

С.Н.САЛТЫКОВА, канд. техн. наук, доцент, *ssn58@mail.ru*
Г.И.ДОЛИВО-ДОБРОВОЛЬСКАЯ, д-р геол.-минерал. наук, профессор, *kafmetall@mail.ru*
А.В.МАКСИМОВА, магистрант, *maksimova_nastya@list.ru*,
Национальный минерально-сырьевой университет «Горный», Санкт-Петербург

S.N.SALTIKOVA, PhD in eng. sc., associate professor, *ssn58@mail.ru*
G.I.DOLIVO-DOBROVOLSKAYA, Dr. in geol. & min. sc., professor, *kafmetall@mail.ru*
A.V.MAKSIMOVA, undergraduate student, *maksimova_nastya@list.ru*
National Mineral Resources University (Mining University), Saint Petersburg

АНАЛИЗ ДАННЫХ ПО КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЕ ФАЗ МЕДНО-НИКЕЛЕВОГО ФАЙНШТЕЙНА И БИНАРНОЙ СИСТЕМЕ Co–S

Задачей цветной металлургии является комплексное использование рудного сырья и увеличение объема производства при одновременном снижении материальных затрат на единицу продукции.

При переработке сульфидных руд попутно с никелем и медью извлекают кобальт, благородные и часть редких металлов, стараясь осуществить максимально возможный перевод кобальта и малых спутников рудного сырья в никелевую ветвь.

Однако процессом флотации не удается начисто отделить никель от меди и поэтому получают сульфидный никелевый продукт, содержащий до 4 % (по массе) меди и медный сульфидный концентрат с 3-6 % (по массе) никеля. Вместе с никелем в медный концентрат переходит и часть кобальта.

В учебной и справочной литературе сравнительно мало научно обоснованных и согласующихся между собой данных по фазовому составу штейнов и файнштейнов и, особенно, о формах нахождения кобальта в названных металлургических продуктах.

Для повышения извлечения кобальта в никелевый продукт при флотации файнштейна необходимы глубокие исследования по изучению кристаллохимической природы составляющих фаз файнштейна.

Ключевые слова: никелевый продукт, кобальт, медь, фазы.

ANALYSIS OF DATA ON CRYSTALLOCHEMICAL NATURE OF THE PHASES OF THE COPPER-NICKEL MATTE AND A BINARY SYSTEM Co–S

The task of the colour metallurgy is the complex utilization of the ore material and increase in volume of the production with fall of the material expenditures in parallel in unit of the production.

During the sulphate ores refining and the nickel and copper ones they extract cobalt, precious and the part of the rare metals, trying realize the very possible cobalts and small part of the ores raws transfer to the nickel product.

However nickel can not be separated from copper completely with help of the flotation and that is why they get the sulphate nickel product which has the weight to 4 % of the copper and the copper sulphide concentration with weight 3-6 %. Together with nickel turn the part of the cobalt into the copper concentration.

In the school and reference books there are little scientific well-founded and coordinated facts in phases compound of the stanes and finestanes and besides about formes of the presence of the cobalt in the called metallurgy products.

It is necessary the deep experience in the study of the crystalline chemical nature of the finest phases for the improvement in extract of cobalt to the nickel product during the flotation process.

Key words: sulphate nickel product, copper, phase, cobalt.

Задачей цветной металлургии является комплексное использование рудного сырья и резкое увеличение объема производства при одновременном снижении материальных затрат на единицу продукции.

При переработке сульфидных руд совместно с никелем и медью извлекают кобальт, благородные и часть редких металлов, стараясь осуществить максимально возможный перевод кобальта и малых спутников рудного сырья в никелевую ветвь.

Это достигается, в основном, ведением процесса конвертирования штейнов и обеднения оборотных конвертерных шлаков таким образом, что кобальт на 60 % переходит в файнштейн, в котором аккумулируются и остальные ценные компоненты рудного сырья. Цель последующей операции – флотации файнштейна – максимально выделить в обособленные продукты (сульфидные концентраты) никель и медь. Поскольку кобальт по своим химическим свойствам стоит рядом с никелем (расположен в соседней с никелем клетке одной группы периодической системы элементов), то при флотации он следует за никелем, т.е. переходит в никелевый концентрат. Благородные металлы (Pd и Pt) и малые их спутники (Rn, Rh, Ir, Os) также, в основном, остаются с никелем. Однако процессом флотации не удается начисто отделить никель от меди и поэтому получают сульфидный никелевый продукт, содержащий до 4 % (по массе) меди и медный сульфидный концентрат с 3-6 % (по массе) никеля. Вместе с никелем в медный концентрат переходит и часть кобальта и, как показывают данные работы медно-никелевых заводов, извлечение кобальта в медный концентрат опережает извлечение никеля, и тем больше, чем выше содержание кобальта в файнштейне при прочих равных условиях.

Следовательно, для повышения извлечения кобальта в никелевый продукт при флотации файнштейна необходимы глубокие исследования по изучению кри-

сталлохимической природы составляющих фаз файнштейна.

В большинстве работ, посвященных технологии медно-никелевого производства, фазовый состав файнштейнов трактуется с позиций трехкомпонентной системы Cu – Ni – S. При этом указывается, что медно-никелевые файнштейны состоят из сульфидов меди (Cu₂S) и никеля (Ni₃S₂), металлического сплава переменного состава на основе никеля и примесей: элементарной меди и магнетита, причем последние, как отмечается, наблюдаются в файнштейнах эпизодически.

Считается, что при обычном содержании железа (до 3,5 %) в файнштейнах не образуется самостоятельных фаз за исключением магнетита, а железо находится в виде неопределенного твердого раствора в сульфидах и металлическом сплаве. При большом содержании железа (> 3,5 %) появляются сульфиды никеля, а более 11 % – борнитовые твердые растворы в файнштейне.

В одной из работ, посвященной флотации различных файнштейнов, отмечается, что в промышленном файнштейне обычного состава установлено присутствие единичных зерен фазы по оптическим свойствам подобной сульфиду железа. Наиболее вероятно, что была проведена неправильная диагностика зерен неизвестной фазы в файнштейне, так как в тройной системе Ni – Fe – S сосуществование хизлевудита (Ni₃S₂) и тронлита (FeS) несовместимо, что также подтверждается отсутствием парагенезиса «хизлевудит – пирротин» в рудных отложениях.

В работе «Микроскопическое исследование процесса обработки файнштейна окисью углерода при высоком давлении» (немецкий патент, перевод института «Гипроникель») изучались медно-никелевые файнштейны широкого диапазона составов, %: Cu – 25-40, Ni – 45-55 и S – 5-25.

При этом был сделан вывод: основными систематически присутствующими кристаллическими фазами технических файн-

штейнов являются твердый раствор металлов, сульфид никеля (Ni_3S_2), сульфид меди чистый (Cu_2S) и содержащий железо типа $\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{FeS}$ или пластинчатый медный блеск с борнитовым наполнителем. В случае содержания железа более 3 % и серы 20 % в качестве пятого структурного компонента отмечается появление в фэйлштейнах в небольших количествах коричнево-желтой составляющей ($\text{Ni} - \text{Fe} - \text{Cu} - \text{S}$). По их наблюдениям эта фаза выделяется после застывания основной массы сульфида никеля в виде клиньев между зернами сульфида никеля преимущественно в графической, иногда в мелкозернистой жильной массе, совместно с металлическим сплавом, сульфидом никеля и зернами или стебельками сульфида меди. Эта фаза является анизотропной и поэтому, по их мнению, не может быть соединением типа пентландита – $(\text{Ni}, \text{Fe})_9\text{S}_8$. Авторы патента отнесли ее к разряду четверной эвтектики. Наиболее вероятно, что они наблюдали одну из разновидностей пентландитовых твердых растворов, в котором благодаря дефектности кристаллической решетки проявилась анизотропия.

В минералогической литературе указывается, что при низком парциальном давлении (низкой концентрации) серы в системе $\text{Fe}^{+2} - \text{Fe}^{+3} - \text{Ni} - \text{S}$, когда образуется малосернистый пирротин (троилит), возможен парагенезис «пирротин – хизлевудит». Такой вывод нами сделан на том основании, что точки, отвечающие составам малосернистых пирротинов, $(\text{Fe}_9\text{S}_{10}\text{Fe}_{12}\text{S}_{13} \cdot \text{FeS})$, пентландиту $(\text{Ni}, \text{Fe})_9\text{S}_8$ и хизлевудиту – Ni_3S_2 , на диаграмме состав-парагенезис системы $\text{Ni} - \text{Fe} - \text{S}$ не лежат на одной прямой. Однако, если даже признать существование рассматриваемого парагенезиса, то это еще не гарантирует нахождение сульфида железа как самостоятельной фазы в медно-никелевых фэйлштейнах*. Это, прежде всего, потому, что условия возникновения парагенезиса троилит – хизлевудит в системе $\text{Ni} - \text{Fe} - \text{S}$ соответствуют в приближении условиям кристаллизации штейнов, а не фэйлштейнов.

* Крайт Ж. Экспериментальная петрология и минералогия: Пер. с англ. / Ж.Крайт, Г.Кулеруд. М., 1975.

Krait Zh., Kulvrud G. Experimental petrology and mineralogy: Translation from English. Moscow, 1975.

Основная причина невозможности указанного парагенезиса заключается в том, что при любом (низком или высоком) парциальном давлении (концентрации) серы в рассматриваемой системе он не удовлетворяет требованиям одной из закономерностей сосуществования фаз в многофазных системах, которая утверждает следующее: двухфазные области на диаграммах состав – свойство разделяются однофазной областью, представленной соединением, состоящим из элементов, входящих в состав фаз смежных с ней областей. Следовательно, отсутствие самостоятельной сульфидной фазы железа в фэйлштейнах вполне закономерно. Однако в литературных источниках, посвященных изучению вещественного состава сульфидных продуктов медно-никелевого производства, о формах нахождения кобальта в фэйлштейнах не упоминается, кроме того, что он входит в состав металлического сплава. В то же время по многочисленным данным работ никелевых заводов, перерабатывающих сульфидное сырье, извлечение кобальта в никелевый продукт при флотации фэйлштейнов определяется не только принятым режимом разделения, но зависит и от состава фэйлштейна**

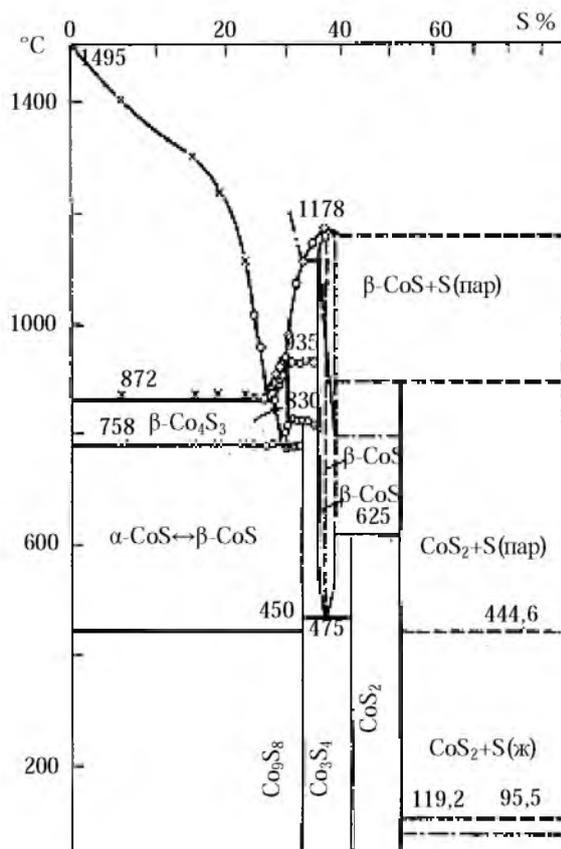
Сульфидные системы, применимые к штейнам и фэйлштейнам, достаточно подробно были рассмотрены, поэтому здесь остановимся лишь на системе $\text{Co} - \text{S}$.

Рассматриваемая система по своей сложности подобна системе $\text{Ni} - \text{S}$. Границы фазовых превращений в твердом состоянии и пределы областей существования гомогенных фаз определены по данным термических и рентгенографических исследований с применением высокотемпературной рентгеноъемки и прецизионного определения периодов ячеек, полученных В.Г.Кузнецовым, З.Поповой и М.А.Соколовой для сплавов 36,5-50 % серы и В.Г.Кузнецовым и К.Л.Палкиной для 49-100 % серы.

Кривые давления паров серы, равные 1 атм, и температура образования Co_3S_4 приведены по данным Розенквиста. Диаграмма

** Берг Л.Г. Введение в термографию. М., 1969.

Berg L.G. Introduction to Thermography. Moscow, 1969.



Фазовая диаграмма системы Co – S

сплавов системы Co – S (см. рисунок) характеризуется шестью температурными границами трехфазных равновесий, из которых четыре отвечают превращениям в твердом состоянии без участия жидкой фазы. Согласно последним данным в сплавах этой системы установлено существование пяти химических соединений состава Co_4S_3 ; Co_9S_8 ; $\text{Co}_3\text{S}_4\text{CoS}$; Co_3S_4 и CoS_2 , из которых Co_4S_3 и CoS относятся к высокотемпературным фазам, на основе которых образуются твердые растворы с достаточно широкой, особенно для Co_4S_3 , областью гомогенности.

Высокотемпературная фаза $\text{Co}_4\text{S}_{3+x}$ на основе химического соединения Co_4S_3 образуется в сплавах по перитектической реакции $\text{L} + \text{CoS} \leftrightarrow \text{Co}_4\text{S}_3$ при 935°C , устойчива при содержании 41,1–44,7 % серы, и при 785°C эвтектоидно распадается на кобальт металлический и сульфид состава Co_9S_8 . Эта фаза закалкой не удерживается, структура ее не установлена, предполагается, что она

имеет ту же структуру, что Ni_4S_3 . Соединение Co_9S_8 имеет строго определенный состав, т.е. является дальтонидами, его элементарная ячейка содержит 68 атомов, построена по типу куба с величиной ребра $a = 9,927 \text{ \AA}$ или $a = 9,914 \pm 0,002 \text{ \AA}$.

В сплавах системы Co – S данная фаза устойчива ниже 830°C , образуется по перитектоидной реакции $\text{Co}_4\text{S}_3 + 5\text{CoS} \leftrightarrow \text{Co}_9\text{S}_8$. Моносulfид кобальта – типичный бертолид с пределами изменений состава от 50,86 до 54,0 % серы, т.е. существует при условии избытка серы в кристаллической решетке против стехиометрического CoS , гексагональный, изоструктурен с NiAs .

В сплавах системы Co – S высокотемпературная фаза рассматриваемого состава выкристаллизовывается непосредственно из расплава при максимальной температуре 1178°C , ниже 475°C эта фаза неустойчива и эвтектоидно распадается по реакции $12\text{CoS} \leftrightarrow \text{Co}_9\text{S}_8 + \text{Co}_3\text{S}_4$.

Причем этот распад протекает медленно и поэтому рассматриваемая фаза легко закаливается. Сульфид Co_3S_4 в сплавах системы Co – S образуется по перитектоидной реакции $2\text{CoS} + \text{CoS}_2 \leftrightarrow \text{Co}_3\text{S}_4$ при 625°C , имеет кубическую структуру с параметром элементарной ячейки $a = 9,382 \pm 0,005 \text{ \AA}$, содержащей восемь формулярных единиц. CoS_2 изоструктурен с FeS_2 , имеет параметр элементарной ячейки, равный $a = 5,524 \pm 0,005 \text{ \AA}$, содержит четыре формулярные единицы в ячейке и образуется в сплавах системы Co – S непосредственно из расплава. Практическое значение для металлургии имеет частная диаграмма Co – CoS, которая охватывает весь возможный диапазон изменений в содержании серы в сульфидных продуктах пирометаллургических переделов медно-никелево-кобальтового производства. Для минералогии, наоборот, прикладное значение имеет вторая часть диаграммы, т.е. CoS – CoS_2 , описывающая состояние сплавов, фазы которых в форме минеральных индивидуумов встречаются в природе.

Следует сказать, что диаграммы состояния систем описывают свойства сплавов, находящихся в равновесном состоянии, в то время как в промышленных ус-

ловиях процесс кристаллизации расплавов совершается в условиях, далеких от равновесных. Это приводит к тому, что химизм процессов и вещественный состав полученного продукта согласно равновесной диаграмме состояния сильно различаются с данными, полученными на практике. Причем, чем сложнее диаграмма, тем расхождения проявляются в большей мере. Это легко проследить, в частности, на примере кристаллизации расплава состава Co_9S_8 .

Согласно диаграмме состояния системы $\text{Co} - \text{S}$, сплав принятого состава, закристаллизованный и охлажденный в равновесных условиях, должен быть однофазным, состоящим из сульфида Co_9S_8 . Сплав того же химического состава, но полученный в неравновесных условиях (при ускоренном охлаждении), будет трехфазным, структурные компоненты

которого – кобальт металлический, сульфиды Co_9S_8 и CoS . Объясняется это тем, что при скоростях охлаждения сплава, превышающих скорость протекания перитектоидной реакции $\text{Co}_4\text{S}_3 + 5\text{CoS} \leftrightarrow \text{Co}_9\text{S}_8$, процесс взаимодействия сульфидов Co_4S_3 и CoS не пройдет до конца, вследствие чего непрореагировавший Co_4S_3 , как фаза, не удерживаемая закалкой, эвтектоидно распадается на металлический кобальт и сульфид Co_9S_8 . Оставшаяся часть моносульфида кобальта, как фаза, легко удерживаемая закалкой, сохранится в охлажденном сплаве. К сожалению, этот факт подчас не учитывается при рассмотрении химизма процессов, совершающихся в той или иной системе, а также при диагностике вещественного состава полученного продукта, что является одной из главных причин разногласия в результатах эксперимента.