Записки Ленинградского ордена Ленина, ордена Октябрьской Революции и ордена Трудового Красного Знамени горного института им.Г.В.Плеханова, т./XXУШ, 1978 г.

ВОССТАНОВЛЕНИЕ ГАРНИЕРИТА И ОКИСЛЕННОЙ НИКЕЛЕВОЙ РУДЫ ОКИСЬЮ УГЛЕРОДА В КИПЯЩЕМ СЛОЕ

А.С.КУРНЫГИН, И.Н.ПИСКУНОВ, И.С.ИГНАТОВ

В составе окисленных никелевых руд никель находится в виде гидратированных силикатных минералов, имеющих сложный состав, который обычно выражается формулой

$$(Ni, Mg, Fe)_6 [Si_4O_{10}](OH)_8 \cdot 2H_2O.$$

По восстановлению природных никелевых силикатов имеются лишь единичные исследования. Например, О.П.Богацкий изучал восстановление окисью углерода ряда силикатных минералов никеля различных месторождений[x]. Им установлено, что условия восстановления различных никелевых минералов неодинаковы и для каждого месторождения должны определяться экспериментально, так как на восстановимость минерала большое влияние оказывает генезис образования месторождения. Поэтому большой практический интерес представляет изучение восстановимости природного силикатного мономинерала никеля - гарниерита и сопоставление установленных закономерностей с восстановимостью никеля из окисленной никелевой руды.

В исследованиях использовали природные образцы гарниерита следующего состава:

Компонент	Ni	Fe	Co	SiO_2	Al_2O_3	MgO	п.п.п.
Содержание, %	28,76	1,35	Следы	34,63	7,82	1,18	26,26

Дифрактометрическая кривая, снятая на рентгеновском дифрактометре ДРОН-0,5, указывает на наличие серпентина. Материал в исходной пробе аморфен. Дифрактограмма прокаленного при 900°С материала выявила его кристаллическую структуру, причем основные межплоскостные расстояния указывают на смесь мета- и ортосиликатов никеля. Таким образом, фазовый анализ исходного материала и соотношения в нем компонентов позволяют классифицировать материал как природный никелевый минерал - гарниерит.

[x] О.П.Богацкий.- ЖПХ, 1941, т.20, вып. 1-2, с.345-348.

Исходная никелевая руда магнезиального типа аморфна и имеет следующий состав:

Компонент	Ni	Co	Fe	SiO_2	Al_2O_3	Cr_2O_3	MgO	CaO	П.П.П
Содержание, %	0,71	0,04	16,48	40,20	3,85	1,00	15,63	0,37	11,04

После прокаливания при 900°С она приобретает кристаллическую структуру. Основные фазы прокаленной руды оливин-фаялит $(Mg, Fe, Ni)_2SiO_4$ и гематит Fe_2O_3.

Исходный материал подвергался брикетированию в таблетки диаметром 20 мм и высотой 5 мм под давлением в 150 кгс/см^2, прокаливался при температуре 900°С в течение 10 ч дробился и рассеивался по классам крупности. В опытах использовали навески гарниерита массой 1 г, руды 3 г. Для предотвращения спекания исходный материал смешивали с фарфором в соотношении 1:1. Для изучения кинетики восстановления гарниерита применяли метод кипящего слоя с непрерывным кондуктометрическим анализом отходящей газовой фазы[x].

Предварительные исследования позволили установить, что при расходе реакционной смеси 2 л/мин (0,9 м/с, учитывая свободное сечение реактора) лимитирующее влияние внешнедиффузионного сопротивления практически устраняется.

Опыты по установлению кинетических закономерностей восстановления гарниерита и руды окисью углерода (см. рисунок) проводили при следующих условиях: крупность материала −0,25+0,16 мм; расход реакционной смеси V = 2 л/мин; в реакционной смеси $CO + N_2$ парциальное давление окиси углерода 0,2–0,5 ат; температура 750–1000°С.

Необходимые графические построения выполняли в координатах $\lg(1-x) = f(\tau)$, используя уравнение кинетики

$$K = \frac{1}{\tau} \ln \frac{1}{1-x}$$

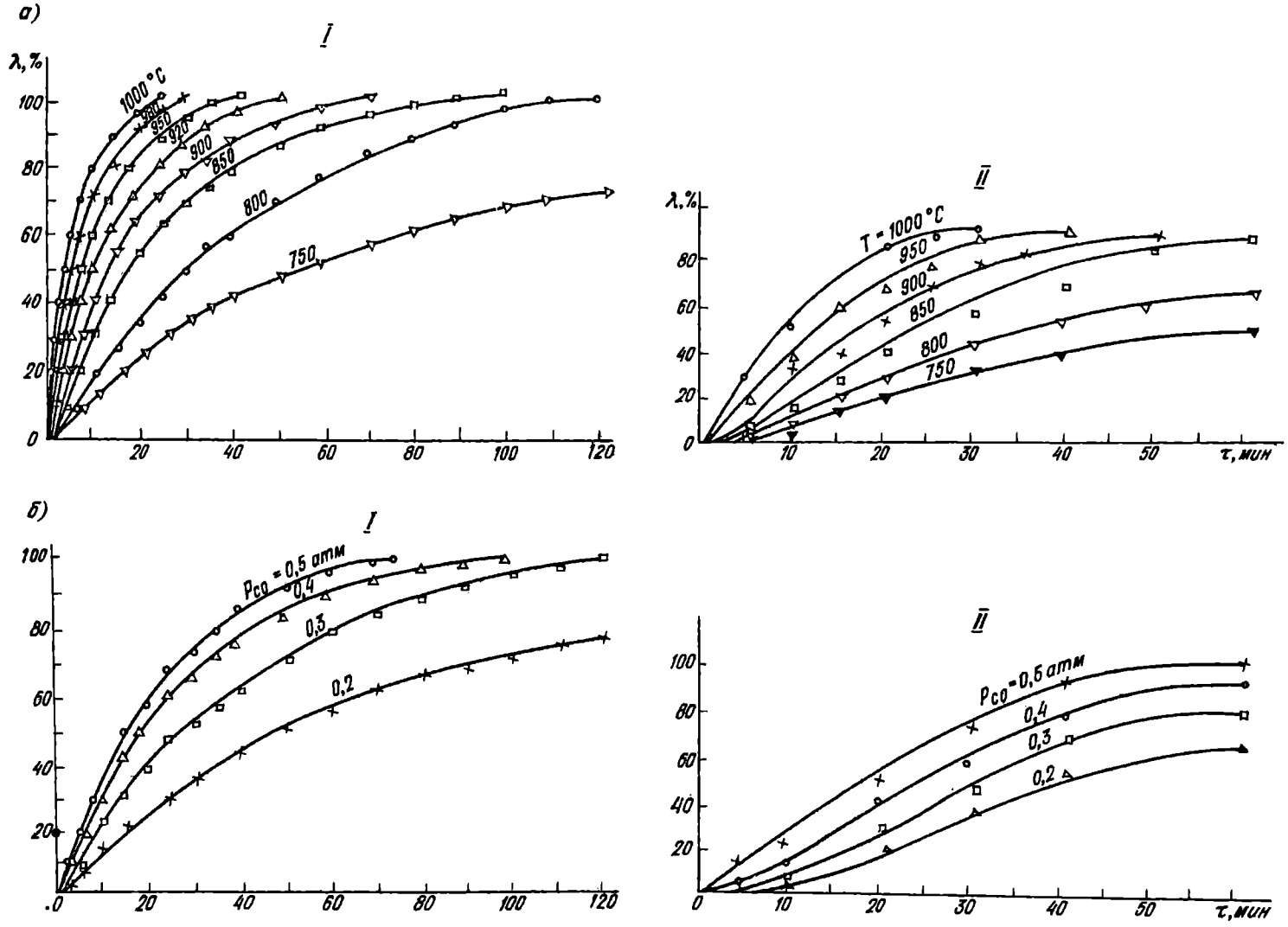
где K – условная константа суммарной скорости процесса; x – доля прореагировавшего вещества за время τ

Установлено, что скорость восстановления никеля из гарниерита во всех опытах примерно в два раза выше скорости восстановления никеля из руды, что объясняется более сложным составом руды и расходом окиси углерода на восстановление окислов железа, присутствующих в ней.

Определенная в аррениусовских координатах энергия активации процесса составляет для гарниерита 33 ккал/моль, а для реакции восстановления никеля из руды 27 ккал/моль. Зависимость скорости процесса от парциального давления окиси углерода в реакционной смеси, вычисленная графически в координатах $\lg K_p = f(\lg P_{CO})$, для гарниерита и руды соответственно определяется выражениями:

---

[x] И.Н.Пискунов, И.С.Шкуридин. – ЖФХ, 1967, вып.3, с.2113–2117.



Изменение степени восстановления никеля я из гарниерита (I) и из никелевой руды (II) в зависимости:
а – от температуры и продолжительности опыта при P_{CO} = 0,4 атм; б – от парциального давления окиси углерода и продолжительности опыта при T = 850°C

$$K = \alpha C^{1,2}$$
$$K = \alpha C^{1,4}$$

где α – коэффициент пропорциональности; C – концентрация окиси углерода.

Химический и рентгеноструктурный анализ подтвердили правильность построения кинетических кривых при восстановлении гарниерита по анализу газовой фазы. Расшифровка дифрактограммы восстановленного гарниерита показала наличие фаз $Ni_{мет}$ и SiO_2. В частично восстановленном гарниерите отмечается наличие фаз $(Ni,Mg)_2SiO_4$, $Ni_{мет}$ и SiO_2. В таких же состояниях находится никель и в восстановленной руде.

Выводы

1. Исследована кинетика восстановления природного никелевого минерала – гарниерита и окисленной никелевой руды магнезиального типа окисью углерода в интервале температур 750–1000°С при парциальном давлении 0,2–0,5 атм.

2. Кинетика процесса хорошо описывается указанным уравнением.

3. В исследованном диапазоне температуры и парциального давления окиси углерода скорость восстановления никеля из гарниерита примерно в два раза выше скорости восстановления никеля из руды при одинаковых условиях проведения опытов.

4. Метод кипящего слоя позволяет создать условия, обеспечивающие достаточно глубокое восстановление никеля из природного сырья.