

ПРЯМОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ТЯЖЕЛЫХ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ СУЛЬФИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

© 2020 г. В.С. Чекушин, Н.В. Олейникова, С.П. Бакшеев, **А.В. Донцов**

Сибирский федеральный университет (СФУ), г. Красноярск

Исследовательский центр АО «Полюс Красноярск», г. Красноярск

Статья поступила в редакцию 13.01.19 г., доработана 26.11.19 г., подписана в печать 29.11.19 г.

Аннотация: Обобщены результаты многолетней работы авторского коллектива по проблеме прямого восстановления тяжелых цветных металлов непосредственно из сульфидных соединений, содержащихся в концентратах (свинец) и продуктах металлургического производства (медь, никель) – белом матте, медном и никелевом концентратах разделения файнштейна. В современных технологиях восстановительный процесс включает конверсию сульфидов металлов в кислородные соединения (окислительный и агломерирующий обжиг) с восстановлением металлов углеродсодержащими реагентами (уголь, СО), а также восстановление меди и, частично, свинца из расплавов оксидов сульфидами. Операции конверсии сульфидов, а также восстановления связаны с выделением серо- и углеродсодержащих соединений (SO_2 , SO_3 , CO , CO_2) и, следовательно, с необходимостью улавливания и утилизации газообразных и твердых продуктов. Предложен принципиально новый процесс прямого восстановления металлов из сульфидов с использованием в качестве восстановителя собственной сульфидной серы. Осуществление восстановительного процесса происходит через возможное образование короткозамкнутых электродных пар в системе $2\text{Me}^{z+} - z\text{S}^{2-}$, обусловленное реализацией донорно-акцепторных взаимодействий, прежде всего π -связывания. Успешная реализация процесса возможна при отводе продуктов (продукта) электрохимической реакции, в частности S^0 . В качестве такого реагента предложена каустическая сода. На примере ряда вышеприведенных производственных материалов показана возможность восстановления металлов при температурах 550–700 °С с достижением глубокого извлечения их (более 99 %). Продукт окисления сульфидной серы – элементарная сера – взаимодействует с расплавом каустической соды и накапливается в ней в виде нелетучих натриевых соединений.

Ключевые слова: восстановление тяжелых цветных металлов, прямое восстановление металлов из сульфидов, медь, никель, свинец, расплав щелочи, едкий натр, восстановление серой.

Чекушин В.С. – докт. техн. наук, профессор кафедры металлургии цветных металлов СФУ (660041, г. Красноярск, пр. Свободный, 79). E-mail: doz.008@rambler.ru.

Олейникова Н.В. – докт. техн. наук, доцент, профессор кафедры металлургии цветных металлов СФУ. E-mail: aurumntc@gmail.com.

Бакшеев С.П. – канд. техн. наук, зав. лабораторией пирометаллургических процессов Исследовательского центра АО «Полюс Красноярск» (660118, г. Красноярск, ул. Полигонная, 15).

Донцов А.В. – аспирант кафедры металлургии цветных металлов СФУ. E-mail: alexandr.v.dontsov@gmail.com.

Для цитирования: Чекушин В.С., Олейникова Н.В., Бакшеев С.П., **Донцов А.В.** Прямое восстановление тяжелых цветных металлов из сульфидных соединений. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2020. No. 5. С. 4–12.
DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2020-5-4-12.

Direct reduction of heavy non-ferrous metals from sulfide compounds

V.S. Chekushin, N.V. Oleynikova, S.P. Baksheev, **A.V. Dontsov**

Siberian Federal University (SFU), Krasnoyarsk

R&D Centre JSC «Polus Krasnoyarsk», Krasnoyarsk

Received 13.01.2019, revised 26.11.2019, accepted for publication 29.11.2019

Abstract: The paper summarizes the results of work done by the group of authors over many years on the direct reduction of heavy non-ferrous metals directly from sulfide compounds contained in concentrates (lead) and metallurgical products (copper, nickel) – white matte, copper

and nickel concentrates of converter matte separation. In modern technology the recovery process itself includes the conversion of metal sulfides into oxygen compounds (oxidizing and sintering roasting) with the reduction of metals by carbon-containing reagents (coal, CO), as well as the reduction of copper and, partly, lead from oxide melts by sulfides. Sulfide conversion and reduction operations are associated with the release of sulfur- and carbon-containing compounds (SO₂, SO₃, CO, CO₂) and, consequently, with the need to capture and utilize gaseous and solid products. A fundamentally new process of direct reduction of metals from sulfides using their own sulfide sulfur as a reducing agent is proposed. The recovery process is implemented through the possible formation of short-circuited electrode pairs in the $2Me^{z+}-zS^{2-}$ system due to the implementation of donor-acceptor interactions, primarily π -binding. Successful process implementation is possible with the removal of electrochemical reaction products (product), in particular S⁰. Caustic soda is proposed as such a reagent. Using the example of a number of the above production materials, the possibility of metal reduction at temperatures of 550–700 °C is shown with the achievement of their deep extraction (over 99 %). Elemental sulfur, a product of sulfide sulfur oxidation, reacts with the caustic soda melt and accumulates in the form of non-volatile sodium compounds.

Keywords: reduction of heavy non-ferrous metals, direct reduction of metals from sulfides, copper, nickel, lead, caustic soda melt, caustic soda, reduction by sulfur.

Chekushin V.S. – Dr. Sci. (Eng.), prof. of the Department of metallurgy of non-ferrous metals of Siberian Federal University (SFU) (660041, Russia, Krasnoyarsk, Svobodnyi pr., 79). E-mail: doz.008@rambler.ru.

Oleynikova N.V. – Dr. Sci. (Eng.), associate prof., prof. of the Department of metallurgy of non-ferrous metals of SFU. E-mail: aurumntc@gmail.com.

Baksheev S.P. – Cand. Sci. (Eng.), head of pyrometallurgy laboratory, R&D Centre JSC «Polus Krasnoyarsk» (660118, Russia, Krasnoyarsk, Polygonnaya str., 15). E-mail: BaksheevSP@polyus.com.

Dontsov A.V. – postgraduate student of the Department of metallurgy of non-ferrous metals of SFU. E-mail: alexandr.v.dontsov@gmail.com.

For citation: Chekushin V.S., Oleynikova N.V., Baksheev S.P., Dontsov A.V. Direct reduction of heavy non-ferrous metals from sulfide compounds. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy)*. 2020. No. 5. P. 4–12 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2020-5-4-12.

Введение

Технологии производства тяжелых цветных металлов базируются преимущественно на использовании сульфидного сырья. Последнее, после механической подготовки (дробления и измельчения), подвергается обогащению при 8–10-кратном сокращении выхода целевого продукта, содержащего от 10 до 70 % извлекаемых металлов. Концентраты поступают на передел металлургического обогащения сульфидной фазы с получением штейна и двух промпродуктов — газовой фазы, содержащей серный и сернистый ангидриды, и конденсированной фазы — шлака, накапливающего в основном силикаты железа. Обогащенный штейн подвергают конверсии с целью разложения сульфидов и образования кислородных аналогов, а также газовой фазы, содержащей оксиды серы [1–7]. Последующую металлизацию проводят с участием углерода и его монооксида [1, 8–10]. В металлургии меди и, частично, свинца в качестве восстановителя применяют сульфидную серу в условиях неполного окисления соответствующих сульфидов [11–13]. Восстановление ведут при температурах 1200–1450 °C с получением расплавленных металла, шлака и газообразных промпродуктов (оксидов серы и углерода).

Целью исследований являлась разработка процесса восстановления тяжелых металлов, протекающего при пониженных температурах без образования газообразных веществ и традиционных шлаков, исключающего передел конверсии сульфидов, а также использование углеродсодержащих и углеводородных материалов.

Теория вопроса

Теоретические положения восстановления металлов, разработанные акад. А.А. Байковым, подтверждают решающее влияние на эффективность металлизации применения высоких температур (950–1450 °C) [14]. Большое энергопотребление в условиях крупномасштабных производств приводит к значительным теплотерям. Улавливание и переработка газообразных продуктов характеризуются низкой эффективностью и представляют значительную экологическую опасность.

В настоящей работе обсуждается качественно новый подход к решению задачи получения металлических фаз непосредственно из сульфидов с использованием в качестве восстановителя собственной сульфидной серы в условиях,

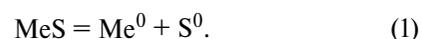
приемлемых для технологической реализации, с накоплением ликвидного конденсированного серосодержащего продукта (сульфата натрия). Температурный интервал осуществления процессов составляет 550—700 °С.

С позиций современных ионоковалентных представлений о природе сил, участвующих в образовании вещества, сульфиды металлов представляются как соединения противозаряженных частиц, образующихся за счет совокупности электростатического и ковалентного связывания. При этом ион-ионные взаимодействия относят к дальним порядкам. В свою очередь, ковалентные (донорно-акцепторные) взаимодействия связаны с перераспределением электронов с иона металла на лиганд (σ -взаимодействие) и с лиганда на металл (π -взаимодействие) с формированием молекулярных орбиталей, т.е. ассоциаций ближних порядков.

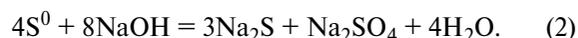
Такой тип связывания может быть ответственным за протекание окислительно-восстановительных процессов, когда ионы металла и лиганды рассматриваются как короткозамкнутая электродная пара внутреннего электролиза. При этом первый выполняет функцию катода, второй — анода. В определенных условиях избыточная отрицательная поляризация иона металла и положительная поляризация лиганда могут ликвидироваться с

появлением незаряженных металла и серы. Данная электрохимическая система работает, когда замкнутая электродная пара сульфида погружена в среду (жидкую или газообразную), обеспечивающую химическое связывание продуктов (в данном случае элементной серы). Предпосылкой для возможности протекания такого внутреннего электролиза служит существенное различие в электронно-донорных и акцепторных возможностях взаимодействующих партнеров. Сульфидная сера, как известно, является выраженным восстановителем [15]. В качестве среды для протекания процесса предложено использовать гидроксид натрия, обеспечивающий протекание реакций диспропорционирования элементной серы [16].

Восстановление металла из сульфида описывается уравнением



Наиболее вероятна реакция диспропорционирования элементной серы в щелочной среде:



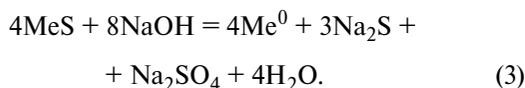
В интервале температур 298—1273 К значение ΔG реакции изменяется от $-58,4$ до -124 кДж/г-атом серы, что позволяет заключить о перспективности предлагаемого.

Таблица 1

 ΔG реакций восстановления металлов из сульфидов в щелочной средеTable 1. ΔG of reactions for metal reduction from sulfides in alkaline medium

Реакция	ΔG , кДж/г-атом Me, при температуре, К							
	598	698	798	898	998	1098	1198	1273
$\text{PbS} + 2\text{NaOH} = \text{Pb} + 0,25\text{Na}_2\text{SO}_4 + 0,75\text{Na}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$	4,9	-3,9	-12,1	-19,8	-27,0	-34,0	-41,2	-46,9
$\text{Cu}_2\text{S} + 2\text{NaOH} = 2\text{Cu} + 0,75\text{Na}_2\text{S} + 0,25\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	5,7	2,8	0,91	-0,3	-1,22	-1,7	-2,4	-3,4
$\text{CuS} + 2\text{NaOH} = \text{Cu} + 0,75\text{Na}_2\text{S} + 0,25\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	-33,8	-40,9	-47,2	-52,9	-58,1	-62,9	-67,8	-71,8
$\text{CuFeS}_2 + 4\text{NaOH} = \text{Cu} + \text{FeO} + 1,75\text{Na}_2\text{S} + 0,25\text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	-13,9	-30,1	-44,6	-56,9	-67,3	-76,5	-85,2	-92,1
$\text{NiS} + 2\text{NaOH} = \text{Ni} + 0,75\text{Na}_2\text{S} + 0,25\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	-8,8	-16,9	-23,8	-30,1	-36,1	-41,6	-47,3	-51,3
$\text{NiS}_2 + 4\text{NaOH} = \text{Ni} + 1,5\text{Na}_2\text{S} + 0,5\text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	-64,5	-81,9	-97,9	-112,9	-127,2	-140,9	-154,8	-165,9
$0,3\text{Ni}_3\text{S}_2 + 1,3\text{NaOH} = \text{Ni} + 0,5\text{Na}_2\text{S} + 0,17\text{Na}_2\text{SO}_4 + 0,7\text{H}_2\text{O}$	6,6	0,8	-4,6	-8,1	-10,3	-12,1	-13,5	-14,6
$\text{CoS} + 2\text{NaOH} = \text{Co} + 0,75\text{Na}_2\text{S} + 0,25\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	4,5	-3,3	-10,4	-17,1	-23,4	-29,4	-35,5	-40,6
$\text{CoS}_2 + 4\text{NaOH} = \text{Co} + 1,5\text{Na}_2\text{S} + 0,5\text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	-44,6	-62,3	-78,7	-93,9	-108,5	-122,6	-136,9	-148,4

С учетом реакции металлизации (1) и диспропорционирования элементарной серы в щелочной среде (2) процесс описывается уравнением



В табл. 1 приведены результаты расчетов термодинамической вероятности восстановления металлов в широком температурном интервале, выполненных с использованием программного пакета «HSC Chemistry 9.8» [17], которые подтвердили возможность осуществления реакций по схеме (3), начиная с 598—873 К. Возрастание величины отношения $\text{S}^{2-}/\text{Me}^{2+}$ в соединении способствует увеличению вероятности протекания реакций.

Методика лабораторных исследований

Лабораторные исследования выполняли в соответствии с методикой, приведенной в [18]. По сути изучали возможность превращений в системе $\text{MeS}-\text{NaOH}$ в интервале температур 400—700 °С, т.е. когда сульфид металла представлен твердым веществом, а технологическая среда (каустическая сода) — в расплавленном состоянии (температура плавления $\text{NaOH} \sim 322$ °С) [19]. Продукты исследуемых процессов представлены расплавленным металлом (свинец), а также твердыми дисперсными частицами (медь, никель, кобальт). Твердые компоненты системы подвергали элементному и фазовому анализам. Элементный анализ состава осадков проводили рентгеноспектральным методом на рентгенофлуоресцентном спектрометре последовательного действия «Shimadzu XRF-1800» (Япония). Фазовый состав твердых продуктов исследовали на спектрометре «Shimadzu XRD-6000» (Япония) (излучение $\text{CuK}\alpha$, монохроматор) в следующем режиме: диапазон от 5 до 70 по шкале 2, шаг 0,03, скорость сканирования 1,5 град/мин. Рентгенофазовый анализ выполнен по программе ИПС РФА [16] с использованием базы данных рентгенофазовых стандартов минералов PDF2 для идентификации фаз и количественного РФА (КРФА) по мультирефлексионному методу «корундовых чисел» [20, 21].

В водных растворах выщелачивания пластов контролировали содержание щелочи, сульфидной и сульфатной серы (NaOH — титрованием, серы в степенях окисления S^{6+} и S^{2-} — осаждением, со-

ответственно, сульфата бария и сульфида меди по методикам, приведенным в [22]).

Обсуждение результатов

Восстановление свинца. При восстановлении свинца из реактивных сульфидов и галенитов различных месторождений установлено, что оптимальный интервал температур, обеспечивающих эффективную металлизацию и «линзообразование», составляет 550—650 °С. Восстановительная стадия скоротечна и не превышает 5—10 мин контакта фаз в системе, состоящей из твердого сульфидного материала и расплавленной щелочи. Продолжительность формирования компактного металла составляет 35—40 мин при отношении массы каустической соды к массе исходного сульфида свинца, равном 3. Существенный расход щелочи обусловлен возрастанием вязкости щелочного плава по мере уменьшения массы, участвующей в процессе NaOH .

Высокая вязкость расплава тормозит сегрегацию частиц и образование «линзы». Уменьшение массового отношения до 1,5—2,0 приводит к получению однородно заматалличенного щелочного плава при практическом отсутствии зарождающейся новой фазы металла независимо от времени перемешивания системы. Увеличение расхода щелочи до указанного ранее массового отношения способствует существенному повышению скорости формирования легко отделяемого расплава свинца. Общая продолжительность операции составляет 45—50 мин при скорости перемешивания лопастной мешалкой 150 об/мин.

Причины получения вязких щелочных пластов могут быть обусловлены накапливанием в них супертонкой металлической составляющей (коллоидные расплавы), а также изменением свойств расплавов из-за увеличения концентрации серо-содержащих компонентов — сульфатов и сульфидов натрия. При двукратном избытке щелочи (по отношению к массе PbS) содержание в системе коллоидного свинца достигает 61,2 мас.%, Na_2S — 16,5 %, Na_2SO_4 — 12 %.

Экспериментально установлено, что при восстановлении 1 г свинца расходуется 0,4 г каустической соды. При массовом отношении $\text{NaOH} : \text{PbS} = 3$ в результате восстановления 99,3 г свинца содержание NaOH в плаве уменьшается на 39 г (39 % от массы восстановленного металла), т.е. составляет 261 г. При извлечении свинца в «линзу» на

уровне 99,8 % в щелочном плаве содержится 28 г (10,5 %) Na_2S и 17 г (6,5 %) Na_2SO_4 , что находится в согласии со стехиометрическими расчетами.

Активность восстановления свинца из производственных концентратов различна. Она уменьшается в ряду: Дукатский — Дальнегорский — Горевский. Последнее может быть обусловлено явлениями поверхностного «бронирования» участвующих в реакциях зерен галенита. Установлено, что металлизация свинца на уровне 99 % достигается при температуре 600—650 °С, трехкратном избытке щелочи по отношению к концентрату и продолжительности перемешивания 50—60 мин (100 об/мин).

При вовлечении в процесс минеральных концентратов (в том числе Горевского) получается трехфазная система: расплав металла — кек — щелочной плав. В кек переходят компоненты, не взаимодействующие со щелочью в исследуемых условиях. В плаве накапливаются сульфид и сульфат натрия. Повторное использование щелочного плава в восстановительном процессе с новой навеской сульфидного концентрата связано с существенным снижением извлечения свинца (до 93—94 %), что обусловлено увеличением его вязкости. Однако имеется возможность повторного использования 20 мас.% полученного щелочного плава.

Восстановленный из Горевского концентрата свинцовый сплав характеризуется высокой пластичностью при содержании сопутствующих компонентов менее 0,3—0,5 % (основные — висмут и медь). Что касается кека выщелачивания плава, то его выход составил 20—22 % от массы подаваемого концентрата (при содержании FeO и SiO_2 соответственно 70 и 20—25 %).

Перед восстановлением проводили спекание увлажненной шихты со щелочью (расход 50—70 %) при температуре 100—350 °С с дальнейшей подачей спека в расплав NaOH (650 °С). По завершении выкручивания систему отстаивали в течение 10—15 мин с последующим сливом в изложницы сначала свинца, а затем 80 % щелочного плава.

Восстановление меди. Опыты по восстановлению меди проводили на синтетическом сульфиде, содержащем, %: 10,3—11,0 Cu_2S , 10—11 CuS , 49—50 Cu_9S_5 , 29—30 Cu_7S_4 . Суммарные концентрации меди и серы в материале составляли соответственно 78,5 и 21,4 %.

Установлено, что в интервале температур 350—550 °С происходит возрастание содержания металлической меди и ее оксидов. При $t = 550$ °С просле-

жено влияние продолжительности контакта фаз на выход металлической меди. С ее изменением (скорость перемешивания 100 об/мин) от 5 мин до 3,5 ч содержание металлической меди уменьшается с 80 до 14 %. При этом увеличивается количество оксидных соединений с 9—10 до 60 %. В условиях короткого контакта фаз в составе полученного кека присутствует до 11 % халькозина. В целом температура оказывает положительное влияние на имеющее место превращение при двукратном избытке щелочи по отношению к массе сульфидного материала. Повышение температуры восстановления до 650—700 °С способствовало росту выхода металлической фазы с 90 до 98 % при выходе оксидной фазы, не превышающем 3 %.

Элементный состав белого матта — полупродукта конвертирования медных штейнов, %: Cu — 66,08; Ni — 8,6; Co — 0,035; Fe — 3,5; S — 21,8. Фазовый состав, %: Cu_2S — 82,7; $(\text{Fe}, \text{Ni})_9\text{S}_8$ — 5,5; Ni_3S_2 — 11,8. Через 60 мин контакта со щелочью (массовое отношение щелочь : концентрат составляет 3 : 1) и температуре 550 °С в твердом продукте восстановления содержится 53 % Cu ; 4,7 % CuO ; 5,6 % NiO . При этом сосуществуют халькозин (26,8 %) и тенорит (6 %). Через 180 мин перемешивания содержание меди увеличивается до 77 % (рис. 1) при существенном присутствии сульфидов (15 %), т.е. после 3-часового контакта материала со щелочью остаточное содержание сульфидов практически не изменяется. В соответствии с этим сделано предположение о присутствии в белом матте чрезвычайно устойчивых форм сульфидов, разрушение которых возможно при участии окислителя. Применение технического кислорода, расход которого составляет 4—5 % от массы серы в материале (2 г O_2 на 100 г белого матта), обеспечивает окисление всей сульфидной серы до сульфатной и извлечение меди в металлическую фазу на уровне 99 %. Полученный при температуре 520 °С продукт содержит, %: 91,5 Cu ; 1,13 CuO ; 0,97 Cu_2O ; 2,34 $(\text{Cu}_{0,2}\text{Ni}_{0,8})\text{O}$; 4 Ni_3Fe .

Кинетические исследования показали, что при 3-кратном избытке щелочи по отношению к белому мату глубокое восстановление меди (99 %) происходит через 30—35 мин при температуре 520—550 °С и скорости перемешивания 100 об/мин. Химические потери щелочи составляют 55 % от массы меди в белом матте, что не противоречит расчетным данным, выполненным в соответствии с представлениями о химизме.

Состав медного концентрата разделения файн-

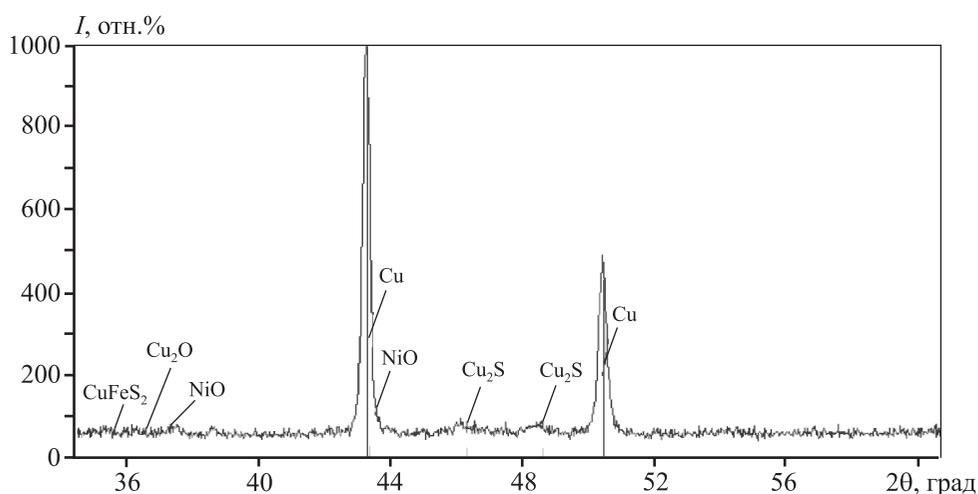


Рис. 1. Фрагмент рентгенограммы кека, полученного после 180 мин контакта белого матта со щелочью
Фазовый состав, %: Cu – 77,2; CuO – 2,21; NiO – 3,78; Cu₂S – 13,1; CuFeS₂ – 2,18; Cu₂O – 0,86

Fig. 1. X-ray pattern fragment of cake obtained after 180 min of white matte contact with alkali
Phase composition, %: Cu – 77.2; CuO – 2.21; NiO – 3.78; Cu₂S – 13.1; CuFeS₂ – 2.18; Cu₂O – 0.86

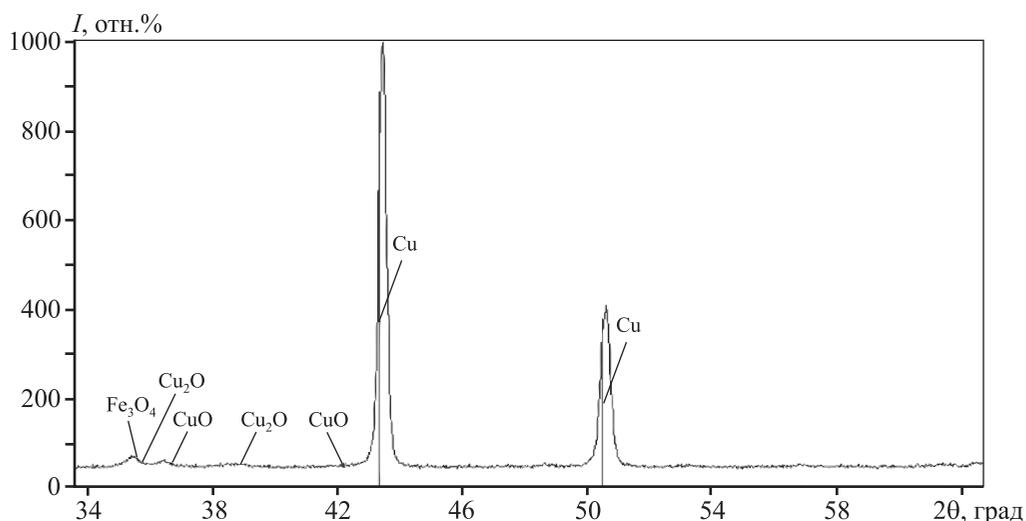


Рис. 2. Фрагмент рентгенограммы осадка после восстановления меди из концентрата разделения фاینштейна при температуре 550 °С и продолжительности 50 мин
Фазовый состав, %: Cu – 90; Cu₂O – 2,2; CuO – 3,2; Fe₃O₄ – 4,7

Fig. 2. X-ray pattern fragment of precipitate after copper reduction from the white matte separation concentrate at 550 °C for 50 min
Phase composition, %: Cu – 90; Cu₂O – 2.2; CuO – 3.2; Fe₃O₄ – 4.7

штейна — элементный, %: Cu — 60,7; Ni — 8,36; Co — 0,3; Fe — 5,9; S — 24,8 и фазовый, %: Cu₂S — 57,9; CuFeS₂ — 9,94; Cu₇S₄ — 9,66; CuS — 5,0; Ni₃S₂ — 11,4; FeS₂ — 6,1; CoS — 0,46 — несущественно отличается от состава белого матта. Для этого материала также проанализирована возможность металлизации меди в условиях, аналогичных опытам с участием белого матта. Показано, что при $t = 550$ °С, массовом отношении щелочь : концентрат, равном

3 : 1, количестве подаваемого кислорода, соответствующем 5 % от массы серы в концентрате и скорости вращения мешалки 100 об/мин возможно получение осадков, содержащих 82 % металлической меди. Помимо меди присутствуют оксиды металлов и до 1,5 % сульфидов меди (Cu₅FeS₄). Увеличение продолжительности перемешивания до 50 мин привело к повышению содержания металлической меди до 90 % при отсутствии сульфидов (рис. 2).

Восстановление никеля. Опыты по прямому восстановлению никеля в исследуемой системе проводили с использованием богатого никелевого концентрата, получаемого при флотационном разделении фанштейна. Он содержит, %: Ni — 69,9; Cu — 1,18; Co — 0,51; Fe — 2,52 и S — 25,9. Никель в концентрате представлен хизлвудитом (97 %), остальной — пентландитом. На основании опыта предыдущих экспериментов по металлизации свинца и меди из соответствующих продуктов, опробована возможность металлизации никеля из производственного сырья в интервале температур от 350 до 700 °С. В условиях 3-кратного избытка щелочи по отношению к массе концентрата и продолжительности 10 мин (100 об/мин) металлизация никеля начинается при $t = 450$ °С (табл. 2). Содержание металлического никеля составило 0,87 %. При $t = 700$ °С содержание металлической фазы достигает 98 %. Установлено, что продолжительность операции, в отличие от температуры, не

оказывает влияния на изменение состава осадков. Восстановительные процессы завершаются в течение 15—20 мин.

Для определения влияния состава сульфидов никеля на эффективность восстановления металла использовали никелевый концентрат, полученный на Талнахской обогатительной фабрике, содержащий в основном пентландит (87,5 %) и дисульфид (5,9 %). Опыты проводили при температурах 650 и 700 °С. Из табл. 3 следует, что фазовый состав продуктов восстановления существенно меняется. С повышением температуры в продукте восстановления закономерно возрастает содержание металлического никеля, а также ферроникеля и оксидных ассоциаций никеля с железом. Химические потери щелочи в расчете на 1 ед. массы восстановленного никеля равны 0,62—0,65 г/г.

В проводимых исследованиях контролировали поведение кобальта, представленного сульфидом.

Таблица 2

Содержание никеля (%) в виде металла и химических соединений, входящих в состав твердого, после взаимодействия никелевого концентрата с NaOH при различных температурах

Table 2. Content of nickel (%) in the form of metal and compounds included in the solid, after nickel concentrate interaction with NaOH at different temperatures

t , °С	Масса твердого, г	Ni	Ni ₃ Fe	NiO	Ni _{0,85} Cu _{0,15} O	Ni ₃ S ₂	Ni _{4,5} Fe _{4,5} S ₈ * (Co,Ni,Fe) ₉ S ₈
Исх. материал	40,0	2,76	—	—	—	95,4	0,64*
350	39,5	—	2,5	—	—	97,4	—
450	38,0	0,87	12,23	—	—	85,9	—
550	29,7	91,0	4,86	—	—	2,93	0,9
650	29,5	95,4	2,32	1,0	—	1,32	—
700	29,5	98,0	—	—	1,85	—	—

Таблица 3

Содержание никеля (%) в соединениях, представляющих исходный никелевый концентрат и продукты его восстановления

Table 3. Content of nickel (%) in compounds that are the initial nickel concentrate and products of its reduction

t , °С	Ni	Ni ₃ Fe	Fe _{4,2} Ni _{4,8} S ₉	NiS ₂	NiFe ₂ O ₄
Исх. концентрат	2,54	3,9	87,5	5,8	—
650	71,9	10,8	4,0	—	13,3
700	79,6	3,1	—	—	17,25

Показана аналогия с поведением никеля. Сделано заключение об эффективности применения процесса для восстановления кобальта.

Выводы

1. Современные восстановительные процессы в производстве тяжелых цветных металлов характеризуются энергозатратностью и экологической опасностью, что свидетельствует о необходимости разработки новых подходов к решению проблемы.

2. Предложен вариант восстановления металлов из сульфидных соединений собственной сульфидной серой в условиях осуществления внутреннего электролиза в щелочных средах.

3. Выполнена термодинамическая оценка реакций, обеспечивающих металлизацию непосредственно из сульфидов с получением металлических фаз и конденсированных соединений серы в щелочной среде.

4. Предварительными опытами установлена возможность реализации восстановления металлов в интервале температур 550—700 °С без введения реагента-восстановителя.

5. Восстановление металлов из сульфидных соединений характеризуется сильным разбавлением системы, использующей 300 % NaOH от массы вовлекаемого в переработку материала. Расход щелочи на химические реакции (потери реагента) изменяется от 0,4 до 0,65 г на 1 г восстановленного металла в зависимости от минералогического состава перерабатываемого материала.

6. Достигаемая металлизация составляет около 99 % и несущественно зависит от минералогического состава перерабатываемых концентратов.

Литература/References

1. Dutta S.K., Lodhari D.R. Extraction of nuclear and non-ferrous metals. Singapore: Springer, Topics in mining, metallurgy and materials engineering, 2018. DOI: 10.1007/978-981-10-5172-2.
2. Kapusta J.P.T. JOM World nonferrous smelters survey. Part I. Copper. *JOM*. 2004. Vol. 56. No. 7. P. 21—27. DOI: 10.1007/s11837-004-0086-6.
3. Chekushin V.S., Oleinikova N.V., Shubakova M.A. Modern processes of copper concentration from mineral raw materials. *Russ. Metallurgy (Metally)*. 2015. No. 13. P. 1069—1075. DOI: 10.1134/S0036029515130029.
4. Warner A.E.M., Díaz C.M., Dalvi A.D., Mackey P.J., Tarasov A.V. JOM World nonferrous smelter survey. Part III. Nickel: Laterite. *JOM*. 2006. Vol. 58. No. 4. P. 11—20. DOI: 10.1007/s11837-006-0209-3.
5. Warner A.E.M., Díaz C.M., Dalvi A.D., Mackey P.J., Tarasov A.V., Jones R.T. JOM World nonferrous smelter survey. Part IV. Nickel: Sulfide. *JOM*. 2007. Vol. 59. No. 4. P. 58—72. DOI: 10.1007/s11837-007-0056-x.
6. Handbook of extractive metallurgy. In 4 vols. Vol. 2: Primary metals, secondary metals, light metals. Ed. Fathi Habashi. Weinheim, Chichester, New York, Toronto, Brisbane, Singapore: Wiley-VCH, 1997.
7. Gregurek D., Peng Z., Wenzl C. Lead and zinc metallurgy. *JOM*. 2015. Vol. 67. No. 9. P. 1986—1987. DOI: 10.1007/s11837-015-1556-8.
8. Li B., Ding Zh., Wei Y., Wang H., Yang Y., Barati M. Kinetics of reduction of low-grade nickel laterite ore using carbon monoxide. *Metall. Mater. Trans. B*. 2018. Vol. 49. No. 6. P. 3067—3073. DOI: 10.1007/s11663-018-1367-8.
9. Донцов А.В., Чекушин В.С., Олейникова Н.В. Восстановительные процессы в металлургии никеля. *Технол. металлов*. 2014. No. 9. С. 3—9. Dontsov A.V., Chekushin V.S., Oleynikova N.V. Reduction processes in nickel metallurgy. *Tekhnologiya metallov*. 2014. No. 9. P. 3—9 (In Russ.).
10. Большакова О.В., Белоголовкин И.А., Салимжанова Е.В., Масловский А.Н. Разработка технологии получения активных никелевых порошков методом твердофазного восстановления оксида никеля полуантрацитом. *Цвет. металлы*. 2015. No. 6. С. 39—43. DOI: 10.17580/tsm.2015.06.08. Bolshakova O.V., Belogolovkin I.A., Salimzhanova E.V., Maslovskii A.N. Development of the process to produce active Ni powders by means of solid-phase reduction of Ni oxide with semianthracite. *Tsvetnye Metally*. 2015. No. 6. P. 39—43. DOI: 10.17580/tsm.2015.06.08 (In Russ.).
11. Evans J.W., De Jonghe L.C. High-temperature processes for the production of metals and glass. In: *The production and processing of inorganic materials*. Springer, The Minerals, Metals and Materials Society (TMS), 2016. P. 241—280. DOI: 10.1007/978-3-319-48163-0_8.
12. Dutta S.K., Lodhari D.R. Copper. In: *Extraction of nuclear and non-ferrous metals*. Singapore: Springer, Topics in mining, metallurgy and materials engineering, 2018. P. 85—110. DOI: 10.1007/978-981-10-5172-2_7.
13. Dutta S.K., Lodhari D.R. Lead. In: *Extraction of nuclear and non-ferrous metals*. Singapore: Springer, Topics in mining, metallurgy and materials engineering, 2018. P. 137—148. DOI: 10.1007/978-981-10-5172-2_10.

14. *Елютин В.П., Павлов Ю.А., Поляков В.П., Шеболдаев С.Б.* Взаимодействие окислов металлов с углеродом. М.: Металлургия, 1976.
Elyutin V.P., Pavlov Yu.A., Polyakov V.P., Sheboldaev S.B. The interaction of metal oxides with carbon. Moscow: Metallurgiya, 1976 (In Russ.).
15. *Некрасов Б.В.* Основы общей химии. В 2 т. Т. 1. М.: Химия, 1973.
Nekrasov B.V. Fundamentals of general chemistry. In 2 vols. Vol. 1. Moscow: Khimiya, 1973 (In Russ.).
16. *Олейникова Н.В., Чекушин В.С., Бакшеев С.П.* Восстановление металлов из сульфидных соединений. *Известия вузов. Цветная металлургия.* 2007. No. 2. С. 7–11.
Oleynikova N.V., Chekushin V.S., Baksheev S.P. Reduction of metals from sulfides. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2007. Vol. 48. No. 2. P. 88–91.
17. *Roine A.* HSC Chemistry 9.8 Database. Outotec Research Oy. 2018.
18. *Бакшеев С.П., Чекушин В.С., Олейникова Н.В.* Извлечение свинца в металлическую фазу из природных сульфидных соединений в щелочной среде. *Известия вузов. Цветная металлургия.* 2007. No. 6. С. 12–17.
Oleynikova N.V., Chekushin V.S., Baksheev S.P. Extraction of lead into a metallic phase from natural sulfide compounds in an alkaline medium. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2007. Vol. 48. No. 6. P. 395–399.
19. Handbook of extractive metallurgy: In 4 vols. Vol. 4: Ferroalloy metals, alkali metals, alkaline earth metals. Name index, subject index. Ed. Fathi Habashi. Weinheim, Chichester, New York, Toronto, Brisbane, Singapore: Wiley-VCH, 1997.
20. *Якимов И.С.* Разработка методов и математического обеспечения рентгенодифракционного структурно-фазового анализа: Автореф. дис. ... докт. физ.-мат. наук. Новосибирск: ИНХ СО РАН, 2013.
Yakimov I.S. Development of methods and software for X-ray diffraction structural-phase analysis: Abstract of the of dissertation ... Dr. Sci. (Phys.-Math.). Novosibirsk: INKh SO RAN, 2013 (In Russ.).
21. *Якимов И.С., Дубинин П.С., Пиксина О.Е.* Регуляризованный мультирефлексный метод ссылочных интенсивностей для количественного рентгенофазового анализа поликристаллических материалов. *Завод. лаборатория. Диагностика материалов.* 2010. No. 12. С. 21–26.
Yakimov I.S., Dubinin P.S., Piksina O.E. Regularized multireflex reference intensity method for quantitative X-ray phase analysis of polycrystalline materials materials. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov.* 2010. No. 12. P. 21–26 (In Russ.).
22. *Коростелев П.П.* Химический анализ в металлургии. М.: Металлургия, 1988.
Korostelev P.P. Chemical analysis in metallurgy. Moscow: Metallurgiya, 1988 (In Russ.).



С прискорбием сообщаем, что 9 октября 2020 года не стало Александра Викторовича Донцова – нашего ученика, товарища по работе, доброго друга.

Выражаем искренние соболезнования родным и близким.

Авторы статьи