



Министерство науки и высшего образования Российской
Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ «МИСИС»
(НИТУ «МИСИС»)
УНИВЕРСИТЕТ НАУКИ И ТЕХНОЛОГИЙ



Общество с ограниченной ответственностью
«Новые Металлургические Технологии»
ООО «НМТ»

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

о сферах применения шлака, образовавшегося в результате переработки медно-никелевых руд в плавильном цехе горно-металлургического комбината "Печенганикель"

Техническая экспертиза проводилась на предоставленном ООО «Мурманский абразивный завод» образце шлака плавильного цеха горно-металлургического комбината "Печенганикель".

1. КРАТКИЕ СВЕДЕНИЯ О ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ШЛАКА

В настоящее время никелевые заводы перерабатывают в основном два типа руд, резко различающихся по химическому составу и свойствам: окисленные никелевые и сульфидные медно-никелевые. В России никель получают из сульфидных руд, а в зарубежных странах, наоборот, все большее значение приобретают окисленные руды. Основным спутником никеля в сульфидных рудах является медь, содержащаяся главным образом в халькопирите (CuFeS_2). Из-за высокого содержания меди эти руды называют медно-никелевыми. Кроме никеля и меди, в медно-никелевых рудах обязательно присутствуют кобальт, металлы платиновой группы (платина, палладий, родий, рутений, осмий и иридий), золото, серебро, селен и теллур, а также сера и железо. Поэтому, сульфидные медно-никелевые руды являются полиметаллическим сырьём очень сложного химического состава. При их металлургической переработке в настоящее время извлекают 14 (включая серу) ценных компонентов. Химический состав сульфидных медно-никелевых руд следующий, %: Ni 0,3 ... 5,5; Cu 0,2 ... 1,9; Co 0,02 ... 0,2; Fe 30 ... 40; S 17... 28; SiO_2 10 ... 30; MgO 1 ... 10; Al_2O_3 5 ... 8. Основным способом обогащения сульфидных медно-

никелевых руд является флотация. Иногда флотационному обогащению предшествует магнитная сепарация, направленная на выделение пирротина в самостоятельный концентрат.

Для извлечения никеля из всех видов рудного сырья используют как пиро-, так и гидрометаллургические процессы и технологические схемы. Технологические схемы переработки сульфидных медно-никелевых руд требуют обязательного разделения меди и никеля и заканчиваются обязательным электролитическим рафинированием чернового металла. Это позволяет не только получать чистый никель с содержанием никеля до 99,99%, но и обеспечивает попутное высокое извлечение еще 14 ценных компонентов, содержащихся в перерабатываемом рудном сырье. Обязательными процессами переработки таких руд являются: плавка на штейн, конвертирование штейнов, окислительный обжиг никелевого файнштейна; операции разделения меди и никеля и электролитического рафинирования чернового металла.

Основным способом плавки сульфидных медно-никелевых руд и концентратов на отечественных предприятиях является плавка в руднотермических печах. Плавку в электрических печах применяют также на двух заводах в Канаде. На Норильском ГМК в промышленном масштабе освоена плавка никелевых концентратов во взвешенном состоянии на подогретом обогащённом кислороде дутье.

Плавка в электрических печах требует тщательной подготовки шихты, заключающейся в первую очередь в её усреднении и сушке. Плавка влажной шихты в электропечах недопустима, так как при контакте влаги с расплавленными сульфидами происходит разложение воды со взрывом. Технология подготовки шихты к электроплавке определяется видом исходного сырья.

Сульфидные медно-никелевые руды с содержанием $> 1,5 \%$ Ni обычно плавят без обогащения. Их подготовка к плавке сводится к дроблению, сушке и шихтовке. Флотационные концентраты перед электроплавкой укрупняют методами агломерирующего обжига или окатывания с последующим окислительным обжигом.

Жидкими продуктами электроплавки являются медноникелевый штейн и шлак. Штейны плавки сульфидных руд и концентратов обычно содержат, %: Ni 7... 16; Cu 7... 12; Co 0,3... 0,5; Fe 47 ... 55; S 23 ... 27. Штейны из печи выпускают при 1100 ... 1150 °C.

Шлаки руднотермических печей в основном представляют собой сплавы оксидов кремния (SiO_2), железа (FeO), магния (MgO) и алюминия (Al_2O_3). Высокие температуры процесса электроплавки, циркуляция шлакового расплава и присутствие в печах восстановителя обеспечивают получение шлаков, которые по содержанию извлекаемых металлов значительно беднее шлаков других традиционных методов плавки на штейн. Шлаки руднотермических печей содержат, %: Ni 0,07 ... 0,11; Cu 0,06 ... 0,10; Co 0,03 ... 0,04; SiO_2 41 ... 45; FeO 24 ... 30; MgO 10 ... 22; Al_2O_3 5 ... 12; CaO 3 ... 5.

2. ОБОБЩЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ ДАННЫХ О СВОЙСТВАХ ШЛАКА

Шлак представляет собой угловатый, стекловидный шлаковый “песок” чёрного цвета с частицами размером около 2 мм. Химический состав шлака представлен в таблице 1. Результаты получены с использованием рентгенофлуоресцентного спектрометра Axios^{max} Advanced (PANalytical, Нидерланды).. В таблице 2 представлены результаты рентгенофазового анализа. Рентгенофазовый анализ проводили с помощью прибора ARL 9900 Workstation (Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, США).

Таблица 1 - Химический состав шлака

№ п.п.	Наименование пробы	Al ₂ O ₃	CaO	Cr ₂ O ₃	Cu	Fe _{общее}	K ₂ O	MgO	Mn
1	Шлак	5.68	2.80	0.27	0.17	30.6	0.53	11.0	0.19
№ п.п.	Наименование пробы	Na ₂ O	Ni	P ₂ O ₅	S	SiO ₂	TiO ₂	Влага	ППП
1	Шлак	1.08	0.13	0.067	0.85	30.8	0.54	0.09	-3.41*

Таблица 2 - Минеральный состав шлака

Фаза	Состав	Содержание
Фаялит	Fe ₂ SiO ₄	24.4
α-Fe	Fe	0.2
Магнетит	Fe ₃ O ₄	1.2
Вюстит	FeO	0.3
Аморфная фаза		73.9

В результате проведенных исследований установлено, что шлак характеризуется высоким содержанием железа (30,6%) и кремния (30,8% SiO₂), относительно низким содержанием никеля (0,13%). Основными минеральными компонентами являются силикат железа (фаялит) и аморфная фаза. Таким образом шлак, по существу, состоит из основной стекловидной фазы и гораздо меньшей кристаллической фазы. Содержание остальных минералов железа минимально. Исходя из этого, можно утверждать о невозможности обогащения по железу исследуемого шлака физическими методами, а также инертности и малой активности для выщелачивания водой отдельных элементов.

3. ОПИСАНИЕ ВОЗМОЖНЫХ СФЕР ПРИМЕНЕНИЯ ШЛАКА

Исходя из химического состава шлака извлечение отдельных элементов, кроме железа и кремния, нецелесообразно из-за их малого содержания. Наиболее массовыми потребителями шлака могут быть чёрная металлургия и строительная отрасль.

Нахождение железа в виде силиката не позволяет получать из шлака концентрат, обогащённый по железу. Из-за низкого содержания железа шлак не соответствует качеству материалов, используемых для доменной плавки. Для этого в настоящее время используют железорудные концентраты с содержанием железа от 50 до 70% (по отдельным видам) с получением агломерата (58-60% Fe). Основные горно-обогатительные комбинаты России выпускают агломерационную руду с содержанием железа от 52-54%. Наименьшее содержание железа (около 40%) в используемом в чёрной металлургии сырье отмечается в отходах производства (колошниковая, аспирационная пыль), используемых в небольшом количестве в качестве компонента агломерационной шихты. Продукты обогащения шлаков и шламов содержат от 45% железа общего. Для металлизированного сырья требования по химическому составу намного строже. Для внедоменных процессов в исходных окисленных окатышах, как правило, содержание железа составляет не менее 65 %, а содержание фосфора до 0,04%. Кроме низкого содержания железа в шлаке следует отметить затруднение восстановления железа в силикатных системах. Таким образом, исследуемый шлак не соответствует требованиям современного металлургического производства к железосодержащим компонентам шихты.

В то же время имеются данные об использовании подобных материалов в качестве связующего для получения железорудного агломерата, а также как промывочный материал в доменных печах. Благодаря относительно низким температурам размягчения (до 1100 °С) и плавления (до 1300 °С) конвертерные шлаки никелевого производства (отвал 50 млн. т в г. Орск) применяли в АО "АрселорМиталл Темиртау" (Казахстан) в количестве 50-70 кг/т в качестве связующего. Благодаря чему отмечено повышение прочности готового агломерата. Конвертерные шлаки никелевого производства содержат кремний (18-24 % SiO_2) в основном в виде фаялита и частично в виде кварца (8-10% SiO_2). Данный материал содержал около 45-55% оксида железа (FeO) и частично обогащался путём магнитной сепарации. Не гигроскопичен. Крупность частиц до 0,5 мм. Обладает высокой твёрдостью. Содержание никеля 0,5-0,7%. Поставки продолжались около 6 лет до 2019 года.

ООО "Металл-пром" (г. Челябинск) сообщал о промышленных испытаниях данного материала на том же АО "АрселорМиталл Темиртау" и АО "ЕВРАЗ ЗСМК" в качестве промывочного материала для горнов доменных печей. Промывочный материал устраняет загромождение горна коксовой мелочью, способствует улучшению проницаемости шихты в доменной печи и стабильности её работы. Расход присадки не превышает 3% от общего объёма железосодержащих материалов в доменной печи. Недостатком конвертерного шлака является высокое содержание вредных примесей (до 2,5% S, до 2,39% Cr_2O_3 и т.д.). Следует отметить,

что содержание этих компонентов в шлаках руднотермических печей (коим является исследуемый шлак) значительно ниже.

Учитывая относительно высокое содержание кремния в шлаке, его можно рассматривать в качестве компонента (до 20%) шихты в производстве ферросилиция. Недостатками обычно используемой шихты для выплавки ферросилиция является применение в её составе дефицитной стальной стружки. При использовании стальной стружки увеличивается электропроводность шихты, что приводит к снижению глубины погружения электродов в шихту или необходимости увеличения количества коксика в составе шихты. Вследствие этого повышаются потери монооксида кремния с отходящими газами и ухудшается газовый режим работы закрытых печей. Большое влияние на ход реакции восстановления кремнезёма оказывает присутствие железа, которое, растворяя кремний, понижает его активность, улучшая термодинамические условия восстановления и сокращая потери кремния. Железо также значительно снижает температуру начала процесса восстановления. На практике замена железной стружки и кварцита шлаком приведёт к ряду трудностей, что потребует дополнительных исследований.

Похожие материалы используют в конвертерном производстве в качестве окислительных кремнистых добавок (ОКД). При рассмотрении шлака в качестве ОКД необходимо изучать систему $\text{FeO} - \text{SiO}_2$. Применение шлаков составов из правой части диаграммы ($\text{SiO}_2 < 29,5\%$) нецелесообразно, т.к. они ведут к образованию в шлаке конвертера наряду с фаялитом вюстита, переходящего в условиях конвертера в магнетит. Наиболее приемлемы шлаки, отвечающие составу фаялита и околоэвтектическим составам между фаялитом и кремнекислотой, причем лучше с наименее кремневым составом, чтобы не давать излишних количеств кремневого флюса. Составы же за эвтектикой фаялит-тридимит считаются совсем неприемлемыми из-за резкого возрастания температур плавления.

Как сказано выше, второй отраслью, где шлак может найти массовое потребление является строительство.

Использование подобных шлаков с высокой стабильностью и несущей способностью, как правило, превышает соответствующие требования спецификаций для строительства насыпей автомобильных дорог. Эти материалы могут обеспечить хорошую передачу нагрузки на более слабые подгруппы. Необходимо оценить их экологическую пригодность и коррозионный риск для подземных коммуникаций. Считается, что подобный шлак, возможно, обладает желательными техническими свойствами для использования в качестве замены природного песка во многих геотехнических применениях.

Гранулированные шлаки обычно используют в качестве мелкого заполнителя для производства бетонов или в качестве дополнительного вяжущего материала для частичной замены портландцемента. Он может быть рассмотрен в качестве прекурсора для получения цементов, активированных гидроксидом натрия. При использовании NaOH выявлена быстрая реакция фаялитового шлака. Таким образом необходимо отметить, что различные исследования показывают, что цементы с высокой прочностью на сжатие могут быть получены при добавлении активированных щелочью шлаков, однако способность к выщелачиванию при этом тяжелых металлов из таких неорганических цементов остается пока неисследованной областью, что может ограничивать их применение в качестве строительных материалов. Данная область исследований принадлежит строительным специалистам, обладающим специальным оборудованием и методиками для испытаний образцов.

Поэтому с точки зрения использования настоящих шлаков в строительной индустрии наиболее важным следует считать исследование образцов цементов, вяжущих или изделий с их использованием по соответствующим методикам с привлечением специалистов в области строительства и обязательной оценкой экологической безопасности.

ВЫВОДЫ

1. Исследуемый шлак представляет собой шлак руднотермических печей плавильного цеха горно-металлургического комбината "Печенганикель", полученный при переработке сульфидной медно-никелевой руды.
2. В результате проведенных исследований установлено, что шлак характеризуется высоким содержанием железа (30,6%) и кремния (30,8% SiO₂), относительно низким содержанием никеля (0,13%). Основными минеральными компонентами являются силикат железа (фаялит) и аморфная фаза. Исходя из этого можно утверждать о невозможности обогащения по железу исследуемого шлака физическими методами, а также инертности и малой активности для выщелачивания водой отдельных элементов.
3. Наиболее массовыми потребителями шлака могут быть чёрная металлургия и строительная отрасль.
4. Исследуемый шлак не соответствует требованиям современного металлургического производства к железосодержащим компонентам шихты. Однако, подобные шлаки применяют в качестве связующей добавки при производстве агломерата. Сообщалось о промышленных испытаниях похожего материала в качестве промывочного материала для горнов доменных печей. Учитывая относительно высокое содержание кремния в шлаке, его можно рассматривать в качестве компонента (до 20%) шихты в производстве ферросилиция.

Последнее применение требует экспериментального подтверждения. Похожие материалы используют в конвертерном производстве в качестве окислительных кремнистых добавок (ОКД).

5. Описано применение шлака для строительства насыпей автомобильных дорог, в качестве заполнителя бетонов, вяжущего материала для частичной замены портландцемента, а также в качестве прекурсора для получения цемента. С точки зрения использования настоящих шлаков в строительной индустрии наиболее важным следует считать исследование образцов цемента, вяжущих или изделий с их использованием по соответствующим методикам с привлечением специалистов в области строительства и обязательной оценкой экологической безопасности.

Генеральный директор



Г.С. Подгородецкий

Главный инженер

В. Б. Горбунов