**Тема лекции 7: Процессы переработки техногенного никельсодержащего сырья**

Конспект лекции:

*Характеристика и классификация техногенного никельсодержащего сырья.* Никельсодержащее вторичное и техногенное сырье подразделяют на 3 класса: А – кусковые лом и отходы; Б – стружка и Г – прочие отходы. Классы А и Б содержат пять групп: 1 группа – чистый никель и полуфабрикаты; 2-4 группы – сплавы, в том числе медно-никелевые; 5 группа – низкокачественные лом и отходы, содержащие менее 25 % металла (сумма Ni, Cu и Co). Группы 1-4 класса А подразделены на три, а группы 1-5 класса Б – на два сорта.

Прочие отходы по содержанию металла также подразделяют на сорта: 1-й – печные выломки, катодные крючки, шлаки, содержащие не менее 20 % Ni, Cu и Co; 2-й – указанные выше отходы и соли, содержащие Ni и Co не менее 3 %; 3-й – неразделанные железоникелевые аккумуляторы.

Кобальтсодержащее вторичное и техногенное сырье подразделяют на два класса: А и В – порошкообразные отходы без классификации на группы.

Техногенное металлургическое сырье, перерабатываемое на предприятиях никелевой промышленности, по содержанию в нем цветных металлов подразделяют на никелевое, медно-никелевое, медно-никель-кобальтовое, никель-кобальтовое, кобальтовое и стальное сложнолегированное (таблицы 7.1-7.4).

Таблица 7.1 – Содержание Ni в техногенном никелевом сырье, %

| Лом и отходы | Ni | Лом и отходы | Ni |
|---|---|---|---|
| Аккумуляторы | 8-10 | Легированная сталь | 25-40 |
| Катализаторы | 15-40 | Катодные крючки | 35-40 |
| Соли | 20-30 | Турбинные лопатки | 40-50 |
| Радиотехнические | 25-30 | Нихром | 60-65 |
| отходы | | Аноды | 95-98 |
| Пыли | 30-35 | | |

Таблица 7.2 – Содержание Ni и Cu в техногенном медно-никелевом сырье, %

| Лом и отходы | Ni | Cu |
|---|---|---|
| Легированная сталь | 5-10 | 1-2,5 |
| Мельхиор | 12-14 | 65-70 |
| Сплав МН-19 | 15-20 | 70-80 |
| Платенит | 30-35 | 15-20 |
| Шлаки | 15-20 | 5-10 |
| Константан | 30-40 | 50-55 |
| Прочие отходы | 15-20 | 15-25 |

Таблица 7.3 – Содержание Ni, Cu и Co в техногенном медно-никель-кобальтовом сырье, %

| Лом и отходы | Ni | Cu | Co |
|---|---|---|---|
| Сплав 79НМ | 45-55 | 0,5-2 | 1-3 |
| Мельхиор | 10-15 | 45-55 | 0,5-1,5 |
| Спалв 70 НДК | 10-15 | 3-5 | 20-25 |
| Магниты | 10-15 | 3-5 | 20-25 |
| Биметалл | 10-14 | 70-75 | 1-3 |
| Шламы | 10-12 | 3-5 | 10-20 |
| Шлаки | 10-12 | 2-4 | 10-20 |
| Порошок | 6-10 | 1,5-2,5 | 8-14 |

Таблица 7.4 – Содержание Ni и Co в техногенном никель-кобальтовом сырье, %

| Лом и отходы | Ni | Cu |
|---|---|---|
| Легированная сталь | 40-50 | 4-5 |
| Пыль наждачная | 40-50 | 3-5 |
| Сплав Ковар (29НК) | 25-30 | 10-20 |
| Электроламповые отходы | 27-30 | 15-18 |
| Магниты | 20-30 | 1-3 |
| Прецизионные сплавы | 5-40 | 1-6 |
| Шламы, окалина | 5-55 | 0,1-3 |
| Шлаки | 15-20 | 10-15 |
| Роторы, камеры сгорания | 10-15 | 1-2 |
| Порошки, пасты | 5-25 | 1-5 |

В общем объеме вторичного и техногенного никельсодержащего сырья основную долю занимают лом и отходы цветных металлов и сплавов.

Кусковые лом и отходы, перерабатываемые на предприятиях никелевой промышленности, представлены роторами, камерами сгорания, турбинными лопатками, анодами скрапом, печными выломками, магнитами, шлаком, отработанными железо-никелевыми аккумуляторами, болванками легированной стали и сплавов. К кусковым отходам также относят высечку и обрезь, образующиеся на предприятиях, изготавливающих оборудование из специальных легированных сталей и сплавов.

Значительное количество отходов поступает на металлургические предприятия в виде сыпучей и вьюнообразной стружки различных сплавов и сталей. Химические соединения на основе никеля и кобальта, шламы, окалина, пыли, некоторые другие отходы

– порошкообразные. Шламы, пасты содержат значительное количество влаги и требуют сушки до переработки. В ломе и отходах, кроме приведенных в таблицах металлов, есть и другие, содержащиеся в виде компонентов сплавов и механических приделок. Так, в аккумуляторном ломе содержится до 55-65 % Fe в виде стальных корпусов, пластин и гидроксида. Такое же количество Fe присутствует в ломе и отходах легированных сталей, в которых, кроме того, содержатся Cr, W, Mo. В отходах электролампового производства – до 55 % Fe; присутствуют W и Mo. В ломе и отходах медно-никелевых сплавов есть Mn, Si, Mg, Pb, Bi и др. примеси.

Механическое железо в виде стальных частиц и абразивные материалы присутствуют в наждачной пыли. В шлаках, шламах, пастах – значительное количество шлакообразующих оксидов кремния, магния, алюминия. Основная составляющая отработанных катализаторов – оксид алюминия. Химические соединения представлены в основном сульфатами и гидроксидами металлов.

*Подготовка сырья к переработке*. Первичная обработка лома и отходов никеля применяется весьма ограниченно, что отрицательно влияет на показатели металлургической переработки сырья. В то же время использование даже самых простых способов подготовки лома и отходов к плавке повышает извлечение этого металла в готовую продукцию.

При предварительной подготовке к электроплавке смешанный никелевый лом и отходы подвергают ручной визуальной сортировке. Крупногабаритный лом (камеры сгорания, турбинные лопатки, роторы) подвергают огневой резке, другие виды такого лома – механической резке на гидравлических ножницах Н-2230. Кусковые отходы (обрезь, выштамповку, высечку, полосы) подвергают пакетированию на прессе СПА-40028. Сыпучую стружку направляют на переработку в электропечи, а вьюнообразную – предварительно пакетируют на прессе Б-1334.

Наиболее сложной и трудоемкой операцией первичной обработки сырья является разделка лома железоникелевых аккумуляторов. Отработанные аккумуляторы вручную сортируют по типоразмерам и подвергают механической разделке на специальном станке. Далее стальные корпуса аккумуляторов пакетируют и отправляют предприятиям Вторчермета, блоки положительных и отрицательных электродов направляют на пакетирование с кусковым ломом и отходами.

Мелкое вторичное и техногенное сырье никеля перед плавкой подвергается окускованию, которое может осуществляться с помощью брикетирования или грануляции с добавкой связующих веществ при последующей сушке брикетов и гранул. Перспективно горячее окускование никель-кобальтовых мелких отходов, при котором частичное оплавление компонентов сырья позволяет получать прочные окатыши.

Наиболее распространенный способ подготовки окисленных никелевых руд и мелкого вторичного и техногенного сырья к шахтной плавке – агломерация, перед которой окисленную никелевую руду сортируют по крупности, крупные куски подвергают дроблению в молотковых дробилках. Подготовленную руду тщательно смешивают с никельсодержащими отходами, коксиком и оборотным агломератом в барабанном смесителе, шихту при необходимости увлажняют. Спекание шихты происходит в результате образования легкоплавкого шлака, состоящего из железо-магниевых силикатов. Готовый агломерат подвергают дроблению в зубчатых дробилках, мелкую фракцию (-20 мм) направляют в оборот на агломерацию с рудой и отходами, крупную – на шахтную плавку. Агломерацию руды и отходов никеля осуществляют на ленточных машинах. Количество вторичного и техногенного никельсодержащего сырья, поступающего на агломерацию, как правило, не превышает 3-5 % массы окисленной руды. Поэтому введение в шихту вторичного и техногенного сырья не оказывает какого-либо заметного влияния на процесс агломерации руды и на его показатели.

*Пирометаллургические способы переработки сырья*. Лом и отходы, содержащие Ni, Co и Cu, перерабатывают в основном вместе с рудным сырьем на предприятиях никелевой

промышленности. Это связано не только с относительно небольшим количеством такого сырья, но главным образом – с его разнообразным химическим составом и сложностью технологии производства никеля и кобальта.

В переработке вторичного и техногенного сырья в никелевой промышленности существует определенная специализация:

- никелевое сырье переплавляют никелевые предприятия, производящие огневой никель и ферроникель;
- никель-кобальтовое и кобальто-никелевое сырье перерабатывают предприятия, имеющие кобальтовое производство;
- медно-никель-кобальтовое сырье перерабатывают медно-никелевые предприятия.

Это позволяет извлекать из вторичного и техногенного сырья Ni, Co, Cu в готовую продукцию. В то же время переработка на предприятиях никелевой промышленности лома и отходов, содержащих, кроме указанных металлов, W, Mo и Cr, сопровождается безвозвратными потерями этих металлов.

*Производство огневого (гранулированного никеля)*. Лом и отходы в зависимости от химического состава и физического состояния перерабатывают в различных переделах металлургического производства – шахтной плавки руды или агломерата, конвертирования штейнов и электроплавки закиси никеля на огневой никель.

Плавку окисленной никелевой руды или агломерата осуществляют совместно с вторичным и техногенным сырьем в шахтных печах больших размеров (площадь сечения в области фурм – 10-20 $м^2$). Эти печи не имеют переднего горна, что связано с выделением ферроникеля из штейнового расплава при его охлаждении и образованием настылей. Окончательное разделение шлака и штейна проводят в штейновых ковшах и шлаковых чашах.

Другая особенность шахтных печей никелевой плавки – применение щелевидных фурм для вдувания в них большого количества воздуха низкого давления в связи с относительно высокой газопроницаемостью шихты, содержащей большое количество крупнокускового кокса.

Шахтная плавка окисленного никелевого сырья относится к восстановительно-сульфидизирующим процессам, так как в рабочем пространстве наряду с восстановлением оксидов металлов (Ni, Co) протекает и их сульфидирование специально вводимыми в шихту серусодержащими (гипс – $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ и пирит $FeS_2$) материалами.

В результате реакций образуется штейн, содержащий сульфиды никеля, кобальта, железа и ферроникель, количество которого в штейне повышается со снижением содержания в нем серы. Заводские штейны содержат, %: 10-22 Ni, 14-22 S, 40-75 Fe. При введении в шихту богатых по никелю лома и отходов его концентрация в штейне возрастает.

Шлаки шахтной плавки окисленных никелевых руд, лома и отходов представляют собой силикаты и алюминаты железа, кальция, магния, кроме того, в них присутствуют непрореагировавшие с сульфидами силикаты никеля и кобальта.

Конвертирование никелевого штейна для получения практически чистого сульфида никеля $Ni_3S_2$ (файнштейна) осуществляют в горизонтальных конвертерах емкостью 40 и 75 т. Процесс конвертирования условно подразделяют на два периода: в 1-м протекает окисление воздухом металлического железа штейна и ошлакование его оксида диоксидом кремния. Во 2-м окисляется воздухом сульфид железа.

Для снижения температуры ванны в конвертер загружают холодные присадки; их можно подразделить на инертные, на нагрев и расплавление которых тратится тепло, и активные, при окислении компонентов которых выделяется тепло, превосходящее по количеству затраты тепла на их нагрев и плавление.

К инертным относят холодные шлаки и различные окисленные материалы, в том числе вторичные, к активным – холодный штейн, многие виды лома и кусковых никелевых отходов, содержащих металлическое железо. Этот процесс позволяет перерабатывать значительное количество вторичного и техногенного сырья в конвертерах при экономии энергетических ресурсов.

Получаемый при конвертировании файнштейн разливают в песчаные прудки. После охлаждения, дробления и измельчения файнштейн обжигают в печах кипящего слоя и получают огарок – закись никеля, который плавят на огневой никель в дуговых сталеплавильных электропечах емкостью 6-12 т; восстановление закиси никеля до металла происходит при взаимодействии с древесным углем.

Процесс электроплавки закиси никеля состоит из следующих операций: загрузки огарка; восстановления и размягчения шихты; наводки шлака и получения углеродистого металла; съема шлака и доводки металла; разлива металла. Богатые никелевые и никель-кобальтовые лом и отходы загружают в электропечь после загрузки огарка и в период получения углеродистого металла, в последнем случае загружают наиболее чистые и сухие виды вторичного и техногенного сырья. Как правило, в электропечах перерабатывают лом и отходы сплава «Ковар».

При электроплавке на 1 т гранулированного никеля (98,5-99 % Ni+Co) расходуют 1100-1200 кВт·ч электроэнергии, 16-18 кг графитовых электродов, 120-250 кг древесного угля. Извлечение никеля в готовую продукцию составляет 96-97 %, в шлаки – 3-4 %.

*Производство электролитного никеля*. Переработку вторичного и техногенного сырья, содержащего никель, медь и кобальт, на электролитный никель осуществляют совместно с медно-никелевым рудным сульфидным сырьем.

Порошкообразное относительно бедное вторичное и техногенное сырье и низкокачественную стружку плавят вместе с концентратом в руднотермических электропечах. Площадь пода электропечей – 58-139 $м^2$, рабочая мощность – 27-40 МВт.

В ванне электропечи протекают процессы штейно- и шлакообразования, разделения этих фаз по плотности. Получаемые медно-никелевые штейны по вещественному составу близки к штейнам медной плавки: в них цветные металлы находятся в форме сульфидов, железо – в виде сульфида и магнетита. Конвертирование медно-никелевых штейнов сводится к окислению сульфида железа и ошлакованию его оксида.

Готовой продукцией конвертирования медно-никелевого штейна является файнштейн следующего состава, %: 40-58 Ni, 27-41 Cu, 11-20 S, 0,2-1,5 Fe. Его разливают в прудки, остужают, дробят, измельчают и подвергают флотации, в результате которой получают концентраты, содержащие, %: никелевый 65-69 Ni, 3,2-3,7 Cu; медный 68,5-69,8 Cu и 3-3,5 Ni. Медный концентрат направляют в медеплавильное производство, никелевый – перерабатывают по той же технологии, что и чисто никелевый файнштейн, получаемый из окисленных руд.

*Производство ферроникеля*. На предприятиях никелевой промышленности в производство ферроникеля направляют лом и отходы легированной стали различных марок, а также никеля (шламы, катализаторы, отработанные аккумуляторы и т.п.).

Плавку вторичного и техногенного никельсодержащего сырья на ферроникель осуществляют в дуговых сталеплавильных печах периодически, продолжительность плавки – 4-4,5 ч. Процесс состоит из нескольких периодов: загрузки, подплавления, расплавления, доводки сплава, скачивания шлака, слива ферроникеля, подготовки печи с следующей плавке. Лом и отходы в плавильное отделение подают в контейнерах числом которых задают массу загрузки его в печь. Соотношение массы пакетов аккумуляторного лома к никельсодержащим отходам (обрези, стружке, катодным крючкам и т.п.) обычно составляет 3-4:1. В электропечь сначала загружают аккумуляторный лом, после его подплавления – отходы, затем загрузку повторяют в той же очередности. Перед загрузкой все компоненты шихты взвешивают. По завершении загрузки шихту полностью расплавляют и в печь через шлаковое окно вводят флюсы: 2-3 % кварцевого песка и 5-6 % известняка. Для интенсификации процессов окисления примесей и ошлакования их оксидов флюсами жидкую ванну нагревают до 1700-1750 ºС. Затем из печи отбирают пробы ферроникеля и шлака на анализ и определяют содержание Ni, Co, W, Mo; в шлаке, кроме того, - оксидов кремния и кальция. По результатам экспресс-анализа ферроникеля производят его доводку загрузкой в ванну необходимого количества оксидов железа и никеля.

После доводки ферроникеля из печи скачивают шлак состава, %: 1-3 Ni, до 0,2 Co, 1 W, 1 Mo, 0,03 Cu, 10-35 $Cr_2O_3$, 10-20 FeO, 6-15 CaO, 8-10 MgO, 10-20 $SiO_2$, в дальнейшем направляемый в шахтную плавку окисленных никелевых руд для извлечения Ni и Co в штейн. Пыль, накапливаемая в рукавных фильтрах, содержит в среднем, %: 4,5 Ni, 4,5 W, 1,1 Mo, 29,5 Fe. Ее направляют в шихтоподготовительное отделение шахтных печей.

Готовый ферроникель гранулируют; при сливе сплава тонкой струей в водяном бассейне образуются гранулы, накапливающиеся в стальной корзине, установленной в бассейне. Температура воды в начале разлива – не ниже 15 ºС, температура сплава при разливе – 1480-1540 ºС.

Химический состав ферроникеля (%: 26,2 Ni+Co, 0,05 Si, 0,06 C, 0,07 Cr, 0,25 Cu, 0,09 S, 0,015 P, 0,03 Al, 0,03 Mn, 0,15 Mo) полностью соответствует техническим условиям на ферроникель из первичного сырья.

*Контрольные вопросы:*

*1. Перечислите основные разновидности никельсодержащего лома и отходов*

*2. Почему никельсодержащее вторичное и техногенное сырье перерабатывается преимущественно совместно с рудным сырьем?*

*3. Особенности шахтных печей никелевой плавки*

*4. Дайте определение понятию «восстановительно-сульфидизирующий процесс».*

*5. Переработка вторичного и техногенного никельсодержащего сырья в руднотермических электропечах.*