

УДК 502/504

*Т.Н. Нарбекова***ИЗУЧЕНИЕ МИНЕРАЛЬНЫХ, ХИМИЧЕСКИХ
И ВЕЩЕСТВЕННЫХ СОСТАВОВ ОБРАЗЦОВ
ПРОБ ТЕХНОГЕННОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ**

Автором под руководством к.г.-м.н. Л.Н. Коваленко и д.т.н. профессором Л.К. Говоровой впервые в 1992 году выполнено исследование образцов загрязнений, взятых с промышленной площадки завода, что представляет интерес как в связи с вопросом извлечения металлов, так и с оценкой локальной экологической ситуации предприятия. Для этого использованы стандартизованные методики химико-аналитического контроля, а также оптическое и микронное исследование. Опробование произведено в летний период, когда территория свободна от снежного покрова по схеме случайных чисел с учётом практических возможностей и технических средств пробирного отбора. Масса каждого отобранного образца составляла 3–8 кг. После ручной разбраковки образцов, чтобы избежать повторов, для исследования выделено 13 проб.

Отобранные пробы представлены разнородным по составу грубообломочным материалом, включающим выломки отработанной футеровки металлургических агрегатов, образцы с отвалов половья, разнообразные по составу шлаки, пыли и др., отобранные на территории завода. В связи с разнородностью исследованного материала минеральный состав каждой исследованной пробы приводится отдельно.

На рис. 1, 2 представлены микроструктуры: шамота, пропитанного про-

дуктами плавки и никелевого шлака от варки черновой меди.

Визуально и оптически образец разделяется на три зоны – рабочую, оксидную и малоизменённую. Рабочая зона представляет собой пористый изменённый материал шамота, пропитанный продуктами плавки, полностью заместившими цементирующую составляющую.

Продукты плавки представлены оксидами в виде гематита и ферритов меди и никеля. Гематит содержит изоморфные примеси никеля (0,3 % по массе) и меди (0,7 % по массе). В ферритах обнаружена примесь кобальта, среднее содержание которого составляет 0,3 % по массе. Оксиды, проникающие вглубь огнеупора, концентрируются в нём в виде оксидной каймы шириной 3–4 мм, разделяющей, рабочую и малоизменённую зону и содержащей реликтовые включения алюмосиликатов шамота. Состав оксидной зоны преимущественно гематитовый. Содержание оксидов в этой зоне 80–85 % объем.

Малоизменённая зона на 15 % насыщена продуктами плавки, содержащими соединения меди. Медьсодержащие компоненты наиболее глубоко проникают внутрь огнеупора и занимают пространство пор и трещин, как цементирующей составляющей, так и алюмосиликатных кристаллов шамота. Проникновение носит механический характер, продуктов химического взаимодействия

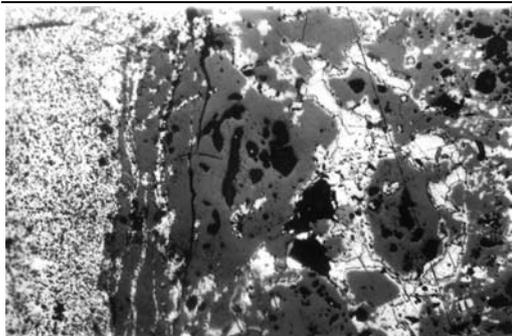


Рис. 1. Микроструктура шамота, отраженный свет, увеличение 50^x: а – окисленная зона шамота; б – малоизмененная зона; 1 – оксиды (гематит, ферриты); 2 – сульфиды меди; 3 – сульфиды никеля; 4 – силикаты

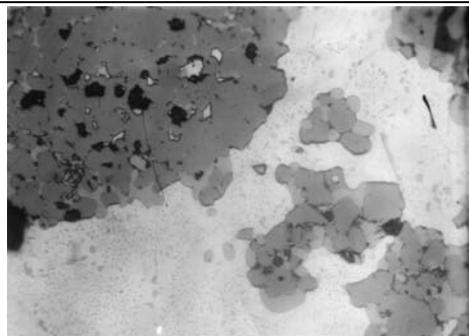


Рис. 2. Микроструктура никелевого шлака от варки черновой меди; отраженный свет, увеличение 100^x: 1 – металлическая эвтектика Cu-Cu₂O; 2 – ферриты никеля; 3 – куприт; 4 – силикаты

расплава с материалом огнеупора не обнаружено. Соединения меди представлены халькозин-борнитовым твёрдым раствором и ферритами меди. В ассоциации с ними присутствуют единичные включения сульфидного твёрдого раствора на основе никеля (типа миллериита). В нём обнаружена изоморфная примесь кобальта в количестве 0,1–2,2 % масс.

Проба, отобранная на ровной площадке шлакового отвала, представляет собой образец конвертерного шлака, содержащего до 7 % штейновых включений, которые представлены сульфидным твёрдым раствором, борнитовым твёрдым раствором с халькозином и металлическим твёрдым раствором на основе никеля.

В пробе никелевого шлака от варки черновой меди содержится 30–35 % металлизированной эвтектики Cu-Cu₂O, ферриты никеля и меди, закись меди и силикаты.

В пробе фрагмента футеровки хромомагнетитового состава обнаружены единичные включения сульфидов штейна и металлической меди размером до 0,03 мм.

В пробе оксидной настывли - включения силикатов. Оксиды представлены гематитом и ферритами меди с никелем. Гематит содержит изоморфную примесь меди 0,2 % по массе, а ферриты – примесь кобальта в количестве до 0,15 % по массе.

Проведено исследование проб пыли с разных участков территории медного завода и пыли с окна селитебной жилой зоны. Химический анализ проб пыли с территории промышленной зоны показал богатое содержание в них цветных металлов (особенно меди), которое практически соответствует их содержанию в медных концентратах. По количеству присутствующей серы можно предположить, что металлы пыли находятся в состоянии мелкодисперсных сульфидных частиц, которыми усеяна территория Медного завода. Химический анализ пробы с окна селитебной зоны показал её количественную идентичность с составами загружаемых вкрапленных руд.

С помощью оптического и микронзондового методов исследований в пробе пыли с окна селитебной зоны наряду с силикатными компонентами обнару-

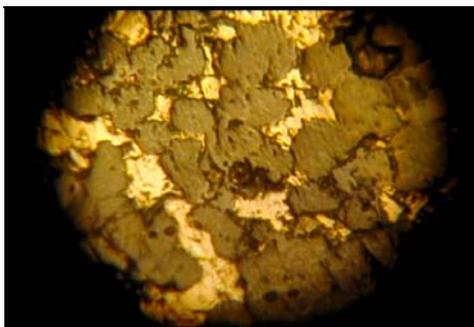


Фото 1

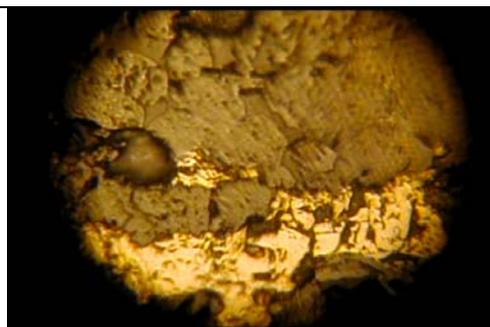


Фото 2

жены неизменные частицы рудного сырья – пирротин, пентландит, халькопирит, а также продукты плавки металлическая медь, металлический сплав на основе железа, сульфидный твёрдый раствор состава Ni–Co–S, халькозин, оксиды железа и никеля. Суммарное содержание этих компонентов составляет 5–7 объёмных. Все определения проводились на участке РМА НЛО ГМОИЦ.

Повторно в 2004 году были отобраны пробы для определения структурных особенностей, степени насыщения сульфидной и металлической фазами, исследования фазового состава, и уточнения химического состава минеральных фаз, образцов кирпича марки ХПТ-У и футеровки электролизных ванн цеха электролиза никеля.

Рентгеноспектральные исследования проводились на электронном микроскопе «Cam Scan MV 2300». Фотографирование произведено на рентгенфлуоресцентном микроскопе «Фокус РМК-1» при увеличении 500^x.

Фрагмент магнетитовой настыли футеровки конвертера - основными фазами являются магнетит, фаялит и силикатные компоненты, характерные для шлаков конвертирования. В образце присутствует мельчайшая (0,002–0,01 мм) эмульсионная вкрапленность сульфидных фаз, приуроченная большей частью к магнетиту, а так же и разнообразная,

по форме и размерам, интерстициональная вкрапленность размером от 0,05 до 0,5–1 мм, и более крупные прожилковидные выделения.

Объёмное содержание сульфидной фазы в образце составляет около 5–8 %. Структурные взаимоотношения сульфидных фаз типичны для штейнов. Сплошные поля эвтектики Ni₃S₂ – Cu₂S окружают, выделения халькозин–борнитового твёрдого раствора и халькозина.

Кирпич ХПТ-У (подина конвертера никелевого завода). В образце, со стороны, контактировавшей с расплавом, имеется слой толщиной 2–3 мм, в котором присутствуют три минеральные фазы: халькопирит, кубанит, и железоникелевый твёрдый раствор. Вблизи этого слоя в структуре кирпича отмечается достаточно многочисленная (15–20 % объём.) тонкая вкрапленность минералов того же химического состава, что и в слое расплава. Форма вкрапленников неправильная, ксероморфная (фото 1) и прожилковидная (фото 2), образованная в результате заполнения сульфидными фазами пустот и микротрещин между частицами оксидов и силикатов. Размер вкрапленников меняется от 0,02 до 1,5 мм (преобладающий – 0,2–0,5 мм).

На основании оптического и микронзондового исследования грубообломочного материала со шлаковых отвалов за-

водов можно сделать вывод, что произ-
вольно отобранные пробы, содержат

цветные металлы в самостоятельных
минеральных формах.

Коротко об авторах

Нарбекова Татьяна Николаевна – Норильский индустриальный институт.



© Т.Н. Нарбекова, А.Б. Нарбеков
2006

УДК 502/504

Т.Н. Нарбекова, А.Б. Нарбеков

КЛАССИФИКАЦИЯ ТЕХНОГЕННЫХ ПРОДУКТОВ СЕВЕРА И ОБЗОР ТЕХНОЛОГИЙ ДЛЯ ИХ ПЕРЕРАБОТКИ

Норильский промышленный район является одним из самых уникальных и крупнейших техногенных систем Заполярья. Он включает в себя более 50 различных производств, в число которых входят горные, обога- тительные, металлургические пред- приятия, которые располагают около полутора тысячами постоянных источ- ников образования жидких, твёрдых и газопылевых отходов. Так, ежегодные выбросы загрязняющих веществ в ат- мосферу составляют около 2 млн т, сбросы загрязняющих сточных вод – более 200 млн м³, объём добычи гор- ной массы около 10 млн м³. В настоя- щее время на территории региона на- коплено уже около миллиарда кубо- метров отходов производства и по-

требления промышленного и приле- гающих к нему районов, уничтожены и повреждены сотни гектаров расти- тельности и почв. Вместе с тем отходы хвостохранилищ предприятий НПП представляют значительный научный и промышленный интерес.

В настоящее время в хвостохрани- лищах находится более 300 млн. т сухо- го вещества с содержанием платины и палладия в количестве 0,7-1,6 г/т (до 5 г/т), родия – до 0,15 г/т, иридия – 0,027 г/т, рутения – 0,052 г/т, осмия – 0,01 г/т, меди – до 0,5, никеля – до 0,5 % [1].

Для изучения техногенного рассея- ния цветных и благородных металлов на территории Норильского промышленно- го района нами были проведены круп- номасштабные опробования территорий

агломерационной фабрики, никелевого и медного заводов, хвостохранилищ этих объектов и за пределами заводов.

С позиций экологии технология должна быть безотходной. Полностью исключить образование отвальных продуктов в цветной металлургии не удаётся, но сокращение выбросов – одно из основных направлений совершенствования производств.

Весь Север дает стране 80 % апатитовых концентратов, большое количество меди и никеля, вольфрама и олова, кобальта и благородных металлов, 100 % вермикулита. Аналогичные показатели имеет добыча нефти, газа, конденсата [2, 3].

Суровость природы, таяние вечномерзлых грунтов при антропогенном воздействии, оседание и вспучивание поверхности грунтов - все эти факторы создали экологическую уязвимость природы этих регионов. Объясняется легкая разрушаемость природы Севера также малым количеством веществ и энергии, вовлекаемых в круговорот в северных системах (на 1–3 порядка меньше на единицу площади и в единицу времени, чем в более южных районах) [4].

Техногенное воздействие приводит не только к глубокому локальному разрушению экосистем, но и к широкому территориальному нарушению, большому при прочих равных условиях, чем в южных районах.

Одной из актуальных задач ЗФ ОАО «ГМК «НН» является разработка и внедрение технологий, обеспечивающих вовлечение в переработку материалов техногенных месторождений ННР.

Технологические режимы всех процессов целенаправлены на максимальное извлечение меди, никеля и кобальта, это не позволяет обеспечить полное извлечение остальных металлов-спутников. Значительная часть благо-

родных и редких рассеянных элементов, в процессе переработки сульфидных медно-никелевых руд, идет в отвалы, рассеивается в воздухе, в воде, в почве, нарушая нормальное течение биологических процессов; подвергается безвозвратному техногенному рассеянию.

Анализ выбросов загрязняющих веществ в атмосферу по предприятиям показывает, что основная их часть (68,0 %) приходится на ЗФ ОАО «ГМК «НН» и 28,3 % – на выбросы предприятий алюминиевой подотрасли и медной [5].

ЗФ ОАО «ГМК «НН» является в России главным поставщиком никеля и кобальта, единственным поставщиком платиновых металлов, а также производителем значительных объёмов меди, золота и серебра.

ЗФ ОАО «ГМК «НН» окружает город со всех сторон плотным кольцом: с запада – МЗ, с юга – НЗ и АФ, с юго-запада – Надеждинский металлургический завод (НМЗ). На всех стадиях переработки медно-никелевых руд ННР образуются отходы: хвосты обогащения, шлаки металлургического производства, пыли отходящих газов, металлизированный огнеупорный лом, лежалые отвалы прошлых лет и др.

Существующая технология производства цветных металлов на ЗФ ОАО «ГМК «НН» связана с образованием значительных объёмов отходящих газов, содержащих различные загрязняющие вещества, главным образом диоксид серы (более 80 % от общих выбросов). Это объясняется в основном переработкой сульфидных руд. На выбросы оксида углерода и твёрдых веществ приходится 8–10 % от общих выбросов.

Предприятия медно-никелевой подотрасли сильно загрязняют природные водоёмы, сбрасывая более 180 млн м³/год загрязнённых сточных вод. В медно-никелевой подотрасли эксплуа-

тируются 127 оборотных систем мощностью 5,2 млн м³/сутки. Наибольшее количество систем эксплуатируется в ЗФ ОАО «ГМК «НН» (16, мощностью 1,3 млн м³/сут.) и Алмалыкском (11, мощностью 0,8 млн м³/сут.) ГМК. Из них 20 систем работают неэффективно, в том числе на Алмалыкском комбинате и ЗФ ОАО «ГМК «НН» соответственно 6 и 5.

Промышленное освоение хвостохранилищ руд цветных металлов, помимо пополнения сырьевой базы по одному или нескольким металлам, призвано решить задачу утилизации отходов. Особенности строения и деформации состояния отвалов хвостов существенно зависят от времени их покоя, способа намыва и типа хранилища.

В хвостохранилищах ЗФ ОАО «ГМК «НН» накоплено 4584,2 тыс. т хвостов, содержащих 0,26 % никеля, 0,27 % меди и 0,013 % кобальта. Кроме того, накоплены шлаки металлургического производства в количестве 4,6 млн т, содержащие 6,5 тыс. т никеля, 16,2 тыс. т меди и 3210 т кобальта, расчёты по определению золота, серебра и металлов платиновой группы варьируется в зависимости от рода отходов [6, 7].

На практике установлено, что при сроке хранения металлосодержащих хвостов до 15 лет, из них можно извлечь флотацией в коллективный промпродукт от 30 до 70 % цветных металлов; при более длительном хранении содержание окисленных форм минералов возрастает, флотационное извлечение цветных металлов резко снижается.

В отработанных огнеупорах накопление цветных и благородных металлов, непосредственно контактирующих с расплавами и растворами, также весьма значительно. При общем годовом расходе хромомagneзитового кирпича 20 тыс. т, количество его, пропитанного металлами, достигает нескольких тысяч

тонн. Основные объёмы отходов добычи и переработки медно-никелевых руд в НПП сосредоточены в районе промышленных площадок ЗФ ОАО «ГМК «НН».

В результате выплавки меди и никеля ежегодно образуется около трёх миллионов тонн сернистого ангидрида. Часть его улавливается и перерабатывается, часть улетучивается или выбрасывается, отравляя воздух. Ещё один большой порок рождён в гидрометаллургии: использование сульфида натрия – отходы, содержащие этот элемент, пока не поддаются утилизации. Происходит засоление грунтовых вод всего водного бассейна, возможные последствия которого непредсказуемы. Гидрометаллургические автоклавы позволили пустить в дело годами накопленные горы пирротиновых отвалов (где содержится много серы), зато многие сотни гектаров тундры эта технология изуродовала шламовыми полями, перерезала сложнейшими системами коммуникаций и пульпопроводов. Вдоль этих труб – выжженная земля.

При решении проблемы утилизации отходов цветной металлургии возрастает значение рассмотрения её в региональном аспекте.

В институте «Гипроникель» разработана подотраслевая схема сбора, переработки и использования всех видов вторичного сырья, образующегося на предприятиях никель-ко-бальтовой подотрасли [8].

Вначале 70-х годов в НЛЮ ГМОИЦ был выполнен ряд исследовательских работ по флотационному обогащению конвертерных и отвальных шлаков медного завода с целью доизвлечения цветных и благородных металлов. В связи с переходом на плавильные агрегаты – печи Ванюкова возникла необходимость изучения вещественного состава получаемых и заскладированных шлаков раз-

ного состава (запасы их на шлакоотвале составляют не менее 1 млн т) и проведения дополнительных исследований по обогатимости. Вещественный состав исходных проб шлаков выполнен в отделении рентгеновских методов анализа НЛО под руководством начальника отдела В.А. Михина. Анализ состава показал, что как в шлаке оборотном, так и в шлаке ПВ-1 значительная часть сульфидов меди и никеля приходится на долю зерен, имеющих размер порядка 0,001 мм и менее, приуроченных к силикатам. Поэтому доизвлечение сульфидов подобной крупности флотационными методами практически невозможно [8].

В 1971 году группой учёных ГМОИЦ впервые в практике работы предприятий цветной металлургии заводские отвальные шлаки проанализированы на иридий, рутений и осмий. Ранжировка перехода благородных металлов в отвальные шлаки и кеки показывает повышенный переход рутения, осмия и иридия в шлаковые фазы, и незначительный переход родия, палладия, платины, золота и серебра. Величина перехода подтверждается литературными источниками [9].

Металлургическое производство комбината включает несколько шлаковых процессов, с достаточно обширной номенклатурой шлаков. Количество отвального шлака на отдельных операциях достигает 25–30 тыс. т/месяц; количество оборотного шлака—12–15 тыс. т/месяц. Абсолютные содержания благородных металлов в шлаках невелики, однако ввиду значительной массы шлаков количественный переход благородных металлов в шлаковые фазы представляет несомненный интерес [10].

В 2000 г. группой авторов разработана и внедрена технологическая схема переработки «лежалого» пирротинового концентрата (ЛПК), транспортировки

материала и его последующей переработки. Общие запасы заскладированного в этих хранилищах материала составляют 10 млн.т.

По фазовому составу материал представляет собой смесь оксидов кремния, кальция, алюминия, магния (до 35–40 %), цветных металлов, представленных халькопиритом (0,5–2,0 %), пентландитом (3–4 %), железа, представленного магнетитом (10–15 %) и пирротинном (35–45 %). Металлы платиновой группы представлены ферроплатиной, атоцитом, сперрилитом, интерметаллидами платиноидов с висмутом. Химический состав ЛПК, %: 1,5–1,8 Ni; 0,4–0,85 Cu; 0,05–0,08 Co; 34–40 Fe; 12–18 S; 17–23 SiO₂; 3,9–5,5 CaO; 3,4–4,0 MgO; 4,5–6,6 Al₂O₃; 7–13 г/т МПГ.

Схема переработки ЛПК представляет собой гравитационно-флотационную технологию, включающую выделение гравитационного концентрата на аппаратах «Knelson», дальнейшее его обогащение на концентрационном столе «Джемени» и переработку хвостов гравитообогащения флотацией. Используемая технология переработки ЛПК позволила практически без капитальных дополнительных затрат увеличить выпуск товарной продукции ЗФ ОАО «ГМК «НН» [11].

Одним из наиболее простых вариантов переработки коллективного сульфидного концентрата является вовлечение его в цикл флотации рядовой руды по комбинированной схеме. Опыты, проведённые ГМОИЦ, доказали, что присадка небольших количеств отходов 3–5 % от руды в голову основной флотации, при небольшой корректировке реагентного режима, не ухудшает показатели обогащения руды текущей переработки.

В настоящее время предприятия цветной металлургии России «контро-

лируют» до 40 % никеля, значительную часть рынка платиноидов и меди и 20 % мирового производства первичного алюминия [12].

Привлекательность любого вида объекта техногенного происхождения зависит от объёма извлекаемых ценных компонентов. В свою очередь, извлекаемая ценность минеральных ресурсов зависит от адекватности разработанной технологии их вещественному составу, структурным, мор-фометрическим характеристикам и контрастности свойств, слагающих эти ресурсы минералов и минеральных комплексов. Отходы производства, загрязняющие окружающую среду, не только могут быть использованы, но их применение в ряде случаев выгодно с экономической точки зрения

Использование отходов в качестве вторичных материальных ресурсов решает ряд важных хозяйственных задач, таких как экономия основного сырья, предотвращения загрязнения водоёмов, почвы и воздушного бассейна, увеличение объёмов производства деталей и изделий, производство новых для предприятия товаров.

Доктор техн. наук Нус Г.С. (ГНЦ РФ – Институт «Гинцветмет», Москва) разработал рудно-термическую шлаковую электропечь постоянного тока с поляризацией донной фазы для переработки техногенных продуктов, содержащих цветные металлы. Принцип ПДФ может быть эффективно использован не только в электрометаллургии, но из других пирометаллургических процессах. В частности, разработаны схемы ПДФ для печи Ванюкова, позволяющие решить известную проблему нестабильной эксплуатации штейнового и шлакового сифонов печи и одновременно доизвлечь ценные металлы из шлака, а также для более полной отгонки цинка в процессе «КИВЦЭТ ЦС».

Разработаны и запатентованы также четыре модификации печи ПДФ для переработки смешанного техногенного сырья, содержащего как тяжёлые, так и лёгкие цветные металлы. Печь ПДФ позволяет перерабатывать экологически безопасным методом металлургическое техногенное сырьё – забалансовые и труднообогатимые полиметаллические руды, текущие и накопленные нецелевые промпродукты с достаточно высоким содержанием ценных металлов, а также вторичное сырьё и практически любые отходы при температуре 1800 °С с отгонкой ценных нелетучих металлов и серы в донной фазе. Электропечь ПДФ позволяет резко повысить извлечение ценных металлов из техногенных продуктов и существенно улучшить экологическую обстановку.

Электропечь ПДФ защищена патентами, получила золотую медаль на Всемирном салоне изобретений «Эврика – 97» в Брюсселе [13, 14].

Швейцарская компания «Result Technology» разработала уникальную установку по переработке отходов, состоящих из различных материалов. Сначала такие отходы измельчаются, затем подаются в центрифугу, являющуюся центральным звеном установки, где под воздействием центробежной силы происходит расщепление материалов. На следующей стадии разделённые отходы подвергаются грохочению, сортировке и сепарации по размерам фракций.

По словам создателей технологии, установка способна разделять материалы и извлекать спаянные материалы, в частности резину и текстиль из автомобильных шин, или металлов из печатных плат, плейеров, электрокабеля и упаковочных материалов. Установка отличается высокой энергоэкономичностью и экологической безопасностью, так как в ней не используются жидкости, газы и вредные

химикаты. Компания уже продала свыше 20 установок, одна из которых начала действовать в США [15].

Экспериментально установлено, что шлаки легко измельчаются. По отношению к эталонному минералу кварцу коэффициент их измельчаемости составляет 2,25, поэтому после измельчения они могут быть использованы как связующие добавки. При подготовке сульфидных хвостов к кучному выщелачиванию шлаки были использованы как связующая добавка для окомкования. Были получены достаточно прочные окатыши (прочность 15 кг/ока-тыш), пригодные для кучного выщелачивания. Подобраны окислители, применение которых позволяет эффективно разрушить минеральную поверхность. Установлено, что использование пироксида водорода совместно с серной кислотой, позволяет вскрыть структуру минерала и достаточно полно перевести медь в раствор. Для интенсификации выщелачивания шлаков был использован метод внутреннего электролиза. Применение медных и алюминиевых электродов в слабокислой среде позволяет достигнуть разложения шлака с одновременным выделением металлов на электродах. За 28 дней извлечение меди составило 74 %, крупность шлака после выщелачивания уменьшилась в 1,75 раза. Данный метод может быть рекомендован при кучном выщелачивании [16].

В современной практике переплавки медьсодержащих отходов наиболее широкое распространение получили флюсы на основе двуокиси кремния. В жидких си-

ликатных расплавах происходит образование соединений типа $MeO \cdot SiO_2$, что снижает реакционную способность ряда оксидов, смещая равновесие в системе $Me - MeO$ в сторону окисления металлов.

Как известно, эффективность удаления металлов-примесей в шлак при окислительном рафинировании прямо пропорциональна их способности к окислению. Проведенные исследования по изучению межфазного распределения металлов-примесей в расплавах меди и полифосфатов щелочных металлов показали возможность использования полифосфатов щелочных металлов в качестве флюсов при переплавке техногенного медьсодержащего сырья. При этом за счёт образования устойчивых химических соединений происходит смещение равновесия в сторону окисления и перехода в шлак металлов-примесей и, соответственно, более эффективное и глубокое удаление их из расплава металла. Эффект рафинирования может быть увеличен введением в состав флюса дополнительных окислителей. Установленный эффект наблюдается и на примере переплавки медно-никелевых сплавов [17].

В целом решение проблемы отходов зависит, прежде всего, от двух факторов экономического и экологического.

Обеспечение потребностей народного хозяйства страны цветными металлами в условиях высоких темпов его развития в немалой степени определяется эффективным использованием вторичного металлургического сырья.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Додин, Д.А. Платинометалльные месторождения России [Текст] / Додин Д.А., Чернышев Н.М., Яцкевич Б.А. – СПб: Наука, 2000. – 753 с.
2. Сердюк, С.С. Состояние и перспективы развития минерально-сырьевых ресурсов Красноярского края [Текст] / Сердюк С.С., Забияка

- И.Д., Глушков А.П. // Геология и полезные ископаемые Красноярского края / КНИИГ и МС. – Красноярск, 1998. – С. 10–45

3. Погребецкий, Е.О. Поиски и разведка месторождений полезных ископаемых [Текст] /

Погребецкий Е.О., Парадеев С.В., Поротова Г.С.–М.: Недра, 1977.–405 с.

4. *Купилов, В.Е.* Минерально-сырьевая база РАО «Норильский никель» и перспектива её развития [Текст] / Купилов В.Е., Рябкин В.А., Люльков В.А. // Цветные металлы.– 1996.– № 5.– С. 35–37.

5. *Техногенные ландшафты севера и их рекультивация* [Текст] / Новосибирск: Наука, 1979.

6. *Анализ техногенного рассеяния благородных металлов в Норильском промышленном районе* [Текст] : Отчет (заключ.) / НИИ; рук. Говорова Л.К.; исполн.: Томилина Т.Н., Говорова Л.К., Макарова Т.А., Литвинова А.В., Ивакина В.Н., Лолаев А.Б., Спесивцев А.В., Коваленко Л.Н., Рыбас В.В., Третьяк В.И., Снисар С.Г., Сыч Ж.М., Яковлева Н.М.– Норильск. 1995. – № ГР 01.9.10021789. – УДК 669.015.9:669.2/8– 152 с. – инв. № 02.960.005920.

7. *Грушко Я.И.* Вредные неорганические соединения в промышленных выбросах в атмосферу [Текст]: справочник / Грушко Я.И.– Л.: Химия, 1987.–192 с.

8. Обзор исследовательских работ по обогащению шлаков Медного завода [Текст]: справка НЛЮ-13-97 / ГМОИЦ.– Норильск, 1997.– 13 с., ил.

9. *Великжанина, Л.К.* Организация

11. *Грейвер Т.Н.* Перспективы развития производства платиновых металлов. Новые подходы к источникам сырья и технологии переработки [Текст] / Грейвер Т.Н., Петров Г.В. // Цветные металлы.– 1999.– №5.– С. 7–10.

12. *Анализ наиболее важных факторов, влияющих на эффективность работы предприятий цветной металлургии.* Известия высших учебных заведений. Металлургия редких и благородных металлов. / М.А. Денисенко // М.: Цветная металлургия. 2002. – № 1.

13. *Тарасов А.В.* Проблемы и инновации в цветной металлургии России [Текст] / Тарасов А.В., Парецкий В.М.// Цветная металлургия. 2003.–№11.– С. 13-21.

14. *Руднотермическая* шлаковая электропечь постоянного тока с поляризацией донной фазы для переработки техногенных продуктов, содержащих цветные металлы [Текст] / Нус Г.С.// Промышленная энергетика.–2004.– №4.– С. 33-37.

15. *Новое* эффективное оборудование по переработке отходов [Текст] // БИКИ. – 2003. – №135. – С. 11

16. *Утилизация* шлаков медеплавильного производства [Текст] // Экономические проблемы и новые технологии комплексной переработки минерального сырья [Текст]: Материалы Международного совещания «Плаксинские чтения – 2002».– Чита, 16-19 сент. 2002. – М.: Альтекс, 2002.– С. 51–52.

17. *Переработка* медьсодержащего техногенного сырья с применением полифосфатов

Коротко об авторах

Нарбекова Т.Н., Нарбеков А.Б. – Норильский индустриальный институт.

оат В.Ф.– М.: Химия, 1970.– 34 с.

10. *Додин Д.А.* Платинометалльные месторождения России [Текст] / Додин Д.А., Чернышев Н.М., Яцкевич Б.А.– СПб: Наука, 2000.– 753 с.

© Т.Н. Нарбекова, 2006

УДК 622.785.2:622.765.5

Т.Н. Нарбекова

АНАЛИЗ ИССЛЕДОВАНИЯ ОШЛАКОВАННЫХ МЕТАЛЛИЗИРОВАННЫХ ФУТЕРОВОК ПИРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ АГРЕГАТОВ

На медеплавильных заводах из конвертеров во время капитальных ремонтов удаляют кладку, которая пропитана шлаком, штейном, черновой медью и содержит 6-28 % Cu. На некоторых заводах отслуживший огнеупор возвращают в плавку с целью извлечения из него этого металла, а также серебра и золота. При возврате в плавку отслужившего хромомагнезитового огнеупора в расплаве на границе шлак-штейн образуется вязкий промежуточный слой вследствие накопления здесь зерен тугоплавкого минерала огнеупор-хромита. Это приводит к нарастанию в подине печей настывлей. Хромит, являясь более тугоплавким минералом, чем магнетит, принимает участие в образовании настывлей в печах, интенсифицирует процесс роста этих настывлей и препятствует их оплавлению [1].

В связи с тем, что настывлеобразование приводит к серьезному нарушению процесса плавки, отслуживший хромомагнезитовый огнеупор направляют в отвалы. При этом увеличивается доля безвозвратных потерь меди и благородных металлов. С целью устранения отрицательного влияния настывлеобразования на процесс выплавки медных штейнов и для сокращения потерь ценных металлов с отвальными материалами целесообразно исключить из оборотов отслуживший огнеупор и организовать отдельную его переработку. Был разработан способ флотационного извлечения меди, серебра и золота из огнеупоров, испытанный в полупромышленных условиях и внедренный на одном из медеплавильных заводов. Мы предлагаем аналогичную, т.е. флотационную технологию переработки отработанной конвертерной футеровки.

Продолжительность кампании металлургических печей не имеет стабильности и в отдельных случаях находится на довольно низком уровне. Стойкость материалов даже на однотипных агрегатах разных заводов комбината колеблется в значительных пределах.

Продолжительность кампаний конвертера находилась в пределах 39–77 суток, в основном преобладает продолжительность 66–77 суток. После службы кладки были проведены ее рентгенофазовые и петрографические исследования. Остаточная толщина огнеупора после кампании в 50–60 суток снижается от 460–520 мм до 235–255 мм. В оставшейся футеровке происходит проникновение меди в надфурменную зону на глубину 35 мм в виде прожилок и корольков. В рабочей зоне отмечается резкое насыщение зерен периклаза оксидами железа с образованием твердых растворов состава (Mg, Fe)O-Fe₂O₃. Медь и ее соединения, в основном Cu₂O, проникая в сростки периклаза, разобщают их на отдельные зерна. Переходная зона имеет включения меди, но сохраняет свою первоначальную структуру. Наименее измененная зона по структурно-минералогическим особенностям аналогична исходному материалу.

Было проведено опробование футеровки конвертера с двумя целями: изучение пропитки кладки тяжелыми и благородными металлами; извлечение рассеянных металлов в полупродукты на лабораторных установках.

Пробы, взяты с торцов, фурменной и надфурменной зоны, а также с подины конвертера. Масса каждой исходной пробы составляла 1,5-2,0 кг, масса лабораторной пробы – 100 г.

Изменение состава футеровки конвертера медного завода

Зона	Массовая доля, %										
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Cr ₂ O ₃	Cu	Ni	Co	S	п.п.п.
Материал до службы	4,3	3,4	6,2	11,9	64,6	16,1	–	–	–	–	0,8
Рабочая зона	5,5	2,6	16,9	1,1	43,0	11,4	13,6	3,4	0,13	0,3	2,4
Переходная зона	3,8	2,4	8,2	1,3	46,3	12,0	16,5	2,0	0,04	0,8	3,4
Наименее измененная	3,9	3,3	6,7	1,7	63,0	16,0	–	–	–	1,3	1,3

При исследовании проб на содержание Au, Pt, Pd применялся метод пробирно-спектрального определения с использованием свинцово-серебряного коллектора. При определении содержания серебра в пробе применялся метод атомно-абсорбционного определения. Он используется для определения содержания серебра в сухих продуктах в интервале 0,05-500 г/т. Содержание в пробах меди, никеля, кобальта определялось тоже атомно-абсорбционным анализом.

Анализ результатов показал, что наибольшее проникновение в футеровку конвертера металлов приходится на надфурменный, подфурменный пояса и торцы конвертера, а наименьшее на противоположную фурменному поясу сторону, которая характеризуется более низкой температурой, чем в области фурм.

Проведенный минералографический анализ футеровочной массы показал, что с изменением химического состава огнеупоров связаны изменения его минералогического состава. Для исследования были взяты образцы фурменного пояса (таблицы).

Методом оптической микроскопии при помощи микроскопа «Neophot-2» и микрозондового анализа установлено, что представленный образец является частью хромомagneзитового огнеупора, насыщенного продуктами плавки. Визуально и оптически в огнеупоре обнаруживаются три зоны плавки: а) зона наи-

менее измененная; б) переходная или зона пропитки; в) рабочая и корочка настывль.

Зона наименее измененная имеет мощность 70-80 мм, представлена агрегатами периклаза, крупными зернами хромита и связующей массой, состоящей из зерен периклаза и силикатов. По составу и структуре эта зона приближается к составу и структуре огнеупора до службы. Отличительной особенностью минерального состава наименее измененной зоны является наличие меди и халькозина, размещенных в порах вокруг агрегатов и зерен хромита. Зерна периклаза сцементированы тонкими пленками силикатов (содержание их мало) и хромшпинели. Шпинель образует также точечную вкрапленность в периклазе.

Переходная зона или зона пропитки имеет такую же мощность 70–80 мм. В этой зоне происходят более заметные изменения минерального состава, она имеет более плотную структуру. При сохранении формы и размеров агрегатов периклаза, отдельные зерна хромита покрываются продольными и поперечными трещинами мощностью до 0,5–0,7 мм, которые заполнены медью, силикатами.

Большинство крупных зерен хромита оконтуриваются медью и сульфидом меди халькозином. Металлическая медь и халькозин продукты плавки содержатся в этой зоне до 15–20 % объем. Боковые части футеровочного кирпича (вдоль

швов футеровки) характеризуются более глубоким проникновением металла до 120–150 мм: здесь встречен участок, пропитанный медью на 70 %. Остаточная часть футеровки перекристаллизована с увеличением количества силикатной связи. Минеральный состав и структура огнеупора в рабочей зоне футеровочного кирпича мощностью $\approx 5\text{--}8$ мм, претерпели существенные изменения. Эта зона представляет собой новообразованную оксидную корочку (Fe_2O_3), насыщенную шлаковой ($\approx 10\%$) и штейновой ($\approx 15\%$) составляющими. Агрегаты периклаза и связующая масса в этой зоне как структурные элементы отсутствуют. Сульфиды представлены халькозином и сульфидным твердым раствором типа хизлевудита, силикаты – фаялитом и силикатным стеклом. Переход между зонами достаточно четкий. При приближении к рабочей зоне в зоне пропитки заметно увеличивается содержание хромшпинели. Изменяется состав, форма и размеры зерен хромита.

Примеси цветных металлов в составляющих фазах огнеупора отсутствуют [1, 2].

Таким образом, химические и минералогические исследования показали, что отработанная футеровка имеет зональное строение. Были обнаружены изменения фазового состава и структуры огнеупорных изделий, выявлено глубокое проникновение медь-содержащего расплава в массу огнеупора по порам и трещинам.

Замечено химическое перерождение огнеупора, в первую очередь силикатов – в более легкоплавкие соединения.

На основе минералогических и химических анализов сделан вывод о необходимости переработки отслужившей огнеупорной массы с целью извлечения тяжелых и благородных металлов.

В результате исследований предложены флотационная и флотационно-магнитная схемы переработки отработанной футеровки конвертерного передела.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Добровольский, В.В.* Тяжёлые металлы: Загрязнение окружающей среды и глобальная геохимия [Текст] / Добровольский В.В. – М.: Наука, 1980. – 272 с.
2. *Закономерности* техногенеза благородных металлов при переработке сульфидных медно-никелевых руд на НГМК [Текст]: Отчет

(заключ.) / НИИ; рук. Говорова Л.К.; исполн.: Томилина Т.Н., Говорова Л.К., Макарова Т.А., Литвинова А.В., Петухова Л.И. – Норильск. 1994. – № ГР 01.93.0001511. – УДК 669.21/23(571. 51). – 149 с. – инв. № 01.950.002860.

Коротко об авторах

Нарбекова Татьяна Николаевна – Норильский индустриальный институт.