcopyrite and bornite up to spinels in the presence of  $\text{SiO}_2$ , high in copper spinel-silicate phases are formed. Similar phases are found in probes picked up from the peripheral zone of the flame of the industrial flash smelting furnace (FSF) in UM (Pirdop) Copper, Bulgaria. These phases are actually primary slag melts formed during a collision between particles of  $\text{SiO}_2$  with overheated spinel droplets from peripheral re-circulation flows of the flame of FSF. The greater part of oxide copper produced in the flame concentrates in such phases, named as spinel-silicate slags.

## О возможном использовании железистых руд на комбинате «Южуралникель»

УДК 669.243

© Б. Н. Захаров, В. М. Попов (ФГУП «Уралникельпроект»)

Восстановительно-сульфидирующая шахтная плавка на комбинате «Южуралникель» изначально была предназначена для извлечения никеля и кобальта из окисленных никелевых руд Актюбинской (Казахстан) группы месторождений. По технологическому признаку эти руды соответствуют магниезильным, железисто-магниезильным и глиноземисто-магниезильным типам. В связи с этим в течение всего периода существования комбината усовершенствование технологического процесса и оборудования осуществлялось применительно к свойствам указанных руд [1].

Основной задачей шахтной плавки является максимальное извлечение никеля и кобальта в штейн.

Что касается оксидов железа, то, в отличие от доменной плавки, их восстановление ограничивается соблюдением необходимого минимума: количество металлического железа должно совместно с никелем и серой образовывать штейн определенного состава. Наиболее характерный состав штейна, %: 15–17 Ni; 18–20 S; 60–63 Fe; 1–2 прочие.

К настоящему времени комбинат лишился своей традиционной сырьевой базы и вынужден вовлекать в переработку окисленные никелевые руды Буруктальского месторождения.

Руды этого месторождения подразделяются на железистые, слагающие верхние горизонты, и магниезильные технологические типы. Содержание в них шлакообразующих компонентов не-

равномерное и колеблется в пределах, %: 10–50 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 20–50 SiO<sub>2</sub>; 3–25 MgO.

Для шахтной плавки могут быть использованы только магнезиальные разновидности руды с содержанием оксидов железа в пересчете на Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> до 25 % и совершенно исключаются из шихты железистые руды. Всякий раз, когда это требование не соблюдалось и на шахтную плавку направлялась шихта с высоким содержанием оксидов железа, технологический процесс нарушался вследствие зарастания ванны печи кристаллами ферроникеля и перехода в шлак большого количества никеля и кобальта.

В мировой практике широко используется извлечение никеля из магнезиальных руд методом восстановления в электропечах с получением относительно богатого ферроникеля, содержащего более 15 % Ni.

На комбинате некоторое время в опытно-металлургическом цехе Буруктальского никелевого завода производился выпуск ферроникеля с содержанием в нем суммы никеля и кобальта не более 6,0 %. Получение такого бедного продукта было обусловлено тем, что на плавку поступала бедная железистая руда, содержащая ~1 % Ni.

Восстановительную электроплавку руд Буруктальского месторождения осуществляли в рудно-термической печи. Впоследствии производство ферроникеля было прекращено вследствие экономической нецелесообразности доведения бедного чернового ферроникеля до товарных кондиций.

Одним из возможных решений проблемы переработки железистых руд Буруктальского месторождения может стать способ [2], согласно которому на переработку в шахтных печах направляются магнезиальная руда, соответствующая требованиям технологического процесса, с добавкой в нее в определенной пропорции мелкодисперсного чернового ферроникеля, полученного из буруктальской железистой руды в электропечах.

Возможность предлагаемой технологической схемы поясним следующим примером.

Допустим, что на шахтную плавку поступает руда следующего состава, %: 1,1 Ni; 0,11 Co; 25,0 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 41,0 SiO<sub>2</sub>; 10,0 MgO; 6 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 2 CaO; 13,0 прочие.

К этой руде добавляется 10 т чернового ферроникеля, содержащего, %: 5,5 Ni; 0,6 Co; 85,0 Fe; 0,5 S; 8,4 прочие.

В результате руда обогащается металлическим никелем, кобальтом и железом, при этом не требуется энергетических затрат на их восстановление.

Таким образом, на 100 т руды, пригодной для шахтной плавки, в производство вовлекается 60 т железистой руды, из которой при электроплавке получается 10 т чернового ферроникеля.

Для шихты, обогащенной металлическим никелем, кобальтом и железом, требуется меньший расход кокса на шахтную плавку.

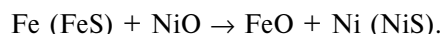
Следует заметить, что при восстановлении железистой руды в электропечах в данном случае можно использовать дешевые сорта высокосернистого восстановителя (угля), что в совокупности с бесфлюсовой плавкой [3] способствует по-

лучению высокосернистого ферроникеля. Сам же процесс может рассматриваться как начальная стадия штейнообразования, реализуемого вне шахтной печи.

Использование бедного чернового ферроникеля должно частично изменить механизм штейнообразования.

При плавке обычной шихты процессы восстановления и сульфидирования происходят в шахте печи за счет воздействия газовой фазы, содержащей оксиды углерода и серы, на твердые оксиды никеля, кобальта и частично железа. Доля никеля, перешедшего в сульфидно-металлическое состояние, при этом достигает 70 %.

Остальные 30 % извлекаются в штейн уже в ванне печи в результате взаимодействия жидких фаз (шлака и штейна) по схеме [5]:



Согласно предлагаемому способу в шихту с черновым ферроникелем поступает металлическое железо, количество которого вполне обеспечивает образование штейна.

Поэтому восстановление оксидов железа из руды нежелательно, так как это приведет к излишней металлизации штейна и обеднению его никелем.

Для осуществления этого требования необходимо уменьшение восстановительного потенциала печи, что достигается сокращением расхода кокса на 10–15 % от его обычного потребления.

В то же время часть металлического железа необходимо подвергнуть сульфидированию, так как ферроникель содержит незначительное количество серы. Этот процесс реализуется в шахте печи за счет восстановления оксидов серы оксидом углерода или углеродом с последующей ассимиляцией паров серы железом.

В качестве сульфидизатора должен применяться гипс (CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O), так как он не содержит железа, а после разложения сульфата кальция может использоваться как флюс.

Для получения шлака заданного состава в шихту вводят определенное количество оксида кальция.

В практике для расчета используется понятие кислотности шлака, величина которой для шлаков шахтной плавки должна быть близка к единице.

Однако предложена и другая, альтернативная методика расчета [6], в основе которой лежит формальное использование значений коэффициента структуры аниона (КСА): например, шлаки с кислотностью, равной единице, и шлаки с КСА = 3 имеют одинаковую структуру, отвечающую бисиликатам типа MeO·SiO<sub>2</sub>.

Предложенная методика расчета шихты может быть распространена и на другие металлургические процессы, в которых заранее определены характеристики структуры шлаков, являющихся конечными продуктами.

Использование в расчетах КСА значительно упрощает выполнение этой операции и, кроме того, позволяет по данным химического анализа

руды определять возможность или невозможность ее переработки в шахтных печах.

Для исследуемой руды, состав которой приведен выше, КСА = 2,37. Для достижения КСА = 3 следует добавить в шихту 12,3 т оксида кальция в виде гипса или в виде гипса и известняка.

Введение в шихту шахтной плавки ферроникеля должно оказывать положительное влияние на извлечение никеля. Например, при электроплавке его извлечение достигает 92 %. При шахтной плавке никель из ферроникеля, по-видимому, будет теряться только с пылью, эти потери составляют 2–4 %.

Сквозное извлечение никеля из железистых руд на переделах электроплавки — шахтная плавка составит 89,0 %.

Положительное влияние введения ферроникеля на технико-экономические показатели шахтной плавки подтверждено исследованиями, проведенными на Уфалейском никелевом комбинате [8].

Здесь в шихту вводили до 40 т/сут (~5 % от массы проплавляемой руды) железо-никелевой крицы состава, %: 6,0 Ni; 0,1–0,2 Co; 69–75 Fe; 8–10 SiO<sub>2</sub>; 5,5–6,5 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Было отмечено, что при том же расходе кокса состояние фурменного пояса значительно улучшилось, а содержание в штейне никеля незначительно снизилось за счет повышения содержания в нем железа.

Некоторые технико-экономические показатели плавки агломерата и агломерата с добавкой черного ферроникеля представлены в таблице.

С целью снижения расхода дорогостоящего кокса предлагаемую комбинированную схему можно распространить на переработку окисленных никелевых руд на других предприятиях, использующих шахтную плавку. При этом сочетание достоинств электроплавки руды на ферроникель (высокое извлечение никеля и кобальта, использование более дешевых, чем кокс, восстановителей, незначительный выброс пыли и вредных веществ с отходящими газами) с достоинствами шахтной плавки на штейн (высокий удельный проплав руды, относительно низкая температура отходящих газов, простота последующих операций по выделению

### Расчет показателей шахтной плавки агломерата и агломерата с добавкой ферроникеля

Показатели	Плавка агломерата А	Плавка агломерата с FeNi В	Сравнительные показатели С = В:А·100, %
<i>Загружено, т:</i>			
агломерат	100	100	—
ферроникель	—	10	—
с ними: никеля	1,1	1,65	150,0
кобальта	0,11	0,17	154,5
колчедан	5,0	—	—
СаО с известняком	12,3	—	—
СаО с гипсом	—	12,3	—
кокс	20,7	18,6	90,0
<i>Извлечено в штейн:</i>			
никеля, т	0,88	1,41	—
никеля, %	80,0	85,45	106,8
кобальта, т	0,055	0,113	—
кобальта, %	50,0	66,2	132,5
Производительность печей по плавке загруженных металлов (Ni + Co), т	1,21	1,82	154,5
То же, по извлеченным в штейн, т	0,935	1,523	132,9
Удельный расход кокса, т/т (Ni + Co)	22,14	12,21	55,2

никеля и кобальта в готовые продукты) делает переработку бедных окисленных никелевых руд рентабельной.

Одновременно с этим решается проблема снижения выбросов вредных веществ в отходящими газами шахтных печей за счет сокращения объемов переплавляемой шихты и поглощения сернистого газа металлизированной частью шихты.

### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Резник И. Д. Совершенствование шахтной плавки окисленных никелевых руд. — М.: Металлургия, 1983. С. 190.
2. Пат. РФ 2134729 / Попов В. М. и др. Способ переработки окисленных никелевых руд. 20.08.99.
3. Диомидовский Д. А., Оницин Б. П., Линев В. Д. Металлургия ферроникеля. — М.: Металлургия, 1983. С. 183.
4. Захаров Б. Н., Тихонов А. И. // Цветные металлы. 1973. № 2. С. 22–24.
5. Захаров Б. Н. // Там же. 1963. № 8. С. 41–44.
6. Захаров Б. Н. // Там же. 2000. № 8. С. 84–86.
7. Шелудяков Л. Н. Состав, структура и вязкость гомогенных силикатных и алюмосиликатных расплавов. — Алма-Ата: Наука, 1980. С. 155.
8. Пименов Л. И., Михайлов В. И. Переработка окисленных никелевых руд. — М.: Металлургия, 1972. С. 99.

B. N. Zakharov, V. M. Popov

Processing method for ferriferous ores of Buruktal'skoe deposit is proposed. It includes processing of magnesia ore in shaft furnaces, and this ore meets the requirements of technological process. Fine rough ferronickel, obtained in electric furnaces from buruktal'skoe ferriferous ore, is added in magnesia ore in certain proportion. According to calculations, this method allows to gain profitability in processing of poor oxidized nickel ores. At the same time, the problem of decrease of contaminating exhausts with waste gases of shaft furnaces is solved via lowering of volume of molten charge materials and absorption of sulfuric gas by metallized part of charge.

## Применение биполярных мембран для получения серной кислоты из отработанных сернокислых растворов производства меди

УДК 669.337

© А. С. Мустафинова, А. А. Жарменов, К. Ж. Жумашев (Химико-металлургический институт, г. Караганда, Казахстан)

Растворы, выводимые из металлургического цикла медного производства (растворы мокрого пылеулавливания), кроме многокомпонентности, характеризуются повышенным содержанием серной кислоты (табл. 1). В этих растворах содержатся значительные количества примеси, что, с одной стороны, не позволяет использовать серную кислоту в технологических целях, а с другой — существенно повышает интерес к этим растворам как к источнику получения дополнительных товарных продуктов. Ранее была показана возможность утилизации серной кислоты из этих растворов (погружением мембранных ячеек в электролизные ванны) [1].

В данной работе исследована возможность использования многокамерного мембранного электролизера для концентрирования серной кислоты из отработанных сернокислых растворов с биполярными мембранами. Эффективность процесса многокамерного электролизера определяется совокупностью природы и концентрации внешнего электролита и свойствами ионообменных мембран (природы функцио-

нальных групп). В этом плане определенный интерес представляет изучение поведения гетерогенных биполярных мембран МБ-1, МБ-2, МБ-3 и МКК-1/МАЛ-1 в концентрированных растворах серной кислоты.

В процессе фракционирования серной кислоты изучали влияние природы функциональных групп ионообменных мембран, продолжительности процесса, плотности тока и концентрации серной кислоты в отдающей камере на числа переноса ионов водорода через гетерогенные биполярные мембраны и глубину извлечения серной кислоты в диализате.

Лабораторные опыты проводили в трехкамерной ячейке. Камеры между собой разделены анионитовыми мембранами (МА-41л) с анодной стороны, биполярными — с катодной (МБ-1, МБ-2, МБ-3 и МКК-1/МАЛ-1). Электродные камеры сообщаются между собой, и в них циркулирует смесь электролита. Состав электролита, г/л: 119,44 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 41,91 Cu; 16,45 As; 17,3 Ni.

В средней камере циркулировал сернокислый раствор (98 г/л H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Под действием электрического тока ионы SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> переносились через анионитовые мембраны в анодную камеру, в катодную — ионы водорода. Количество перенесенных ионов водорода определяли по разнице исходной и конечной концентрации серной кислоты в средней камере.

Экспериментальные данные, приведенные на рис. 1–3, свидетельствуют о характерной зависимости чисел переноса ионов водорода от вышеуказанных факторов и, кроме того, показывают, что скорость переноса ионов водорода зависит от марки мембран, т. е. от ионогенных групп. Процесс генерации H<sup>+</sup> и OH<sup>-</sup> протекает до-

Таблица 1.						
Состав промывной серной кислоты, кг/м <sup>3</sup>						
Предприятие	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Cu	Ni	As	Zn	Fe
БГМК	195,0	0,021	0,015	0,40	1,72	0,98
	150,0	0,033	0,04	0,70	1,47	0,72
	104,79	0,06	0,56	0,82	2,32	0,79
НГМК	150,0	9,06	0,174	—	0,84	10,7
	170,0	9,76	0,19	—	0,75	9,07
ДГМК	672,2	0,037	0,027	4,38	5,79	—
	443,7	0,019	0,021	2,29	4,35	—
	138,73	0,012	0,015	1,47	0,42	—