Записки Ленинградского орденов Ленина и Трудового Красного Знамени горного института им. Г. В. Плеханова, т. XLVI, вып. 3, 1966 г.

УДК 669. 243

ВОССТАНОВЛЕНИЕ ОКИСЛЕННОЙ НИКЕЛЕВОЙ РУДЫ В КИПЯЩЕМ СЛОЕ

А. Ю. Баймаков

На никелевом заводе республики Куба, на промышленных и опытных установках ряда стран восстановительный обжиг окисленной никелевой руды перед аммиачным выщелачиванием осуществляется в многоподовых печах с механическим перегребанием.

Удельная производительность этих печей относительно низкая. Опыт, накопленный в цветной металлургии по обжигу в кипящем слое, а также результаты исследований магнетизирующего обжига в кипящем слое в черной металлургии позволяют предполагать, что подобным процессом можно восстанавливать окисленную никелевую руду перед аммиачным выщелачиванием. Первые поисковые опыты в этом направлении проведены на крупной лабораторной установке в Институте нефти АН СССР *.

Работали с охристой рудой, содержащей в среднем 0,9% никеля, 35% железа и 28% кремнекислоты. Перед загрузкой в печь руду подсушивали и измельчали до крупности — 1 *мм*. Количество руды в печи во время опыта составляло около 15 *кг*.

Печь была выполнена из трубы (из жаропрочной стали) диаметром 140 *мм*. Руда загружалась периодически небольшими порциями через промежуточный бункер-шлюз. Разгрузка печи осуществлялась также периодически в герметический холодильник. Восстановителем служил генераторный газ, содержащий около 30% окиси углерода, 5% водорода и 3% углекислоты. Расход газа около 80 *л/мин*. Перепад давления на печи с кипящим слоем 15—20 *мм рт. ст.*

В процессе восстановления периодически отбирали пробу газа, выходящего из печи. Одновременно в холодильник выпускали часть материала из кипящего слоя. Сразу после опыта пробы анализировали на содержание общего и металлического никеля. Содержание металлического никеля определяли по переходу никеля в раствор после часового кипячения пробы в растворе медного купороса.

Как видно из табл. 1, максимальное извлечение никеля в раствор (82—83%) получено после восстановления в течение 70—80 *мин* при 750° С и удельном расходе генераторного газа 350 *л* на 1 *кг* руды. Судя по соотношению CO_2 CO в газе, покидающем кипящий слой, процесс прерывали на стадии восстановления вюстита до металлического сплава.

* Под руководством автора и А. А. Розенталя.

Таблица 1

Результаты опытов по восстановлению охристой руды в кипящем слое на крупнолабораторной установке

Температура, °С	Расход газа на 1 кг руды, м³	Состав газа,		CO_2 CO	Анализ огарка		$Ni_{мет}$, % от общего содержания Ni
		CO_2	CO		$Ni_{общ}$, %	$Ni_{мет}$, %	
600		6,0	28,0	0,21	0,96	0,61	63,5
600	—	6,0	28,0	0,21	0,97	0,64	66,0
700		13,4	19,8	0,68	0,99	0,52	52,5
700		10,5	23,0	0,46	0,98	0,60	61,2
720		9,9	25,6	0,39	0,99	0,64	64,6
710		9,4	23,6	0,40	0,99	0,79	79,8
750		13,0	22,7	0,57	0,87	0,69 *	79,0
750 *		13,0	22,7	0,57	0,86	0,68	78,1
750 *		13,0	22,7	0,57	0,88	0,69	79,5
750	—	13,5	26,2	0,51	0,88	0,73 ***	83,1
750	0,23	13,5	21,0	0,64	0,94	0,68	72,3
740	0,29	12,0	22,5	0,54	0,69	0,69	73,3
750	0,32	9,5	25,0	0,38	0,92	0,75	82,1
850	0,23	10,5	11,5	0,91	1,07	0,79	73,8 ***
850	0,25	10,5	11,5	0,91	0,99	0,74	74,4 *
—	—	—	—	—	1,02	0,76	74,5 **
850	0,12	17,5	12,7	1,28	1,02	0,43	42,1
850	0,19	14,0	18,2	0,77	1,01	0,64	63,4
940	0,25	12,5	20,0	0,62	0,99	0,66	66,6
940	0,25	12,5	20,0	0,62	1,01	0,76	75,64 ***

* Крупность 0,5 *мм*.
** Крупность 0,1 *мм*.
*** Охлаждение в печи.

Одновременно с никелем в металлическую фазу переходило железо (8—12% от веса огарка при общем содержании железа в огарке 38%).

Увеличение содержания мелкого класса в огарке по сравнению с исходной пробой свидетельствует об истирании руды в кипящем слое (табл. 2).

Таблица 2

Гранулометрический состав исходной руды и огарка после восстановления в кипящем слое

Класс крупности, *мм*	Выход класса крупности, %			
	700° С		750° С	
	Руда	Огарок	Руда	Огарок
−1+0,5	20,0	20,0	20,5	13,8
−0,5+0,25	23,5	26,0	24,5	20,0
−0,25+0,1	30,0	22,5	22,5	22,0
−0,1	26,0	31,0	32,5	43,5

Вынос пыли во время опытов составлял 40—50% от веса руды, содержание металлического никеля в суммарной пробе пыли от каждого опыта 0,1—0,2%.

Результаты опытов показывают, что частицы руды проницаемы для газа-восстановителя. Это, в частности, подтверждает одинаковое извле-

чение никеля в металлическую фазу в частицах руды разной крупности (+0,5 и —0,1 *мм*, табл. 1).

Степень перехода никеля в металлическую фазу зависит от полноты восстановления руды, об этом свидетельствует взаимосвязь извлечения никеля с составом газа-восстановителя (табл. 1). Для исследования этой зависимости в институте Гипроникель были поставлены лабораторные опыты *. Кипящий слой создавали в трубе из жаропрочной стали диаметром 47 *мм*, имевшей перегородку со щелевыми отверстиями для прохода газа (рис. 1). Трубу устанавливали в вертикальной силитовой печи. Восстановителем и газом, создающим кипение слоя, служил азот с добавкой 15—20% окиси углерода. Расход газа на входе в печь 5—6 *л/мин*. Навеска загружаемой в печь охристой руды весом 500 *г* содержала 52,4% железа, 1,05% никеля, 0,10% кобальта и 7,4% кремнекислоты. Крупность руды класса — 0,3 + 0,15 *мм* составляла 59%, класса — 0,15 + 0,074 *мм* — 33% и класса —0,074 *мм* лишь 8%. Пылевынос за 40—60 *мин* достигал 15—20%.

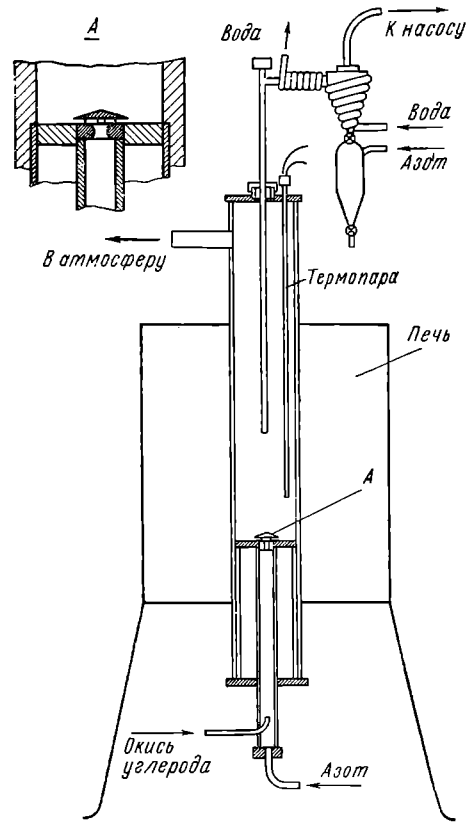


Рис. 1. Схема лабораторной установки для восстановления окисленной никелевой руды в кипящем слое.

В течение опыта несколько раз отбирали пробы материала из кипящего слоя. Одновременно определяли содержание CO и CO_2 в газе, покидающем реакционное пространство. Для отбора проб из кипящего слоя служила труба из жаропрочной стали диаметром 10 *мм* (рис. 1). На конце ее водоохлаждаемый циклон был соединен с вакуумным насосом. Трубку через сальниковое устройство опускали в печь до середины кипящего слоя, затем на 20—30 *сек* включали насос. Проба огарка поднималась по трубке и оседала в циклоне. Частицы огарка быстро остывали в восстановительной атмосфере, затем опускались в сборник, заполненный азотом. При выгрузке с воздухом соприкасался совершенно холодный материал, предотвращая окисление восстановленных металлов. Непосредственно после опыта пробы анализировали на содержание железа, никеля и кобальта в окисленной и металлической формах. Для перевода металлов в раствор огарок в течение часа кипятили в растворе медного купороса.

Судя по составу газа, выходящего из печи (табл. 3), к моменту взятия первых проб материала завершилось восстановление окиси железа до закиси и частично до металла. Наибольшее отношение CO_2 CO при 900° С равно 1,9, в то время как равновесному восстановлению магнитной окиси железа соответствует отношение 3,5. Пробы брали в начальный период восстановления вюстита, точнее твердого раствора Fe_3O_4

* Работа была выполнена лаборанткой Н. Н. Новиковой под руководством автора.

Таблица 3

Восстановление пробы охристой руды в кипящем слое на лабораторной установке

Температура, °С	Состав газа, выходящего из печи, %		CO_2 / CO	Общее содержание в огарке, %			Содержание в форме металла в огарке, %			Состав металлической фазы, %		Извлечение в металлическую фазу, %		
	CO_2	CO		Ni	CO	Fe	Ni	CO	Fe	Ni+Co	Fe	Ni	Co	Fe
700	10,0	11,6	0,86	1,65	0,10	57,52	0,75	0,023	3,64	17,4	82,6	45,5	23,0	6,9
700	4,9	12,8	0,38	1,87	0,10	59,22	1,37	0,066	6,76	17,2	82,8	73,3	66,0	11,4
680	3,6	10,2	0,35	2,15	0,09	59,22	1,85	0,071	8,03	18,6	80,3	86,0	79,0	13,6
710	5,5	20,9	0,26	2,50	0,085	58,65	2,45	0,078	10,85	19,0	81,0	98,0	91,0	18,5
800	9,4	7,3	1,30	1,22	0,095	56,4	0,24	0,012	2,54	9,0	91,0	19,6	12,6	4,5
800	5,7	14,6	0,36	1,82	0,095	59,78	1,37	0,050	11,44	10,0	90,0	75,2	53,0	19,2
800	5,3	14,7	0,36	1,97	0,10	62,04	1,69	—	13,90	11,0	89,0	85,8	—	22,4
800	3,1	13,8	0,23	2,06	0,10	61,48	1,88		20,00	8,6	91,4	91,2		32,6
800	2,7	13,5	0,20	2,67	0,10	60,35	2,51	—	24,82	9,0	91,0	94,0	—	39,1
900	15,1	8,0	1,90	1,24	0,09	51,88	0,094	0,005	2,04	4,4	95,6	7,6	5,0	3,9
900	12,8	10,3	1,23	1,50	0,10	62,60	0,58	0,024	6,77	9,0	91,0	38,7	24,0	10,7
900	12,8	12,8	1,00	1,88	0,11	60,35	1,22	0,044	12,55	10,5	90,5	65,0	40,0	20,8
900	11,2	13,5	0,80	1,77	0,10	60,35	1,52	0,068	18,33	8,5	91,5	86,0	68,0	30,4
	—	—	—	1,68	0,10	62,60	1,57	—	21,01	7,5	92,5	93,5	—	33,6
900	9,0	14,1	0,64	1,68	0,10	62,04	1,61	0,078	22,98	6,9	93,1	95,7	78,0	36,8

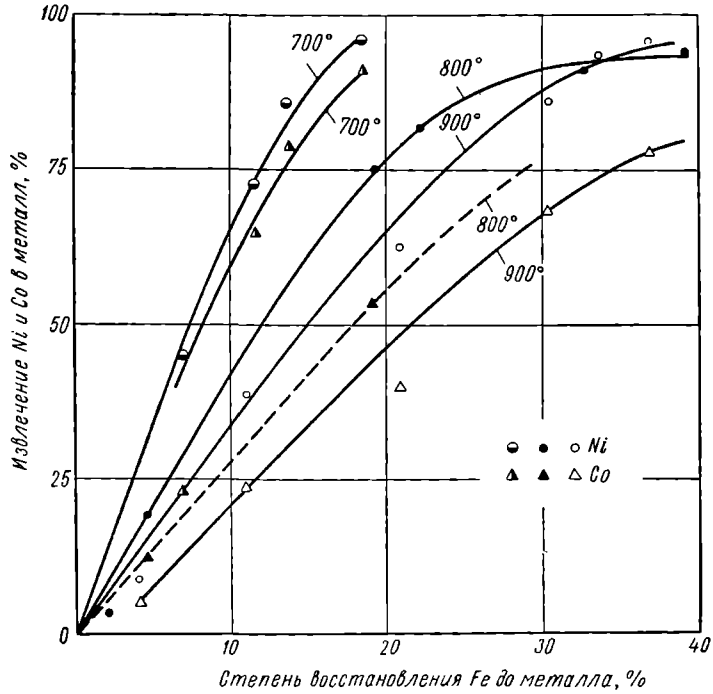


Рис. 2. Зависимость извлечения никеля и кобальта в металлическую фазу от степени восстановления железа.

+ (FeO + NiO). Восстановление из него железа до металлического облегчается присутствием никеля.

Соотношение CO_2 CO в конце опыта равно 0,64, а для восстановления чистой закиси железа в условиях равновесия — 0,46 (при 900° С). Сравнивая результаты анализа газа с равновесными газовыми сме-

сями, видим, что в кипящем слое при 900° С процесс шел в условиях, близких к равновесным. При 800° С в газовой фазе содержалось некоторое количество неиспользованной окиси углерода, так как в конце опыта отношение CO_2 CO снижалось до 0,23. Равновесию с закисью железа отвечает газ с отношением CO_2 CO = 0,53. Следовательно, при 800° С система не успевала полностью достичь равновесия за время прохождения газа через кипящий слой.

Еще дальше от равновесия система была при 700° С. В отходящих газах в конце опыта CO_2 CO = 0,35÷ 0,26, а равновесию отвечает газ с отношением CO_2 CO = 0,68.

При 700° С удается достичь высоких извлечений в металлическую фазу никеля и кобальта при восстановлении до металла 18% общего содержания железа. При 800 и 900° С такие же результаты по извлечению никеля получены при 35—40% восстановления железа. Чем выше температура, тем более пологими становятся кривые на рис. 2. Таким образом, с повышением температуры ухудшаются условия разделения никеля и железа при восстановлении. Особенно наглядно это проявляется на зависимости конечного состава металлической фазы от температуры: при 700° С конечный металл содержал 19% Ni; при 800° С — 8—9% Ni; при 900° С — 7% Ni (табл. 3).

С повышением температуры возрастает роль вторичных взаимодействий в твердой фазе в процессе восстановления, происходит и образование твердого раствора NiO —FeO. В связи с этим увеличивается доля совместного восстановления металлов при переводе всего никеля в металлическую фазу. Кроме того, с повышением температуры сближаются значения термодинамических функций для закисей никеля и железа, что также снижает селективность восстановления металлов.

Повышение температуры еще более сильное влияние оказывает на извлечение кобальта. Изменяется не только наклон кривой, но и абсолютная величина извлечения (рис. 2). Здесь проявляется роль образования твердых растворов CoO—MnO и CoO—MnO—FeO, поскольку основное количество кобальта в руде связано с марганцевыми минералами.

Результаты опытов на лабораторной установке хорошо согласуются с данными, полученными на укрупненной установке в Институте нефти АН СССР Более низкие результаты извлечения на укрупненной установке (см. табл. 1) объясняются частичным окислением проб огарка в холодильнике или после выгрузки из него, так как руда в холодильнике не перемешивалась, охлаждение было неравномерным и участки пробы могли иметь более высокую температуру.

Наличие окисления подтверждается сравнением анализа проб из холодильника и из печи после охлаждения в ней пробы в нейтральном газе (табл. 1).

Выводы

Для выяснения технологических параметров, в частности производительности, расхода газа, оптимальной высоты кипящего слоя и т. д., необходимы исследования на более крупных установках.

Восстановление окисленной никелевой руды в кипящем слое возможно с высокими показателями по извлечению в металлическую фазу. Однако большой вынос пыли и малое содержание в ней металлического никеля несколько снижает эффективность процесса.