



НАФТАЛЬ Михаил Нафтольевич

**НАУЧНОЕ ОБОСНОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА
УСОВЕРШЕНСТВОВАННОЙ ТЕХНОЛОГИИ АВТОКЛАВНОЙ
ПЕРЕРАБОТКИ ПЛАТИНОСОДЕРЖАЩИХ НИКЕЛЬ-ПИРРОТИНОВЫХ
КОНЦЕНТРАТОВ**

05.16.02 – Metallургия чёрных, цветных и редких металлов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени

кандидата технических наук

Екатеринбург – 2016

Работа выполнена в Заполярном филиале ПАО «ГМК «Норильский никель» и на кафедре «Металлургия тяжелых цветных металлов» Института материаловедения и металлургии ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Научный руководитель –

доктор технических наук, профессор,
член-корреспондент РАН
Набойченко Станислав Степанович

Официальные оппоненты:

Борбат Владимир Федорович,
доктор технических наук, профессор, ФГБОУ ВО
«Омский государственный университет им. Ф.М.
Достоевского», заведующий кафедрой
неорганической химии;

Лебедь Андрей Борисович,
доктор технических наук, старший научный
сотрудник, НЧОУ ВО «Технический университет
УГМК», г. Верхняя Пышма Свердловской обл.,
заместитель начальника Научно-исследовательской
части

Ведущая организация –

ФГБУН Институт металлургии и материаловедения
им. А.А. Байкова Российской академии наук,
г. Москва

Защита диссертации состоится «11» ноября 2016 г. в 15:00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.285.05 на базе ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина» по адресу: 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, ауд. И-420 (зал Ученого совета).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина», <http://lib.urfu.ru/mod/data/view.php?d=51&rid=261637>

Автореферат разослан «__» _____ 201_ г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Сулицин Андрей Владимирович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Сульфидные Cu-Ni-руды составляют основу минерально-сырьевой базы Ni, Co и металлов платиновой группы (МПГ). В России ~ 60 % Ni и 98 % разведанных запасов МПГ сосредоточено в 3-х месторождениях Норильского промрайона (Норильск-1, Талнахское и Октябрьское), добыча руд в которых осуществляется Заполярным филиалом ПАО «ГМК «Норильский никель» (далее – ЗФ, Компания). Компания обеспечивает более 95 % производства Pt-металлов в стране (Pd ~100 %, Pt – 82 %).

Богатые руды месторождений Талнахского рудного поля (ТРП), заключающие в себе 83 % российских запасов МПГ, являются сложным сырьём. Более чем на 90 % они представлены минеральными разновидностями пирротинового типа, особенностью которого является высокое содержание (30-60 %) сульфидов группы пирротина ($Fe_{1-x}S$) и чрезвычайно тесное взаимопрораствание сульфидных минералов, затрудняющее их разделение традиционными методами обогащения

При флотационном обогащении руд ТРП выделяют никель-пирротинный концентрат (НПК), в который извлекается, %: 13-15 Ni; 2,5-3,5 Cu; 14-17 Co и 14-18 МПГ. В НПК, содержащем 60-75 % пирротина (P_0), на 1 т Ni приходится 20-25 т Fe и 12-17 т S. Непосредственная пирометаллургическая переработка такого материала экономически нецелесообразна.

Промышленная ценность НПК во многом определяется аномально высоким содержанием в нём МПГ (5-15 г/т). В силу большого выхода и высокого содержания МПГ, этот концентрат представляет собой уникальный источник получения Pt-металлов. Основную ценность НПК (~ 90 %) составляют Ni и МПГ, при этом доля Ni ~ 45-50 %; МПГ – 40-45 %.

Для переработки НПК в 1979 г. на Надеждинском металлургическом заводе (НМЗ) запущена автоклавно-окислительная технология (АОТ), не имеющей аналогов в мировой промышленной практике. Проектная схема АОТ НМЗ включала следующие основные операции:

- автоклавно-окислительное выщелачивание (АОВ) НПК – окисление P_0 до оксидов Fe и S^0 с частичным разложением сульфидов (MeS) цветных металлов (ЦМ) в режиме низкотемпературного выщелачивания (НТВ) – при 108-112 °С;

- (макро-)агрегацию – обработку окисленной пульпы от АОВ при 140-150 °С в цепочке автоклавов для формирования гранул (+200 мкм), представляющих собой ассоциаты неразложившихся MeS и S^0 , с последующим их выводом в самостоятельный промпродукт для переработки в отдельном цикле; основное назначение (макро-)агрегации – обеспечение высокого целевого извлечения МПГ в АОТ (> 80 %);

- осаждение вторичных сульфидов ЦМ из раствора окисленной пульпы с помощью Fe^0 и S^0 ;

- серосульфидную флотацию (ССФ), обеспечивающую выделение MeS и S^0 в серосульфидный концентрат (ССК), а оксидов Fe и компонентов пустой породы – в хвосты;

- группу операций серного передела (СП), включающую: автоклавную дезинтеграцию ССК, серную флотацию и автоклавную выплавку серы (АВС);

- окислительную обработку пульпы хвостов ССФ известняком и известью с выводом нейтрализованного продукта (отвальных хвостов АОТ) на долговременное хранение.

Целевые продукты АОТ – автоклавный сульфидный концентрат (АСК), направляемый в пирометаллургическое производство (ПМП) НМЗ, и техническая сера сорта 9950 ($\geq 99,5 S^0$).

При отработке АОВ в режиме НТВ были выявлены серьёзные трудности, связанные с проблемой отвода из автоклавов избыточного тепла. По этой причине операция АОВ была запущена в режиме высокотемпературного выщелачивания (ВТВ) – при 130-150 °С, что потребовало применения в этой операции ПАВ – лигносульфонатов (ЛСТ), – исключаяющего смачивание поверхности частиц MeS образующейся расплавленной серой.

Перевод АОВ в режим ВТВ и применение ЛСТ принципиально изменили свойства формирующейся серосульфидной фазы (SSP), существенно усложнив её последующую агрегацию. Вследствие этого переработка НПК ведётся по «короткой» схеме АОТ, в которой отсутствует стадия (макро-)агрегации. Освоенный вариант «короткой» схемы АОТ имел целый ряд недостатков:

- низкое извлечение драгоценных металлов (ДМ) в АСК – в частности, потери редких платиновых металлов (РПМ) с отвальными хвостами АОТ увеличились ~ с 40 до 70-80 %;

- невозможность переработки высокосернистых НПК (> 31 % S) по причине образования в автоклавах АОВ гранул и плагов;

- высокое содержание шламистых классов SSP (≤ 10 мкм), что осложняло работу ССФ;

- повышенное содержание $Fe_{ок}$ в ССК (14-16 %) и, как следствие, ухудшение качества АСК, снизившее показатели его переработки в пиromеталлургическом производстве (ПМП) НМЗ.

В настоящее время АОТ НМЗ занимает ключевое положение в планах стратегического развития Компании, что связано с намеченным решением 3-х важнейших проблем ЗФ:

- сокращения ~ в 4,6 раза выбросов SO_2 с отходящими газами плавильных агрегатов;
- значительного повышения качества концентратов ТОФ за счёт их глубокой очистки от P_o ;
- массового вовлечения в переработку «лежалого» пирротинового сырья.

Максимальное снижение содержания P_o во флотационных концентратах, направляемых на пиromеталлургические переделы, – приоритетное направление кардинального сокращения выбросов SO_2 и затрат на его утилизацию. В целях снижения операционных расходов в ПМП поставлена задача получения рудного никелевого «супер»-концентрата (РНСК) ТОФ, содержащего 15-16 % Ni.

Глубокий вывод P_o в НПК и малоникелистый пирротиновый продукт (МПП) обеспечил решение обеих задач. Адаптация «короткой» схемы АОТ НМЗ к новому, высокосернистому, сырью явилась одной из главных задач, связанных с получением РНСК.

Вместе с тем, НПК, формирующийся на ТОФ при получении РНСК, наряду с высоким содержанием серы (до 34-36 %), содержит до 3,5 % Ni; до 2,0 % Cu и ~ 15 г/т Σ МПГ. Перераспределение ЦМ и ДМ в НПК на стадии обогащения руды увеличит их поток через АОТ НМЗ.

Высокий уровень потерь МПГ в «короткой» схеме АОТ (50-55 %), резкое повышение аварийности работы автоклавных агрегатов при переработке высокосернистых НПК и низкие показатели технологии при вовлечении в переработку «лежалого» сырья явились серьёзным препятствием для дальнейшего развития всего обогатительно-металлургического комплекса ЗФ, определив остроту проблемы совершенствования АОТ.

Степень научной разработанности темы исследования. Количество исследовательских работ, посвящённых изучению закономерностей воздействия реагентного режима АОВ на поведение ЦМ, ДМ и S° в АОТ ограничено. Резервы «короткой» схемы АОТ, особенно в части повышения целевого извлечения ДМ, изучены и реализованы далеко не полностью. Не раскрыт потенциал возможностей ПАВ и минеральных стабилизирующих добавок (МСД) в процессе АОВ. Отсутствуют научно-обоснованные подходы к выбору ПАВ для АОВ в «короткой» схеме АОТ. Отрицается техническая возможность переработки высокосернистых НПК в «короткой» схеме АОТ.

Теоретической основой для работы послужили труды в области автоклавной гидрометаллургии сульфидных материалов, в частности, публикации: В.И. Горячкина, С.И. Соболя, С.С. Набойченко, Я.М. Шнеерсона, В.Ф. Борбата, А.Б. Воронова, И.М. Неленя, М.И. Манцевича, П.А. Ребиндера и др.

Цель работы: разработка и внедрение научно-обоснованной технологии автоклавной переработки никель-пирротинового сырья на основе «короткой» схемы АОТ НМЗ, обеспечивающей высокое извлечение ЦМ и ДМ в АСК, возможность ВТВ высокосернистых НПК и «лежалых» пирротинных концентратов (ЛПК) при одновременном снижении воздействия на природную среду.

Задачи исследования:

1. Изучить взаимосвязь между расходом ЛСТ в операции АОВ и показателями АОТ НМЗ.
2. Определить механизм перехода S° в шламы (-10 мкм).
3. Оценить возможности синергетического воздействия ЛСТ и МСД на АОВ высокосернистых НПК с целью их переработки по «короткой» схеме АОТ.
4. Получить новые данные о значениях равновесного краевого угла избирательного смачивания в системе «пирротин - расплавленная S° - вода» в присутствии различных ПАВ.
5. Исследовать кинетику АОВ НПК разного химико-минералогического состава при использовании различных классов ПАВ и их сочетаний.
6. Теоретически обосновать и экспериментально подтвердить практическую возможность и перспективность использования в операции АОВ комбинированного ПАВ, содержащего ингредиенты антагонистического действия по отношению к серным эмульсиям, для оптимизации распределения серы по классам крупности и снижения потерь МПГ с отвальными хвостами АОТ.
7. Исследовать взаимосвязь между групповым составом нефтепродуктов, используемых в качестве ингредиента ПАВ, и степенью их положительного воздействия на показатели АОВ НПК.
8. Провести полномасштабные промышленные испытания усовершенствованной «короткой» схемы АОТ НМЗ на основе применения комбинированного ПАВ и МСД при АОВ при переработке реальной шихты пирротинсодержащих продуктов.

Научная новизна и теоретическая значимость работы:

1. Впервые установлены частные соотношения и получены уравнения регрессии, отражающие вероятностную связь ряда ключевых показателей АОТ от удельного расхода ЛСТ в операции АОВ.
2. Показано, что условия, при которых достигается максимальное извлечение элементной серы в классы $-150+10$ мкм (оптимальные для последующей ССФ), для НПК с разным содержанием серы существенно различны. Подавление процесса гранулообразования при АОВ высокосернистых НПК ($> 31\% S$) с повышенным содержанием меди требует одновременно как высокого расхода ЛСТ (42-45 кг/т P_0), так и значительного количества МСД (до 650 кг/т P_0).
3. Показано, что продукты взаимодействия ЛСТ с компонентами пульпы являются эффективными стабилизаторами формирующейся серной эмульсии.
4. Впервые установлен синергетический эффект совместного положительного воздействия ЛСТ и МСД, при этом доминирующая роль в подавлении процесса гранулообразования принадлежит ЛСТ.
5. Впервые изучены закономерности процесса и предложен механизм перехода S^0 в шламы (-10 мкм) при АОВ НПК с использованием ЛСТ.
6. Получены новые данные о значениях равновесного краевого угла избирательного смачивания в системе «НПК - расплавленная S^0 - вода» при $130\text{ }^\circ\text{C}$ в присутствии различных ПАВ.
7. Разработаны основы использования в операции АОВ комбинированного ПАВ, содержащего ингредиенты антагонистического действия по отношению к серным эмульсиям, для оптимизации распределения серы по классам крупности и снижения потерь МПГ с отвальными хвостами АОТ.
8. Впервые сформулированы требования к ПАВ, используемому при ВТВ, адекватно отвечающему характеру задач, решаемых АОВ в условиях «короткой» схемы АОТ НМЗ.
9. Впервые выявлена взаимосвязь между групповым составом нефтепродуктов и степенью их положительного воздействия на показатели АОВ НПК.
10. Установлены закономерности процесса АОВ с использованием комбинированного ПАВ, представляющего собой сочетание реагента диспергирующего действия по отношению к жидкой сере (ЛСТ, крахмал, КМЦ, декстрин и др.) с: а) нефтяными адсорбционными смолами (АС) со средним числом атомов углерода в молекуле (С) более 25; б) нефтяными сульфосоединениями (НСС) – маслорастворимыми сульфокислотами (МСК) и/или их солями – сульфонатами щелочноземельных металлов (НСФ). В качестве ПАВ для АОВ НПК нефтяные АС и НСС применены впервые.
11. Разработаны основы совмещённого процесса «АОВ-автоклавная микроагрегация (АМА)» ($130-150\text{ }^\circ\text{C}$) для переработки пирротинсодержащей шихты (ПСШ) различного состава. Процесс «АОВ-АМА» обеспечивает оптимальную крупность формирующейся SSP ($-150+10$ мкм) за счёт связанного регулирования расходов комбинированного ПАВ и МСД.
12. На основе «короткой» схемы АОТ разработаны основы совместной переработки высокосернистого НПК и трудновскрываемых ЛПК.

Практическая значимость работы. Разработана и внедрена на НМЗ усовершенствованная «короткая» схема АОТ, обеспечившая повышение комплексности переработки Cu-Ni-руд ТРП. Вовлечение в переработку сложных высокосернистых НПК и ЛПК с повышением целевого извлечения ЦМ и ДМ. Это кардинально обновляет схему обогащения руд ТРП, способствует увеличению производства ЦМ и ДМ, снижает экологическую нагрузку на окружающую среду НПР.

1. Впервые в мировой практике разработаны, апробированы в промышленном масштабе и внедрены в производство новые технологии и режимы АОВ, позволившие вовлечь в переработку сложные НПК с высоким содержанием серы (до $36\% S$) и упорную к вскрытию ПСШ.
2. Разработан и внедрён в производство технологический комплекс «ТОФ-НМЗ», основанный на использовании при АОВ сочетания ЛСТ и МСД. Наряду с возможностью совместной переработки высокосернистых НПК ($> 31\% S$) и промпродуктов ТОФ, данный комплекс позволил реализовать на ТОФ усовершенствованную технологию обогащения Cu-Ni-руд (СКС-схему флотации), обеспечившую снижение на 20-25 % отн. поступление серы с концентратами в металлургический цикл ЗФ за счёт вывода в отвал части P_0 в составе МПП. Фактический экономический эффект от использования этой разработки в ГМП НМЗ составил ~ 20 млн. USD в год.
3. Определены научно-практические подходы к выбору ПАВ для АОВ, что открыло пути целенаправленного поиска ингредиентов ПАВ, сочетание которых обеспечивает наибольший эффект.
4. Разработан и промышленно освоен совмещённый процесс «АОВ-АМА», основанный на применении комбинированного ПАВ в сочетании с МСД, что позволило увеличить сквозное извлечение в АОТ: Ni \sim на 2-3 % абс., а Σ МПГ – на 8-10 % абс. Дополнительный ежегодный выпуск

металлов ожидается на уровне: 300-400 т Ni; 100-120 т Cu; 12-15 т Co и 450-600 кг МПГ. Экономический эффект от реализации данной разработки составит ~ 15 млн. USD в год.

5. Реализация процесса «АОВ-АМА» в АОТ НМЗ позволяет:

- значительно сократить затраты на строительство и эксплуатацию установок для утилизации SO₂ из отходящих газов плавильных агрегатов НМЗ и МЗ за счёт глубокого вывода P₀ в отвал на ранних стадиях переработки руды;

- организовать на ТОФ производство РНСК (15-16 % Ni), что повысит производительность головных плавильных агрегатов ПМП НМЗ и значительно сократит операционные расходы;

- осуществить переработку на НМЗ богатого высокосернистого НПК (~ до 36 % S), выщелачивание которого по «короткой» схеме АОТ с использованием комбинированного ПАВ в сочетании с МСД обеспечит высокое извлечение ценных компонентов в АСК: 94-95 % Ni и ≥ 90 % МПГ; при этом одновременно повысится содержание Ni в АСК с 8-9 до 10-13 %;

- прекратить закачку экологически опасных сернистых стоков ГМП НМЗ (~ 1 млн. м³/год) в подземные водоносные горизонты НПП за счёт из утилизации в операции АОВ;

- вовлечь в переработку «упорное» к автоклавному вскрытию «лежалое» техногенное сырьё;

- увеличить объёмы производства ЦМ и МПГ, полученных при минимальных выбросах SO₂.

При соответствующей конъюнктуре мировых цен на рынках никеля и МПГ, в переработку, наряду с НПК, в АОТ НМЗ может быть вовлечён МПП (0,8-0,9 % Ni; 2,0-2,5 г/т МПГ), выводимый в настоящее время в отвал в количестве до ~ 3 млн. т в год.

Методология и методы диссертационного исследования. Исследования выполнены на универсальных автоклавных установках по специальным методикам. Испытание и внедрение новых технологий проводили на полномасштабных промышленных установках.

Применены методы планирования эксперимента и обработки его результатов с использованием корреляционного и дисперсионного анализов на основе применения пакетов современных компьютерных программ.

Использовали аттестованные химические и инструментальные методы анализа, в том числе: потенциометрические, рентгенофлуоресцентный (VRA-30), масс-спектрометрический с индуктивно-связанной плазмой (IPC-МС), рентгенофазовый (ДРОН-1, ДРОН-3), спектрофотометрический (Unicam SP-800), атомно-абсорбционный, дифференциально-термический, оптической микроскопии (Полам Р-312 и Reichert-Jung). Для углублённых исследований структурно-текстурной особенности проб использовали методы РЭМ и РСМА (SEM-505 с приставкой ЕДАХ-9100 и Tescan TS 5130MM, с системой микроанализа PGT). Для оценки распределения частиц по классам крупности использованы методы ситового и седиментационного анализов.

Положения и результаты, выносимые на защиту:

1. Результаты изучения количественной взаимосвязи реагентного режима АОВ НПК и показателей АОТ НМЗ.

2. Закономерности и механизм воздействия ЛСТ на распределение частиц SSP по классам крупности.

3. Принципы подбора и разработки нового реагентного режима АОВ НПК, основанного на применении комбинированного ПАВ, содержащего ингредиенты антагонистического действия по отношению к серным эмульсиям.

4. Особенности распределения S⁰, формирующейся при АОВ НПК различного состава, по классам крупности в зависимости от основных технологических факторов.

5. Результаты промышленных испытаний технологии ГМП НМЗ с использованием комбинированного ПАВ (ЛСТ+ДП-4СМ) в операции АОВ ПСШ и технологии переработки шихты пирротиновых материалов, основанную на совмещённом процессе «АОВ-АМА».

Личный вклад автора. Научно-теоретическое обоснование, постановка целей и задач, создание теоретических основ воздействия комбинированного ПАВ и МСД в процессе АОВ никель-пирротинового сырья, разработка методик и участие в проведении исследований и промышленных испытаний, обобщение полученных результатов. Участие в подготовке технических решений по: применению комбинированного ПАВ; использованию МСД для переработки высокосернистых НПК в «короткой» схеме АОТ, режиму ВТВ ПСШ и др. Обосновано аппаратное оформление применяемого опытно-промышленного и промышленного оборудования, схем цепи аппаратов; их освоение в условиях действующего производства НМЗ ЗФ. Подготовка рукописей статей в научные журналы; выступление на российских и международных конгрессах и выставках. Являлся ответственным

исполнителем и научным руководителем работ, осуществлял постановку задач, подготовку программ и написание отчётов. Доля автора диссертации в фактическом экономическом эффекте по теме диссертации на всех этапах испытаний и внедрении, составляет более 2 млн. USD в год.

Достоверность научных результатов, выводов и рекомендаций обоснована использованием известных положений фундаментальных наук; корректностью поставленных задач и использованием современных методов исследований; непротиворечивостью полученных результатов и выводов; доказана сходимостью теоретических и экспериментальных результатов, подтверждённых испытаниями в укрупнено-лабораторном и промышленном масштабах; применением методов математической статистики для систематизации экспериментальных данных.

Апробация результатов. Основные положения и результаты работы доложены и обсуждены на следующих форумах:

- I Международном симпозиуме «Проблемы комплексного использования руд (Cu, Ni, Co, Sn, Al, Mg, Ti и благородные металлы)». (С.-Петербург, 10-14 мая 1994 г.);
- 2-м Международном симпозиуме «Проблемы комплексного использования руд» (С.-Петербург, 19-24 мая 1996 г.);
- Международной научной конференции «Металлургия XXI века: шаг в будущее. (Красноярск, Россия.. 21-26 сентября, 1998 г.);
- II Международной конференции «Металлургия цветных и редких металлов» (Красноярск, 9-12 сентября 2003 г.);
- IX Международной выставке-конгрессе «Высокие технологии. Инновации. Инвестиции» (г. Санкт-Петербург, 2004 г.);
- Международном совещании «Плаксинские чтения - 2006: Прогрессивные методы обогащения и технологии глубокой переработки руд цветных, редких и платиновых металлов» (Красноярск, октябрь 2006 г.);
- IV Международном Конгрессе «Цветные металлы-2012» (Красноярск, 5-7 сентября 2012 г.).

Публикации.

Основные результаты диссертационной работы представлены в 29 статьях, опубликованных в ведущих рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК.

Структура и объём работы. Диссертация состоит из введения, 4 глав и заключения, списка литературы из 396 наименований, 4 приложений; включает 43 рисунка и 29 таблиц, содержит 162 страницы основного текста (без учёта приложений, списка литературы, рисунков и таблиц).

*Автор выражает глубокую признательность канд. техн. наук., лауреату Госпремии СССР **В.И. Горячкину** и чл.-корр. РАН, докт. техн. наук, проф. **С.С. Набойченко** за доброе отношение, творческую поддержку и научное руководство на протяжении всей работы.*

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** дано обоснование актуальности и степень научной разработанности темы исследований, сформулированы цель, идея и задачи работы, основные защищаемые положения, научная новизна, научное и практическое значение диссертации, приведены сведения об объектах, методах исследований, апробации работы и публикациях автора.

В **первой главе** приведён обзор сведений о проблемах автоклавной гидрометаллургии НПК, выполнен критический анализ литературных данных и обобщён опыт использования различных ПАВ при ВТВ сульфидных материалов. Рассмотрены особенности состава НПК, основные закономерности его окисления в условиях ВТВ, характер поведения S° в АОТ, проблемы выбора ПАВ для АОВ НПК. Представлены данные о формах потерь и закономерностях распределения ЦМ и МПГ в АОТ.

Показано, что **ключевым фактором, определяющим основные показатели АОТ (кинетику разложения P_0 при АОВ, уровень потерь ЦМ и ДМ, качество ССК и др.), является поведение S° .**

Необходимым условием устойчивого протекания АОВ НПК в режиме ВТВ является добавка в этот процесс ПАВ, предотвращающего окклюдирование MeS расплавленной S° и препятствующего агрегации S° с образованием грубодисперсных SSP-частиц (> 150 мкм) – «песков» и гранул.

В операциях ВТВ сульфидного сырья ЛСТ остаются основным ПАВ. Особенностью этого ПАВ является то, что ЛСТ, помимо основного действия, адсорбируются на границе раздела фаз «вода-жидкая сера», вызывая эмульгирование S° . Преимущественно, SSP при АОВ представлена фракцией

–20+10 мкм. Содержание в ней S° составляет 60-65 % при извлечении ~ 55 % S°. При повышенных расходах ЛСТ происходит переизмельчение S° с резким увеличением ошламованной SSP (< 10 мкм), что существенно ухудшает показатели её отделения от оксидов Fe при ССФ.

Группа ПАВ на нефтяной основе – смазка «ЦИАТИМ-208», Нигрол, ЭСОМФ, нефтяные битумы, полимерпласт и др. – не только не эмульгируют S°, но, напротив, способствуют её коалесценции, снижая степень ошламования SSP при АОВ. Вместе с тем, промышленные испытания этой группы ПАВ показали, что их влияние в СП АОТ отрицательно: вызывает рост содержания в товарной сере тяжелых, трудно выводимых, органических примесей и приводит к «срыву» АВС.

Реагенты классов полимерных тиоэфиров («СУЛЬФАН»), анилиновой группы, «КЭТГОЛ», производные фталиевых кислот и др. не предотвращают коалесценции S° при АОВ и ориентированы на «гранульный» вариант схемы АОТ. Ни один из указанных реагентов не подтвердил конкурентоспособности по отношению к ЛСТ.

Значительным потенциалом роста извлечения ЦМ и МПГ в АОТ является применение в операции АОВ специальных ПАВ, способствующих избирательному экстрагированию ценных компонентов расплавленной S° и формированию SSP в виде частиц класса (–150+10 мкм).

Известные ПАВ при индивидуальном использовании не обладают всем спектром необходимых свойств, предъявляемых к ним процессом ВТВ НПК. В частности, не удаётся эффективно управлять дисперсностью образующейся SSP.

Нами *предложено для АОВ пирротинового сырья использовать комбинированный ПАВ, сочетающий в себе ингредиенты контрастного действия – обладающие технологическим «антагонизмом» в отношении воздействия на водно-серные эмульсии.* В качестве ПАВ-деэмульгатора серы было рекомендовано проверить: а) высококипящие продукты нефтеперегонки, содержащие нефтяные АС с $C > 25$; б) НСС (МСК и/или их соли – НСФ), в т.ч., в виде детергентно-диспергирующих присадок (ДДП) к базовым смазывающим маслам.

В качестве ПАВ-эмульгатора серы рекомендованы: крахмал, ЛСТ, декстрин, КМЦ.

Применение в операции ВТВ двух (или более) ПАВ, обладающих контрастным действием, в сочетании с МСД позволяет варьированием их соотношения добиться одновременно максимальной степени разложения P₀ и предельно высокого извлечения SSP в оптимальные для ССФ классы крупности (–150+10 мкм).

Вторая глава посвящена исследованию и теоретическому обоснованию механизмов воздействия комбинированного ПАВ и его ингредиентов на процесс АОВ НПК и показатели АОТ.

Получены уравнения регрессии, отражающие вероятностную связь важнейших показателей АОТ от удельного расхода ЛСТ в процессе АОВ. Зависимости показателей ССФ ([Fe_{ок.}] в ССК; потери Ni, МПГ и S° с хвостами) и K_{об.} от удельного расхода ЛСТ отображены кривыми чётко выраженного экстремального вида. С увеличением расхода ЛСТ (от 2,9 до ~ 4,5 кг/т НПК) происходит снижение [Fe_{ок.}] в ССК ~ с 19 до 14,5 %. Наряду с этим снижаются потери с хвостами ССФ, %: Ni – с ~ 32 до 12-14; Σ МПГ – с ~ 48 до 23-25; S° – с ~ 32 до 21-23; а K_{об.} повышается с ~ 2,7 до 4,6-4,8. Для исследуемых условий АОВ и состава НПК (67,1-72,2 % P₀) оптимальный расход ЛСТ лежит в узком диапазоне – 4,2-4,8 кг/т НПК.

Увеличение расхода ЛСТ > 4,8 кг/т НПК практически не влияет на полноту разложения P₀, но при этом приводит к значительному росту потерь ценных компонентов с хвостами ССФ и увеличению [Fe_{ок.}] в ССК до 25-26 %. При высоких расходах ЛСТ (≥ 9 кг/т НПК) потери составляют, %: Ni – 33-36; Σ МПГ – 46-48; S° ~ 50. До 3,2-3,3 ед. снижается K_{об.} Извлечение S° в операции АВС с увеличением расхода ЛСТ в интервале ~ 4,5-5,5 кг/т НПК резко снижается, вплоть до полного «срыва» процесса. При расходах ЛСТ, превышающих 5,5 кг/т НПК, ни в одном случае без использования специальных приёмов серу выплавить не удавалось. Отмеченные закономерности являются свидетельством того, что продукты разложения ЛСТ стабилизируют серную эмульсию, формирующуюся при АОВ. Высокая дисперсность образующейся S° и защищённость поверхности её капель прочными плёнками СМБ осложняют коалесценцию S° при дезинтеграции ССК и АВС.

Проведены лабораторные исследования, включающие операции АОВ, осаждения ЦМ и ССФ, с использованием 6-ти проб НПК разного состава, (табл. 1). В опыте с пробой К-III, полученный ССК подвергали переработке по схеме, моделирующей действующую технологию СП ГМП НМЗ: дезинтеграцию ССК, серную флотацию и АВС.

Согласно рисунку 1, по глубине разложения P₀ исследуемые образцы НПК делятся на две группы: концентраты с умеренным содержанием серы – 25,0-29,4 % S (К-I ÷ К-III) и высокосернистые концентраты, содержащие 31,2-34,2 % S (К-IV ÷ К-VI).

Таблица 1 – Химический состав проб никель-пирротиновых концентратов

Индекс пробы	Ni, %	Cu, %	Co, %	Fe, %	S, %	Породообразующие, в т.ч., %				
						CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Σ п/о
К-I	1,78	0,43	0,071	46,6	25,0	4,5	2,9	12,5	3,7	23,6
К-II	2,24	0,55	0,097	48,8	28,1	2,2	1,3	11,9	3,3	18,7
К-III	2,15	0,51	0,089	50,3	29,4	2,9	1,8	8,9	2,6	16,2
К-IV	3,55	1,22	1,180	53,2	31,2	1,4	1,0	5,0	1,5	8,9
К-V	1,84	0,47	0,084	55,8	32,8	1,3	0,8	4,1	1,6	7,8
К-VI	4,20	1,91	0,121	53,6	34,2	1,0	0,5	3,4	0,7	5,6

Для концентрата 1-й группы характерна повышенная скорость окисления сульфидов. За 90 мин. АОВ достигнута высокая степень разложения P_0 – 96,6-98,3 %. При этом расход ЛСТ, обеспечивший регламентную глубину разложения P_0 (~ 96 %), изменялся от 4,5 (К-I) до ~ 8 кг/т НПК (К-III).

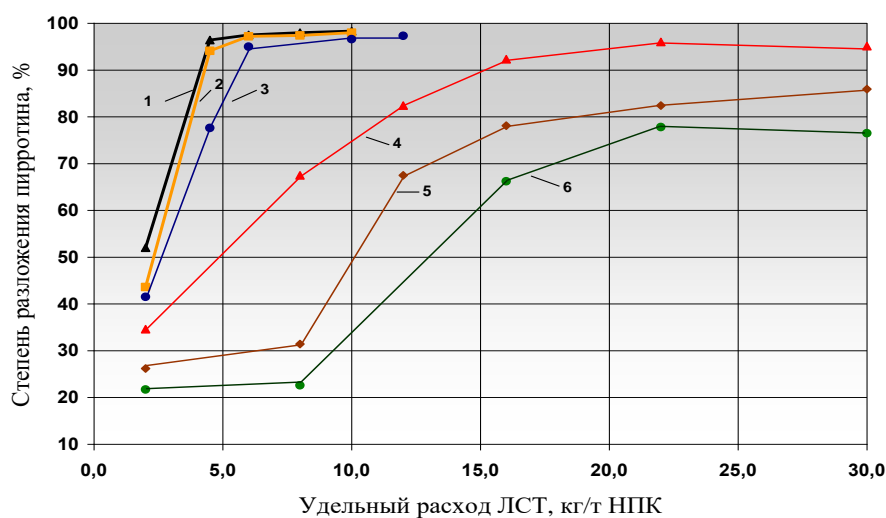


Рисунок 1 – Влияние удельного расхода ЛСТ в операции АОВ на степень разложения P_0 при переработке образцов НПК различного состава:

1 – К-I; 2 – К-II; 3 – К-III; 4 – К-IV; 5 – К-V; 6 – К-VI

При выщелачивании концентрата 2-й группы требуется введения МСД в процесс АОВ, расход ЛСТ ~ в 3-5 раз выше, а процесс разложения P_0 значительно более затянут.

Расход ЛСТ оказывает значительное влияние на выход гранул (+150 мкм) при АОВ (Рисунок 2).

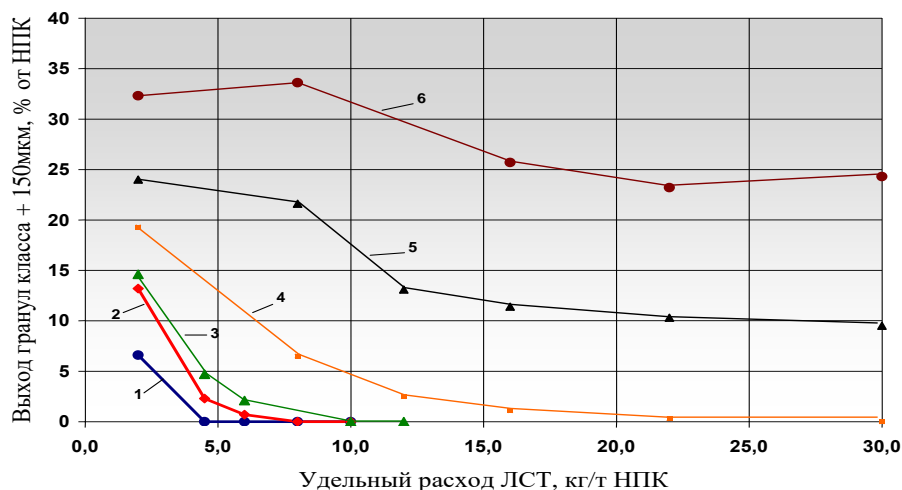


Рисунок 2 – Влияние удельного расхода ЛСТ в операции АОВ на выход гранул класса +150 мкм при переработке образцов НПК различного состава:

1 – К-I; 2 – К-II; 3 – К-III; 4 – К-IV; 5 – К-V; 6 – К-VI

Для 1-й группы концентратов при низком расходе ЛСТ (2 кг/т НПК) выход классов SSP +150 мкм составил 6,6-14,6 кг/т НПК. При повышении расхода ЛСТ ~ до 4,5 (К-I) и до 8-9 кг/т НПК (К-III) процесс гранулообразования удалось полностью подавить.

В опытах с концентратами 2-й группы устранить образование гранул удалось только для пробы К-IV, причём при очень высоком расходе ЛСТ – 30 кг/т НПК. В опытах с К-V и К-VI при увеличении расхода ЛСТ до 30 кг/т НПК, хотя и удалось снизить гранулообразование в 1,4-2,5 раз, выход гранул остался довольно высоким – 9,5-24,3 %, что неприемлемо для последующего процесса ССФ.

С ростом расхода ЛСТ снижается распределение S° в классы (-150+10 мкм) и возрастает её переход в шламы (-10 мкм). При этом повышению расхода ЛСТ с 2 до 10 кг/т НПК соответствовало увеличение распределения S° в класс -10 мкм в 3,6-5,5 раз (с 6,2-9,3 до 33,8-38,3 %).

Таким образом, эффективность действия ЛСТ при АОВ складывается из 2-х составляющих: адсорбции молекул ЛСТ на поверхности MeS и образования прочного СМБ на поверхности капель серы. Оба фактора препятствуют смачиванию серой сульфидных минералов и, дополняя друг друга, усиливают воздействие ЛСТ на процесс ВТВ.

При увеличении расхода ЛСТ, наряду с повышением ошламованности S° наблюдали рост извлечения ЦМ и МПГ в классы -10 мкм (рис. 3). В наибольшей степени в шламы переходят МПГ. С увеличением расхода ЛСТ с 2,0 до 12 кг/т НПК извлечение в классы -10 мкм увеличилось, %: Pt – с 8,0 до 44,1; Pd – с 3,9 до 42,2; Rh – с 32,6 до 62,8. Переход Ni и Co в шламы коррелирует с показателями извлечения Pt и Pd. Указанная связь отражает факт ассоциированности Co и минеральных форм МПГ (Pt и Pd) с P_{nt} , в то время как Rh в основной массе рассеян в P_o .

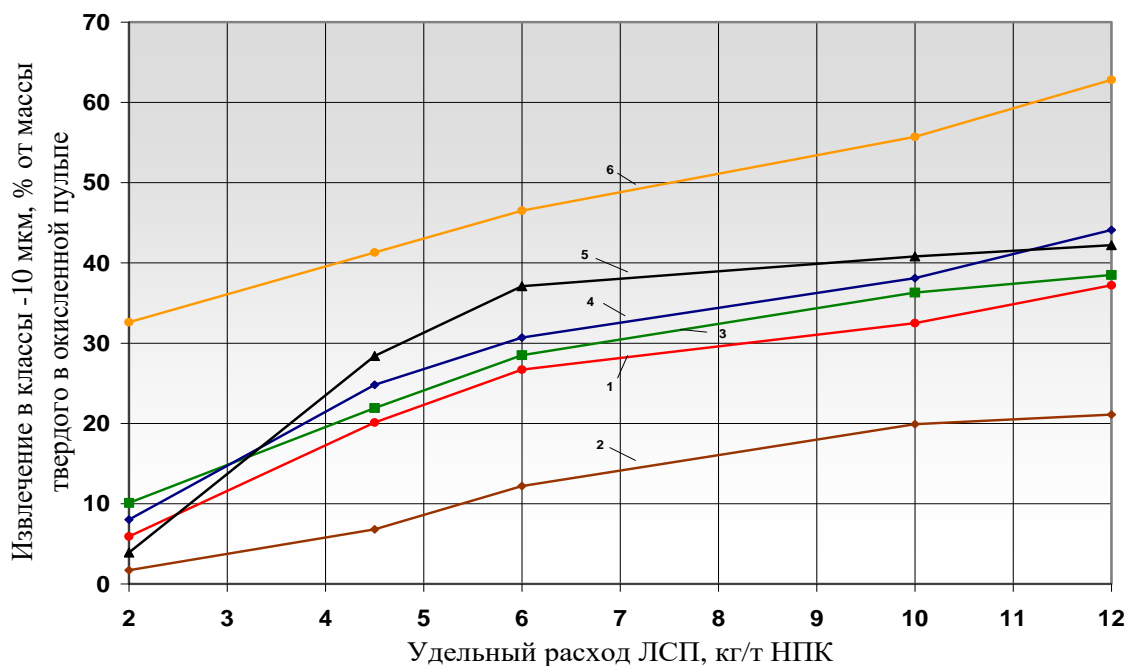


Рисунок 3 – Зависимость извлечения цветных и платиновых металлов при АОВ в классы крупности -10 мкм твердого окисленной пульпы от удельного расхода ЛСТ (эксперименты с концентратом К-III):
1 – Ni; 2 – Cu; 3 – Co; 4 – Pt; 5 – Pd; 6 – Rh

Следовательно, с повышением расхода ЛСТ:

- увеличивается извлечение ЦМ и МПГ в труднофлотируемые классы крупности -10 мкм;
- снижаются коллектирующие свойства серы по отношению к минералам ЦМ и МПГ.

Оба фактора снижают контрастность флотационных свойств SSP и железогидратного осадка, что является причиной роста потерь ЦМ и ДМ с отвальными хвостами АОТ.

Оптимальный расход ЛСТ (~ 5-8 кг/т НПК), характерный для АОВ НПК «рядового» состава (26-29 % S), заметно превышает порог чувствительности ABC к расходу данного ПАВ (~ 4 кг/т НПК). Целесообразно использовать ПАВ, содержащие ингредиент-деэмульгатор S° . Это позволит: снизить потери ЦМ и МПГ с хвостами АОТ, повысить качество АСК и стабилизировать процесс ABC.

Измерение равновесного краевого угла избирательного смачивания в системе «пирротин - расплавленная элементная сера - вода» в присутствии нефтеорганических ПАВ

На начальном этапе поиска ПАВ-деэмульгатора S° методом «лежащей капли» при температуре 130 °С провели измерения равновесного краевого угла избирательного смачивания (Θ°) в системе «пирротин - расплавленная S° - вода» в присутствии различных нефтеорганических ПАВ. Исследованы реагенты (вводили в виде эмульсии): ЭТ-2ГХФ; СОТ-Б; ЭТ-2; присадка СБ-3; моторное топливо (МТ).

Ряд эффективности исследуемых ПАВ при расходах 600 мг/дм³ выглядит следующим образом: *ЭТ-2ГХФ < СОТ-Б < МТ; ЭТ-2 < присадка СБ-3*. Нефтеорганические ПАВ (МТ и присадка СБ-3) снижают величину Θ° , соответственно, на 33 и 41 % отн., в то время как добавка ЛСТ в систему «пирротин - жидкая S° - водный раствор» уменьшает величину Θ° на 89 % отн. Следовательно, в этом отношении нефтеорганические ПАВ заметно уступают ЛСТ, и их самостоятельное использование при АОВ нецелесообразно.

В сочетании с ЛСТ (4-10 кг/т НПК), высокий результат получен только для присадки СБ-3 (50-100 г/т НПК) и МТ (500-1000 г/т НПК). В последующих испытаниях, в качестве ингредиента-деэмульгатора серы при АОВ использовали МТ и нефтяные АС ($C > 25$), а также нефтепродукты из группы НСФ (присадки: СБ-3, СК-3, ДП-4, ДП-4СМ и др.).

Определение степени воздействия расхода ЛСТ, и количества МСД и интенсивности перемешивания на распределение S° по классам крупности при АОВ НПК

Для определения степени воздействия расхода ЛСТ, МСД и интенсивности перемешивания на распределение S° по классам крупности при АОВ НПК использовали две пробы НПК. В качестве МСД при АОВ использовали пробу песковой фракции породных хвостов (ПФПХ) текущего производства, выделенных на ТОФ по технологии «ТИГР». Концентраты НПК и ПФПХ получены при обогащении шихты руд текущей добычи: *проба НПК-I* (29,2 % S); *проба НПК-II* (34,6 % S). Минеральный состав ПФПХ, %: 65 плагиоклазы; 12 пироксены; 9 оливин; 5 гранаты; 2 ангидрит; 5 кварц; 1 кальцит.

Варьировали: U_1 – удельный расход ЛСТ, кг/т P_o ; U_2 – удельный расход породы (отношение содержаний породы и пирротина), кг/т P_o ; U_3 – скорость вращения мешалки, мин⁻¹.

В качестве функций отклика выбрано извлечение S° при АОВ в труднофлотируемые классы крупности: в «песково»-гранульные классы +150 мкм (Y_1) и шламы класса крупности –10 мкм (Y_2).

Анализ уравнений и исследование конфигурации поверхностей отклика подтвердили вывод о доминирующем влиянии ЛСТ на процесс диспергирования серных эмульсий в операции АОВ. Высокий расход МСД без достаточной добавки ЛСТ не способен предотвратить процесс гранулообразования даже в условиях интенсивного перемешивания. Этот факт свидетельствует о стабилизирующем действии ЛСТ, защищающем капли серы от коалесценции.

Особенностью АОВ НПК с использованием ЛСТ является высокий переход S° в шламы (–10 мкм): ~ до 50 % (для НПК-I) и ~ до 25 % «для НПК-II».

Для пробы НПК-II наблюдали повышенную склонность к гранулообразованию. Выявлен синергетический характер воздействия ЛСТ и МСД, ограничивающего переход серы в классы +150 мкм.

Влияние интенсивности перемешивания менее значимо, чем расход ЛСТ и МСД. Более заметно ее влияние для НПК-II на извлечение серы в труднофлотируемые шламистые классы (–10 мкм).

При проведении промышленных испытаний АОТ переработки высокосернистых НПК (33,7 % S), в пульпу НПК наряду с ЛСТ использовали породные хвосты ТОФ. Наиболее высокий уровень извлечения МПГ достигнут при добавке в АОВ хвостов ТОФ в количестве 38,8 % от НПК. Сквозное извлечение МПГ в АСК составило, %: 83,6 Pt; 86,6 Pd. Близкие показатели извлечения МПГ были получены и при более низком расходе хвостов ТОФ (14,1 % от НПК) в случае их подачи на АОВ в сочетании с Са-сливом СП (0,3 м³ на 1 т НПК), %: 77,7 Pt; 86,5 Pd; 78,0 Rh. В базовом режиме (без МСД) извлечение Pt, Pd и Rh, соответственно, составляло: 73,9; 69,9 и 34,9 %.

Нами внедрена технология переработки сложной ПСШ, содержащей: высокосернистый НПК, «лежалое» пирротинсодержащее сырьё (материал пруда-накопителя ТОФ, ЛПК КУР-1) и промпродукты ТОФ и ГМП НМЗ (продукт установки «ТИГР», Са-слив СП АОТ) на базе «короткой» схемы АОТ и действующей цепи аппаратов ГМП НМЗ. Использование ЛСТ и МСД, обеспечило возможность эффективной переработки высокосернистых НПК по «короткой» схеме АОТ.

Режим АОВ НПК с применением комбинированного ПАВ на основе сочетания реагентов-диспергаторов серы и нефтяных адсорбционных смол

При подборе комбинированного ПАВ для операции АОВ особое место занимает поиск ингредиента-деэмульгатора серы, создающего синергетический эффект. Исследовали систему реагентов, состоящую из смеси ЛСТ и МТ (марки ДТ).

Высказано предположение о том, что основным компонентом, способствующим коалесценции серы при АОВ и АВС (противодействующим ЛСТ), являются *нефтяные АС*, концентрирующиеся в остаточных продуктах нефтеперегонки.

В смолах содержится 42-46 % S от общего её содержания в нефти. Наличие в АС сернистых и других гетероатомных соединений обуславливает их высокую полярность и поверхностную активность, намного превосходящую полярность и активность углеводородов. Адсорбционные смолы различных нефтей существенно различаются по средней молекулярной массе – М (от 450 до 1500 у.е.), содержанию гетероатомных сероорганических соединений и соотношению классов содержащихся в смолах сернистых соединений.

В экспериментах использовали три пробы НПК разного состава, сформированные на ТОФ, и образцы фракций АС с числом С от ~ 21 до 77, выделенные по известной методике из разных нефтей, среднестиллятного дизельного топлива и МТ (марок ДМ и ДТ по ГОСТ 1667-68). Установлено, что:

- при замене ЛСТ на нефтеорганические ПАВ кинетика и скорость разложения P_0 практически не изменяется

- использование низкомолекулярных АС ($C \leq 25$) взамен ЛСТ ухудшило кинетику АОВ.

- самостоятельное использование АС на АОВ снижает (только 71,0-82,8 %) извлечение серы в классы –150+10 мкм;

- комбинированные ПАВ на основе ЛСТ+МТ и ЛСТ+АС, также обеспечивают высокую скорость и глубину разложения P_0 – 97-99 %. При этом 97,4-98,9 % S^0 извлекается в классы –150+10 мкм;

- использование комбинированного ПАВ, состоящего из смеси АС ($C > 25$) и ЛСТ при их соотношении в интервале 1:(25-800) обеспечивает улучшение показателей АОВ и ССФ, качество ССК за счёт уменьшения в нём $Fe_{ок}$. (на 3,4-4,5 % абс.), снижает содержание ценных компонентов в хвостах ССФ: с 0,26 до 0,14-0,18 % Ni; с 2,09 до 1,01-1,34 г/т Σ МПГ; с 5,8 до 1,1-1,9 % S (или % абс.: 3,1-4,8 Ni; 8,9-14,0 Σ МПГ; 11,1-13,7 S^0).

- нефтяные АС эффективны как в виде концентратов, так и в составе содержащих их товарных нефтепродуктов – МТ и котельных топливах, мазутах, гудронах. При этом АС с $C \leq 25$ при АОВ не улучшают показатели ССФ.

Замена ЛСТ в комбинированном ПАВ на соединения из класса полисахаридов (декстрин, крахмал, КМЦ) не оказывает существенного влияния на показатели ССФ.

Во всех опытах по АВС с использованием при АОВ комбинированного ПАВ была выплавлена сера регламентного качества.

Режим АОВ с использованием комбинированного ПАВ на основе ЛСТ и нефтяных маслорастворимых сульфокислот или сульфонов

При выявлении эффективного ингредиента-деэмульгатора серы для комбинированного ПАВ в качестве объекта исследований были определены НСС (МСК и НСФ). Выбор данной группы соединений был обусловлен сочетанием у них ряда уникальных свойств:

- предотвращать окклюдование MeS расплавленной S^0 на начальной стадии АОВ;

- интенсифицировать коалесценцию капель расплавленной S^0 в присутствии стабилизаторов, намного эффективнее, чем нефтяные АС;

- усиливать избирательное коллектирующее воздействие расплавленной S^0 в отношении реликтовых минералов ЦМ и ДМ на заключительной стадии АОВ;

- усиливать собирательное действие БКК по отношению к минералам МПГ в процессе ССФ.

Использовали две пробы НПК различного состава: К-ИС (2,15 % Ni; 6,80 г/т Σ МПГ; 28,6 % S) и К-ПС (2,45 % Ni; 9,40 г/т Σ МПГ; 32,1 % S). Исследовали образцы НСС: НСФ в присадках к моторным маслам (СБ-3, ДП-4 и ДП-4 СМ) и МСК в составе сульфированного МТ. Сульфирование осуществляли путём обработки МТ контактным газом (5-7 % об. SO_3), получаемым из «крепких» технологических газов печей Ванюкова.

Исследовали зависимость степени разложения P_0 от продолжительности АОВ при использовании различных ПАВ: ЛСТ (базовый опыт); ЛСТ+АС ($C = 47$); ЛСТ+СБ-3; ЛСТ+МСК и ЛСТ+ДП-4. Отношение ЛСТ:НСС составляло во всех опытах 500:1. Общий расход ЛСТ в опытах на пробе К-ИС составлял: 6 кг/т НПК и 4 кг/т НПК в опыте с комбинированным ПАВ, а на пробе К-ПС – 8

кг/т НПК (опыт с ЛСТ) и 6 кг/т НПК в опыте с комбинированным ПАВ. Нефтеорганические добавки подавали в автоклав одновременно с первой порцией ЛСТ.

Скорость разложения P_0 при использовании комбинированных ПАВ в начальный период АОВ заметно выше, чем в опытах с ЛСТ.

Кинетика АОВ НПК для комбинированных ПАВ довольно близка. За 40 мин. достигнуто разложение P_0 : 96,2-99,1 % (К-ИС) и 92,6-97,1 % (К-ИС). В опытах с ЛСТ за это же время было разложено соответственно 94,3 и 91,4 % P_0 .

Влияние типа и расхода ПАВ на извлечение S° при АОВ в классы $-150+10$ мкм оценивали по переходу S° в классы $-150+10$ мкм. Все опыты проведены на пробе К-ИС. Расход ЛСТ оставался постоянным – 4 кг/т НПК. Использовали: НСФ (СБ-3, ДП-4, ДП-4СМ) и МСК (в составе сульфированного масла с $M=400$ у.е.). Для сравнения проведён эксперимент с ЛСТ и АС (в составе МТ; $C = 47$). Расход АС и НСС варьировали в пределах 5-190 г/т НПК в расчёте на основное вещество.

Все испытанные нефтеорганические ПАВ оказывают значительное влияние на извлечение S° при АОВ в классы крупности ($-150+10$ мкм) даже при сравнительно низких удельных расходах – менее 50 г/т НПК. При этом НСС проявили более высокую эффективность, чем АС.

Лучшие показатели извлечения S° в классы $-150+10$ мкм достигнуты при использовании сочетания ЛСТ с присадками ДП-4 и ДП-4СМ: добавка этих НСФ уже при расходах 12 г/т НПК обеспечила рост извлечения S° в указанные классы крупности с $\sim 20-25$ до 88,6 и 98,7 %.

Оптимальный расход НСФ составил 60 г/т НПК для ДП-4СМ и 120 г/т НПК – для ДП-4. При этих расходах извлечение S° в процессе АОВ в классы $-150+10$ мкм увеличивалось до 99,5 и 99,7 %.

Высокие результаты получены и с другими НСС, причём добавка МСК (190 г/т НПК) показала более высокий результат (99,1 %), чем присадка СБ-3 (97,5 %) при этом же расходе.

Результаты этой серии экспериментов подтвердили наше предположение о том, что добавка НСС в операцию АОВ является эффективным средством регулирования крупности SSP.

Оптимальный диапазон отношения ЛСТ:НСС в ПАВ определяли по уровню извлечения S° в классы $-150+10$ мкм. Расход ЛСТ меняли пошагово: 4,0; 8,0 и 12,0 кг/т НПК. Для каждого уровня расхода ЛСТ отношение ЛСТ:НСС варьировали в диапазоне (15-1500):1. В качестве НСС использовали НСФ в составе присадки ДП-4.

Из рис. 4 следует, что для высокого расхода ЛСТ (12 кг/т НПК) исследуемая взаимосвязь имеет выраженный экстремальный характер. Для умеренных расходов ЛСТ, обеспечивающих одновременно высокую скорость разложения P_0 и максимальный переход серы в частицы флотационного класса при низких расходах НСС, искомая зависимость для обеих проб НПК имеет форму «плато», отвечающего диапазону соотношений ЛСТ:НСФ = (20-1000):1. Диапазону оптимальных соотношений ЛСТ:НСФ отвечает высокий уровень извлечения серы в классы $-150+10$ мкм: 98,3-99,4 % для пробы К-ИС и 95,6-99,3 % для пробы К-ИС.

Показано, что при использовании комбинированного ПАВ регулирование крупности SSP в операции АОВ достигается изменением 2-х параметров: расхода ЛСТ и соотношения ЛСТ:НСФ.

Влияние отношения ЛСТ:НСС при АОВ на величину потерь Ni, МПГ и S° с хвостами ССФ исследовали на пробах К-ИС и К-ИС. Расход ЛСТ для каждой пробы НПК оставался во всех опытах постоянным: для К-ИС – 4,0 кг/т НПК; для К-ИС – 8 кг/т НПК. Отношение ЛСТ:НСФ варьировали в диапазоне (15-1500):1. В качестве НСС использовали НСФ в составе присадки ДП-4.

За критерий эффективности действия комбинированного ПАВ при АОВ принимали уровень потерь Ni, Σ МПГ (5-и) и S° с хвостами ССФ (рис. 5).

Минимальный уровень потерь ценных компонентов достигнут при ЛСТ:НСФ в диапазоне (20-600):1. При АОВ пробы К-ИС (рис. 5-а) с увеличением ЛСТ:НСФ от 15:1 до (20-600):1 происходит резкое снижение потерь, %: Ni – с 10,3 до 3,6-5,0; МПГ – с 27,7 до 8,6-14,0; S° – с 7,1 до 2,5-3,5. При увеличении значений ЛСТ:НСФ в области (1000-1500):1 (низкая доля НСФ) потери ценных компонентов с хвостами ССФ резко возрастают, %: Ni – до 14,6; МПГ – до 38,9; S° – до 18,2.

Характер влияния ЛСТ:НСФ на величину потерь при АОВ пробы К-ИС (рис. 5-б) аналогичен установленному для пробы К-ИС. Минимум потерь ценных компонентов, отвечающий диапазону ЛСТ:НСФ = (20-600):1, составляет, %: 3,6-6,0 Ni; 8,1-11,0 Σ МПГ; 3,3-5,5 S° .

Укрупнено-лабораторные испытания АОВ никель-пирротиновых концентратов с применением комбинированного ПАВ на основе сочетания ЛСТ и НСС проводили по схеме «АОВ - осаждение ЦМ - ССФ» на 2-х пробах НПК (К-ИС и К-ИС).

В опытах на пробе К-ИС при ЛСТ:НСС, равном 500:1, расход ЛСТ сократился \sim в 1,5 раза, что увеличило извлечение S° при АОВ в классы $-150+10$ мкм с 57,8 до 99,0-99,6 %. Добавка НСС к ЛСТ

обеспечила более высокое качество ССК (9,7-12,0 % $Fe_{ок.}$) при снижении потерь с хвостами ССФ: Ni – на 5,4-7,5 % абс.; Σ МПГ – на 24,5-30,6 % абс.; S° ~ в 4,0-6,4 раза.

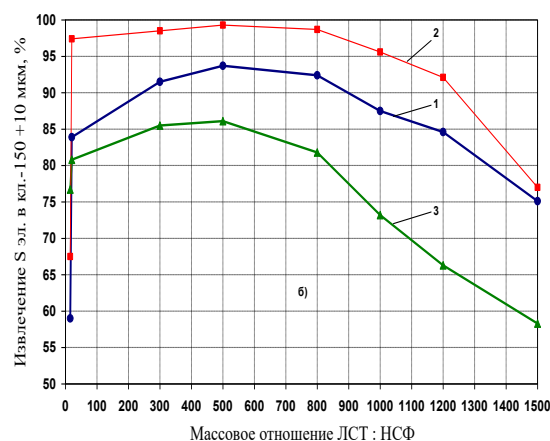
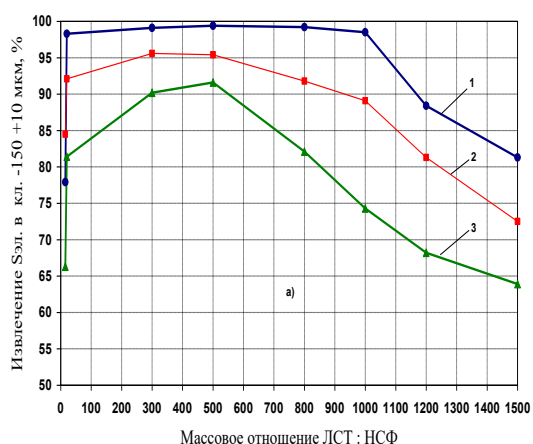


Рисунок 4 – Зависимость извлечения S° в операции АОВ в классы $-150+10$ мкм от массового отношения ЛСТ и НСФ, вводимых на АОВ в составе присадки ДП-4
а). К-I С. б). К-II С.

1. ЛСТ – 4 кг/т НПК. 2. ЛСТ – 8 кг/т НПК. 3. ЛСТ – 12 кг/т НПК.

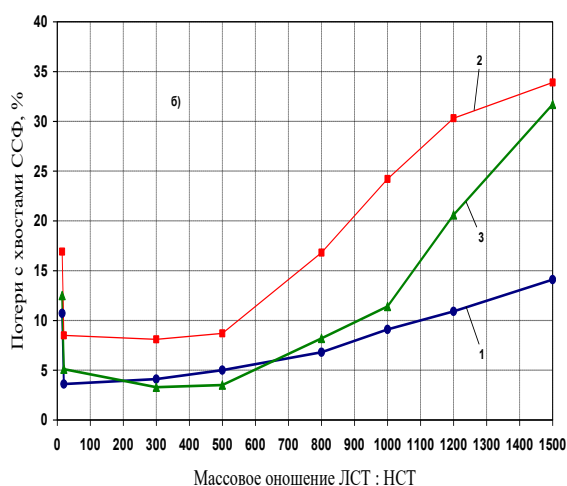
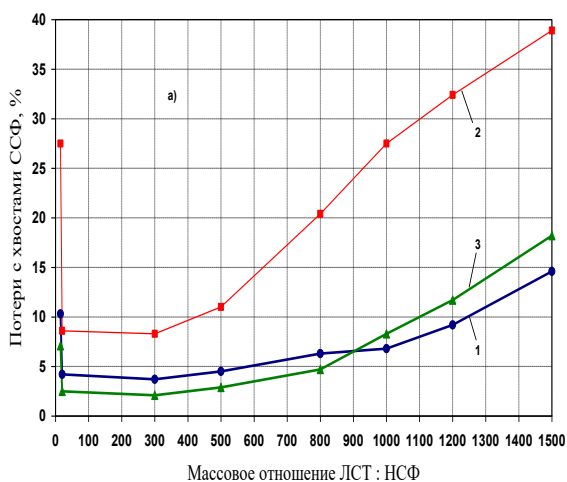


Рисунок 5 – Зависимость величины потерь ценных компонентов с хвостами ССФ от массового отношения ЛСТ и нефтяных сульфонатов НСФ, вводимых в АОВ в составе присадки ДП-4.

а). К-I С. б). К-II С. 1. – Ni. 2. – Σ МПГ (5-и элементов). 3. – S° .

ПАВ на основе НСС позволяет на 4,3-6,4 % абс. снизить содержание $Fe_{ок.}$ в ССК и на 0,04-0,10 ед. увеличить $\Sigma ЦМ/Fe$. При этом снижаются потери с хвостами ССФ, % абс.: Ni – на 2,2-3,9; Σ МПГ – на 6,6-10,3; S° – на 2,4-4,1.

Установлено, что эффективность переработки НПК практически не зависит от вида носителя НСС (МСК или НСФ). В опытах на пробе К-IС при использовании как МСК, так и НСФ (в составе присадок СБ-3; ДП-4; ДП-4СМ; сульфированного МТ или ММО) получены ССК, содержащие 9,7-12,0 % $Fe_{ок.}$ с $\Sigma ЦМ/Fe = 0,30-0,33$ дол. ед. В этих опытах хвосты ССФ отличались низким содержанием ценных компонентов: 0,09-0,13 % Ni; 0,84-1,25 г/т Σ МПГ; 0,96-1,60 % S° . Уровень потерь с хвостами ССФ также был низким, %: 3,8-5,9 Ni; 9,7-15,8 Σ МПГ и 3,1-4,9 S° .

Подобное заключение следует и из результатов опытов на К-IIС.

Наиболее высокие показатели достигнуты при введении НСС в процесс АОВ в виде водной эмульсии, стабилизированной полисахаридами или ЛСТ. При использовании ПАВ на основе ЛСТ+НСС в виде заранее приготовленной водной эмульсии, стабилизированной ЛСТ, величина потерь Σ МПГ с хвостами ССФ снижалась с 18,7-23,8 до 7,2-7,7 %, т.е. в **2,6-3,1** раза, при это сквозное извлечение Σ МПГ в ГМП НМЗ достигло ~ **92-93** %.

При последующей выплавке серы из концентратов извлекали 93,0-97,0 %. Выплавленная сера по содержанию органических примесей (0,16-0,22 %) отвечала требованиям ГОСТ к сорту 9950. Наиболее высокие показатели АВС были достигнуты при использовании на АОВ присадок ДП-4 и ДП-4СМ.

Реализация комбинированного ПАВ предполагает следующие варианты использования НСС:

- в виде нефтепродуктов, сульфированных непосредственно в ЗФ;
- в виде НСФ – в составе товарных присадок к моторным маслам (ДП-4, ДП-4См и др.);
- в составе товарных нефтепродуктов, например, в составе моторных масел.

Усовершенствованная АОВ с использованием при АОВ комбинированного ПАВ (ЛСТ+НСФ) нами была предложена к полномасштабным промышленным испытаниям в ГМП НМЗ.

Исследование серосульфидной фазы, формирующейся при автоклавно-окислительном выщелачивании НПК с применением комбинированного ПАВ

Свойства «песково»-гранульных серосульфидных продуктов (ПГССП) крупностью +150 мкм, выделенные из окисленной пульпы от АОВ пробы НПК исследовали с применением методов РЭМ и РСМА.

Исходные пробы ПГССП (Таблица 2) получены в балансовых опытах при различных составах комбинированного ПАВ (ЛСТ+нефтеорганическая добавка). В составе комбинированного ПАВ использовали ЛСТ и последовательно 4 различных нефтеорганических добавки: НСФ (ДП-4 и ДП-4СМ); АС в разбавителе; АС в составе МТ.

Таблица 2 – Содержание ЦМ, ДМ, Fe и S в пробах ПГССП, исследованных методами РЭМ и РСМА

№ пробы	Массовая доля элемента в пробе ПГССП, % (г/т для ДМ)												
	Ni	Cu	Co	Fe	S _{об.}	S _{эл.}	Pt	Pd	Rh	Ru	Ir	Au	Ag
1.	1,78	1,29	0,094	6,3	90,4	81,0	4,51	21,12	0,646	0,060	0,018	0,440	2,45
2.	4,70	0,94	0,249	12,4	79,6	67,0	3,60	18,00	1,277	0,239	0,059	0,299	10,12
3.	3,49	0,87	0,167	9,1	84,8	74,2	2,88	17,98	0,990	0,145	0,035	0,260	4,75
4.	4,52	1,39	0,240	7,8	84,5	74,5	4,72	25,30	1,734	0,287	0,089	0,460	8,90

Исследовали следующие добавки к ЛСТ:

- Опыт № 1: нефтяные АС (100 г/т НПК).
- Опыт № 2: сульфонатная присадка ДП-4 (50 г/т НПК).
- Опыт № 3: МТ (500 г/т НПК).
- Опыт № 4: сульфонатная присадка ДП-4СМ (50 г/т НПК).

Во всех опытах достигнуты высокие результаты: степень разложения P_o – 99,1-99,9 %. Извлечение в ПГССП составило, %: 65,4-86,2 Ni; 67,8-93,9 Cu; 82,1-95,2 S°.

В наибольшей степени в ПГССП извлекались Pt, Pd и Au, %: 47,6-81,5 Pt; 47,7-76,9 Pd; 42,2-74,4 Au. Редкие Pt-металлы и Ag извлекались в ПГССП в значительно меньшей степени, %: 14,6-57,7 Rh; 3,5-34,5 Ru; 5,9-37,8 Ir; 10,3-59,3 Ag.

Извлечение Fe в ПГССП во всех опытах находилось на низком уровне (2,4-6,3 %), что, с одной стороны, свидетельствует об эффективном разложении P_o , с другой, – о высокой избирательности смачивания MeS расплавленной S°.

Наилучшие результаты получены в оп. 4 – (ЛСТ+ДП-4СМ: извлечение в ПГССП составило, %: 86,2 Ni; 93,9 Cu; 81,5 Pt; 76,9 Pd; 57,7 Rh; 34,5 Ru; 37,8 Ir; 74,4 Au; 50,6 Ag.

Нами отмечены следующие особенности строения и вещественного состава ПГССП (рис. 6):

- MeS-минералы, в основном представлены, первичными сульфидами ЦМ (P_{nt} , C_{pt} , C_{ub}), являющимися природными коллекторами МПГ, Au и Ag;
- в пробах, наряду с сульфидами ЦМ, диагностированы минералы МПГ (Pt-As; Pd-Bi-Te);
- частицы SSP интенсивно насыщены MeS равномерно по всему объёму серы.

Полученные данные явились наглядным свидетельством положительного воздействия всех исследованных нефтеорганических добавок на избирательную экстракционную способность расплавленной S° по отношению к минералам ЦМ и ДМ, присутствующим в окисленной пульпе АОВ.

Большое количество S°, наблюдаемое в поле зрения исследуемых проб, незначительное содержание в них остаточного P_o и малый размер недовыщелоченных MeS-частиц, свидетельствуют о том, что процесс АОВ в присутствии комбинированного ПАВ проходит достаточно интенсивно.

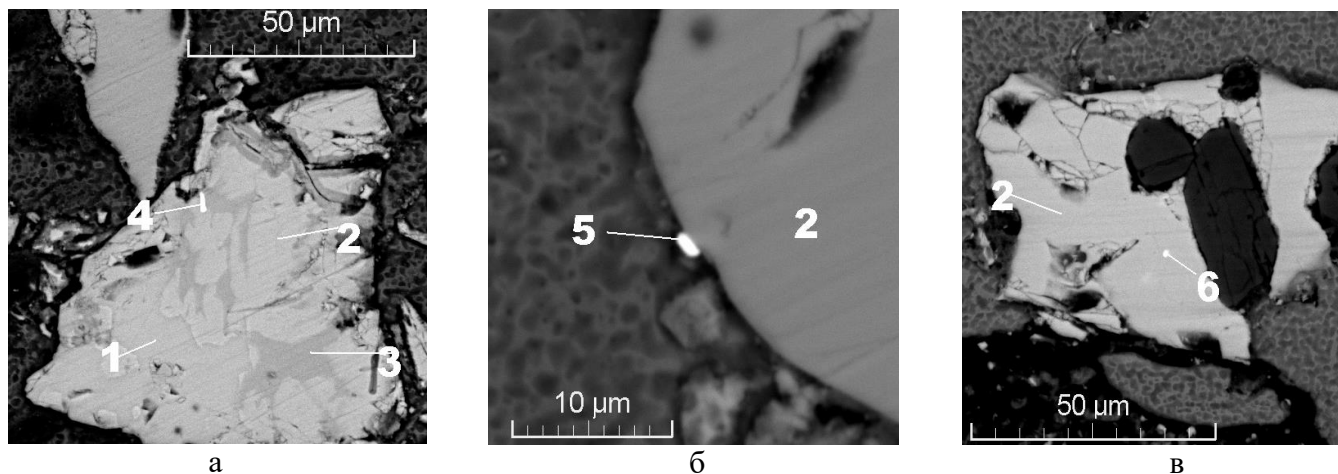


Рисунок 6 – Строение ПГССП. Минералы цветных и платиновых металлов

1 – пентландит; 2 – халькопирит; 3 – пирротин; 4 – Pt-As; 5 – Pd-Bi-Te; 6 - галенит

По сравнению с пр. 1 и 3 (АС и МТ) в пр. 2 и 4 (присадки ДП-4 и ДП-4СМ) отношение $\Sigma(\text{Ni}+\text{Cu}):S^\circ$ заметно выше: 0,0793-0,0842 против 0,0379-0,0588. Больше в этих же пробах и содержание Σ МПГ/ S° : 34,6-43,1 против 29,7-32,5 г/т S° .

В **третьей главе** приведены результаты полномасштабных промышленных испытаний АОТ НМЗ с использованием в операции АОВ НПК комбинированного ПАВ на основе ЛСТ и ДП-4 СМ.

Результаты I кампании промышленных испытаний

Пульпа НПК с ТОФ, представляющая собой смесь флотоконцентрата, материала пруда-накопителя и продукта установки «ТИГР» (далее – НПК), поступала в сгуститель ГМУ ЦПЭС-1. Приготовленную пульпу НПК (Ж:Т = 1,1-1,8) насосами «Фелува» подавали в автоклавные агрегаты.

Присадку ДП-4СМ (раствор алкиларилсульфонатов Са в масле И-20А) растворяли в МТР и в виде 30 %-го раствора подавали в пульпу НПК перед АОВ. Лигносульфонаты технические использовали в виде водного раствора плотностью $1,080 \pm 0,005$ кг/дм³.

Применение комбинированного ПАВ включало последовательную добавку в пульпу НПК двух реагентов: раствора присадки ДП-4СМ в МТР и стандартного ПАВ – раствора ЛСТ.

Схема цепи аппаратов подачи комбинированного ПАВ в автоклавы АОВ приведена на рис. 7.

Приготовленный 30 %-й раствор ДП-4СМ поступал в приёмный бак ГМУ ($V = 2$ м³), откуда его подавали насосом-дозатором (НД 2.5-400/16) в реакторы (поз. 1¹, 1²). Приготовленную пульпу НПК, обработанную присадкой ДП-4СМ, из реакторов (поз. 1₁, 1₂) насосом (поз. 2¹-2⁴) перекачивали в ёмкости (поз. 27¹-27³), куда наряду с приготовленной пульпой НПК подавали раствор ЛСТ.

Пульпу НПК, содержащую оба ингредиента ПАВ, насосами «Фелува» (3¹-3¹⁶) закачивали в головной автоклав каждого из действующих 4-х автоклавных агрегатов (поз. 4¹, 4⁵, 54¹, 54⁵).

Расход раствора ДП-4СМ в МТР поддерживали постоянным – 100 г/т НПК, что соответствовало расходу ДП-4СМ – 30 г/т НПК. Минимальный расход ЛСТ обеспечивал отсутствие «песков» (класса +150 мкм) в окисленной пульпе АОВ.

За период испытаний было переработано 83,2 тыс. т НПК, содержащего, %: 1,48 Ni; 0,60 Cu; 0,059 Co; 26,0 S. Средняя производительность передела АОВ по НПК – 101 т/час.

Процесс АОВ осуществляли одновременно в 2-х автоклавных агрегатах. Средний расход ЛСТ – 5,3 кг/т НПК (плановый – 6,3 кг/т НПК).

Отмечено заметное увеличение извлечения ЦМ и ДМ в АСК, % абс.: 1,81 Ni; 4,05 Cu; 3,29 Co; 7,74 Pt; 8,28 Pd; 10,98 Au; 6,9 Ag. Полученный АСК по качеству (9,48 % Ni), сопоставим с АСК базового периода (9,65 % Ni).

Процесс АВС проходил устойчиво, без «срывов», со средним выходом серы с 1 плавки ~ 4,5 т.

В целях окончательного заключения об экономической целесообразности применения комбинированного ПАВ в операции АОВ проведены ресурсные (в течение 3-х месяцев) полномасштабные промышленные испытания.

Результаты II-й кампании промышленных испытаний (ресурсные)

В период испытаний в переработку поступала пирротинсодержащая шихта (ПСШ), состоящая из НПК ТОФ и ЛПК КУР. Средняя доля ЛПК КУР в ПСШ составляла ~ 20 %.

Испытания проведены в 3 этапа, отличающиеся расходом ДП-4СМ: 50, 80 и 100 г/т ПСШ.

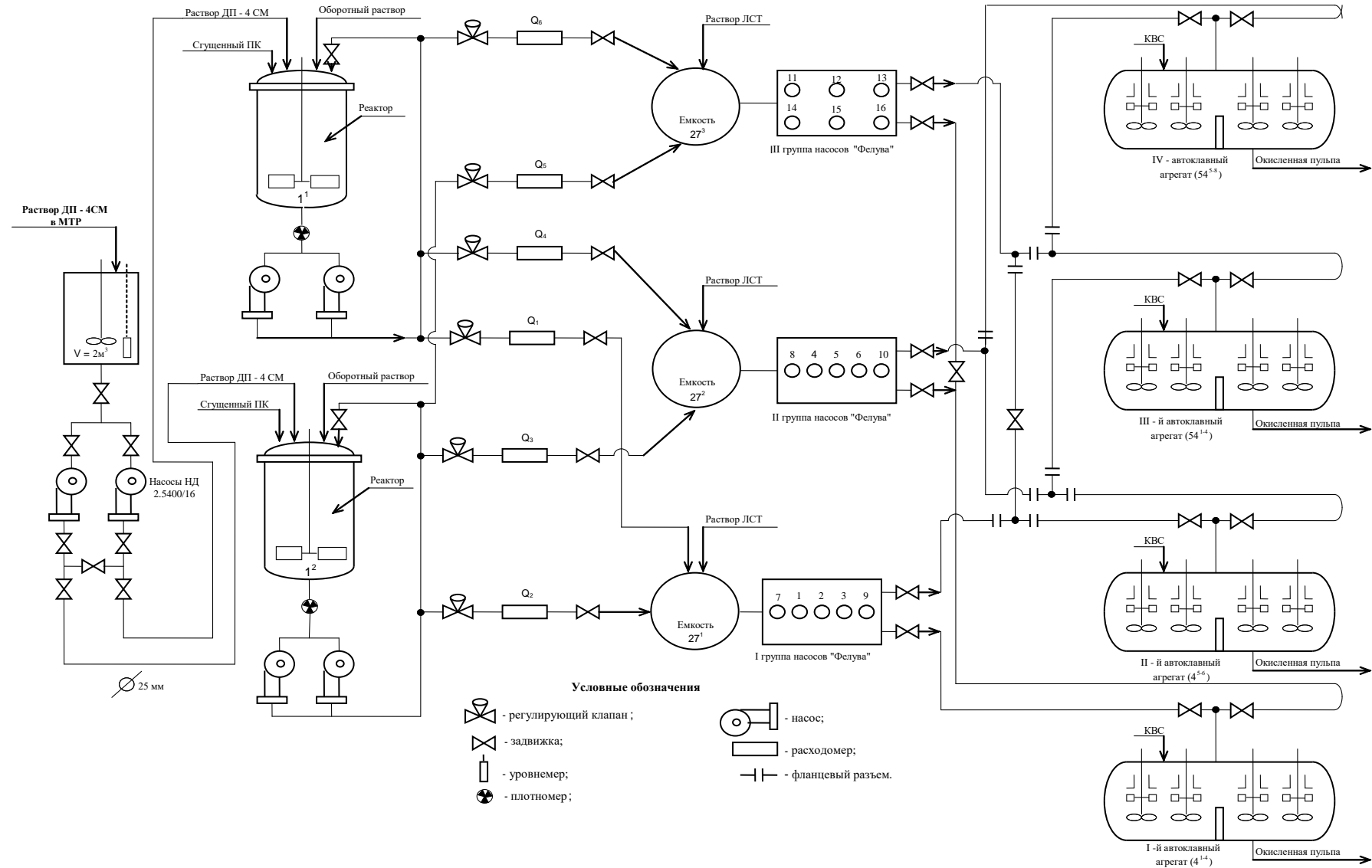


Рисунок 7 – Аппаратурная схема подачи 30 %-го раствора присадки ДП-4СМ в МТР совместно с раствором ЛСТ в операцию АОВ НПК

На всех 3-х этапах испытаний отмечен рост извлечения ДМ в АСК по сравнению с базовым периодом (на % абс.): Pt – 1,8-6,0; Pd – 4,8-11,4; суммы МПГ – 4,2-10,1; Au – 9,5-17,5; Ag – 2,0-7,7.

Наилучшие результаты АОТ достигнуты на 2-м этапе (расход ДП-4СМ – 80,0 г/т ПСШ). Достигнут значительный прирост извлечения ЦМ и ДМ в АСК по сравнению с ЛСТ. Извлечение ЦМ и S° в ССК составляло, %: 90,3-91,8 Ni; 86,1-87,8 Cu; 81,7-85,3 Co и 78,7-81,1 S°, а извлечение ЦМ в АСК увеличилось, на % абс.: Ni – 2,96; Cu – 2,64; Co – 2,53. Добавка ДП-4 СМ к ЛСТ в операции АОВ позволила устойчиво в течение 2-х месяцев работать АОТ с извлечением Ni в АСК на уровне 90 % при его содержании в отвальных хвостах 0,11-0,12 %. За 30 лет работы ГМП НМЗ такие показатели были достигнуты впервые.

Прирост целевого извлечения ДМ во 2-м периоде по сравнению с «базовым» составил, % абс.: Pt – 6,0; Pd – 11,4; Σ МПГ – 10,1; Au – 17,5; Ag – 2,0.

По качеству АСК соответствовал базовому уровню (~ 8,5-9,0 % Ni; \leq 4,5 % S°).

Добавка ДП-4СМ позволила снизить расход ЛСТ в операции АОВ – с 6,3 (план) до 3,0-4,7 кг/т ПСШ, без ухудшения показателей процесса. Снижение расхода ЛСТ способствовало улучшению АВС: выход серы с 1 плавки увеличился до 4,9-5,3 т против «базового» уровня – 4,0-4,5 т.

Использование при АОВ сочетания ЛСТ+ДП-4СМ позволило добиться роста извлечения основных МПГ в АСК до уровня, превышающего 70 % даже при переработке «бедной» ПСШ (1,42-1,52 % Ni). Достигнуто извлечение в АСК: Pt – 71,9 %; Pd – 70,5 %.

Исследования образцов «песковой» фракции (класс +74 мкм) окисленной пульпы АОВ с применением методов РЭМ и РСМА показали закономерный рост содержания в этой фракции ЦМ и МПГ при увеличении расхода ДП-4СМ. В «песковой» фракции от 2-го этапа содержание ЦМ выше в 1,5-3,5 раза, ДМ – в 1,8-2,5 раза по сравнению с «базовым» режимом АОВ.

Результаты ресурсных промышленных испытаний комбинированного ПАВ подтвердили технологическую эффективность использования нового реагентного режима АОВ в условиях совместной переработки НПК ТОФ и ЛПК КУР.

На основании полученных результатов выполнен ТЭР эффективности применения комбинированного ПАВ (ЛСТ+ДП-4СМ) в технологии ГМП НМЗ и разработаны рекомендации по оптимизации способа его подачи и дозировки.

Использование комбинированного ПАВ в операции АОВ НМЗ заметно увеличит производство металлов из пирротинового сырья за счёт снижения их потерь с отвальными хвостами АОТ. При существующем объёме переработки ПСШ в ГМП НМЗ (~ 1 млн. т/г) дополнительный ежегодный выпуск металлов в АСК составит: 300-400 т Ni; 100-120 т Cu; 12-15 т Co и 450-600 кг Σ МПГ. Ожидаемый экономический эффект от использования комбинированного ПАВ при АОВ на НМЗ оценивается ~ в 15 млн. USD в год.

Усовершенствованная АОТ на основе использования комбинированного ПАВ (ЛСТ+ДП-4СМ) в операции АОВ внедрена на НМЗ (октябрь 2015 г.) и находится в стадии промышленного освоения.

В четвёртой главе изложены принципы создания совмещённого процесса «АОВ-АМА» для переработки никель-пирротинового сырья на основе использования комбинированного ПАВ и МСД.

В автоклавном агрегате непрерывного действия условно можно выделить 4 зоны, в которых локализуются основные стадии процесса АОВ, разделённые во времени и пространстве:

- зона разогрева НПК (ПСШ) до 110-130 °С за счёт экзотермической реакции окисления пирротина (~ 1200 ккал/кг P₀);
- зона «зажигания» процесса – интенсивное автотермическое окислительное разложение MeS (в основном – P₀) с резким увеличением температуры до 145-150 °С;
- зона формирования Fe-гидратного осадка и SSP;
- зона охлаждения окисленной пульпы до температуры ниже точки плавления S°, ступенчато: до 100-110 и 85-95 °С (зона «закаливания»).

В промышленных условиях АОВ осуществляется при расходе ЛСТ \geq 4 кг/т НПК, который совместно с МСД полностью подавляет процесс образования ССГ. Совместить процессы АОВ (ВТВ) и (макро-)агрегации (с образованием ССГ с $d \geq 200$ мкм) в одном автоклавном агрегате – технически нереально.

На основе идеи совместного использования комбинированного ПАВ и МСД нами предложен и промышленно реализован альтернативный вариант технологии – совмещённый процесс «АОВ-АМА» в одном автоклавном агрегате. Основной акцент в нём сделан на создании условий, обеспечивающих

минимальный переход SSP в классы -10 мкм, путём интенсификации процесса коалесценции микрокапель формирующейся S° эмульсии. При этом за счёт совместного действия ПАВ и МСД исключается образование при АОВ серосульфидных пластов и «песков» класса > 150 мкм. В предлагаемом варианте технологии SSP, формирующаяся в режиме 2-х стадийного ВТВ, представляет собой сrostки класса крупности ($-150+10$ мкм), эффективно выделяемые флотацией в ССК. Для повышения полноты выделения таких сrostков ранее нами был предложен режим ССФ, в котором для усиления коллектирующего действия БКК использованы дополнительные реагенты-коллекторы: нефтяные АС или НСС (МСК, НСФ). Во избежание механического переизмельчения SSP в результате вскипания окисленной пульпы при её выгрузке из автоклавного агрегата, проектный метод охлаждения пульпы самоиспарением был заменён её ступенчатым охлаждением до $100-110$ °С и $85-95$ °С в последнем автоклаве цепочки выщелачивания за счёт встроенных теплообменников.

При использовании комбинированного ПАВ в сочетании с МСД, в процессе АОВ появляются дополнительные стадии (рис. 8), связанные с экстрагированием жидкой серой минералов ЦМ и ДМ (стадия целенаправленного формирования SSP) и регулируемым распределением SSP по классам крупности. Указанные стадии включают:

- укрупнение микрокапель серы за счёт действия ПАВ-деэмульгатора (после разложения основной массы P_0);
- экстракцию реликтовых сульфидов ЦМ и минералов МПГ каплями расплавленной серы, инициируемую за счёт действия активных функциональных групп, содержащихся в ПАВ;
- регулирование крупности частиц SSP с максимальным их извлечением во флотационно-активные классы ($-150+10$ мкм) за счёт сбалансированного совокупного действия компонентов комбинированного ПАВ и МСД – присутствующих в пульпе твёрдых минеральных частиц (серофобных, серофильных и дифильных);
- «закаливание» микроглобул серосульфидной фазы за счёт быстрого охлаждения окисленной пульпы ниже температуры плавления серы.

По-сууществу, операция АОВ (в режиме ВТВ) НПК при использовании комбинированного ПАВ и МСД превращается в 2-х стадийный процесс – «АОВ-АМА». В этом совмещённом процессе на последних стадиях протекает экстракция жидкой серой ценных компонентов из твёрдого остатка АОВ с формированием SSP в виде частиц флотационной крупности.

Принципиальным отличием предложенного нами процесса «АОВ-АМА» от проектной схемы «НТВ - (макро-)агрегация» является то, что в проектной схеме экстракция MeS осуществлялась каплями расплавленной S° , поверхность которых не была защищена СМБ из высокомолекулярного ПАВ. В этих условиях сульфиды беспрепятственно проникали к межфазной границе раздела «жидкая сера - вода», пересекали эту границу и иммерсионно смачивались серой, концентрируясь в объёме капель SSP.

Для осуществления микроагрегации требуется обеспечить три основных условия:

- реликтовые сульфиды и минералы МПГ, оставшиеся в пульпе после разложения основной массы P_0 , должны проникать из водной среды в дисперсную фазу расплавленной серы, беспрепятственно пересекая границу раздела фаз «жидкая сера - вода»;
- расплавленная сера должна активно и избирательно экстрагировать реликтовые сульфиды и минералы МПГ с образованием серосульфидных микроглобул;
- SSP должны быть представлены частицами флотационного класса ($-150+10$ мкм), т.е. образование шламов и грубодисперсных глобул должно быть исключено.

Сочетание комбинированного ПАВ с МСД открыло возможность осуществления процесса управляемой агрегации с регламентированным размером частиц SSP.

Предложенный способ совмещения процессов АОВ и АМА в одном автоклавном агрегате имеет следующие достоинства:

- обеспечивает стабильное протекание операции АОВ в режиме ВТВ для всего спектра перерабатываемых НПК (ПСШ), независимо от их минералогического состава;
- позволяет устойчиво вести процесс АМА в заданном диапазоне крупности частиц SSP;
- переработка окисленной пульпы не требует введения дополнительных операций и реализуется в действующей схеме АОТ с увеличением сквозного извлечения Ni из НПК в АСК ~ на 2-3 % абс., а Σ МПГ – на 8-10 % абс.; при этом одновременно повышается содержание Ni в АСК с 8-9 до 10-13 %;

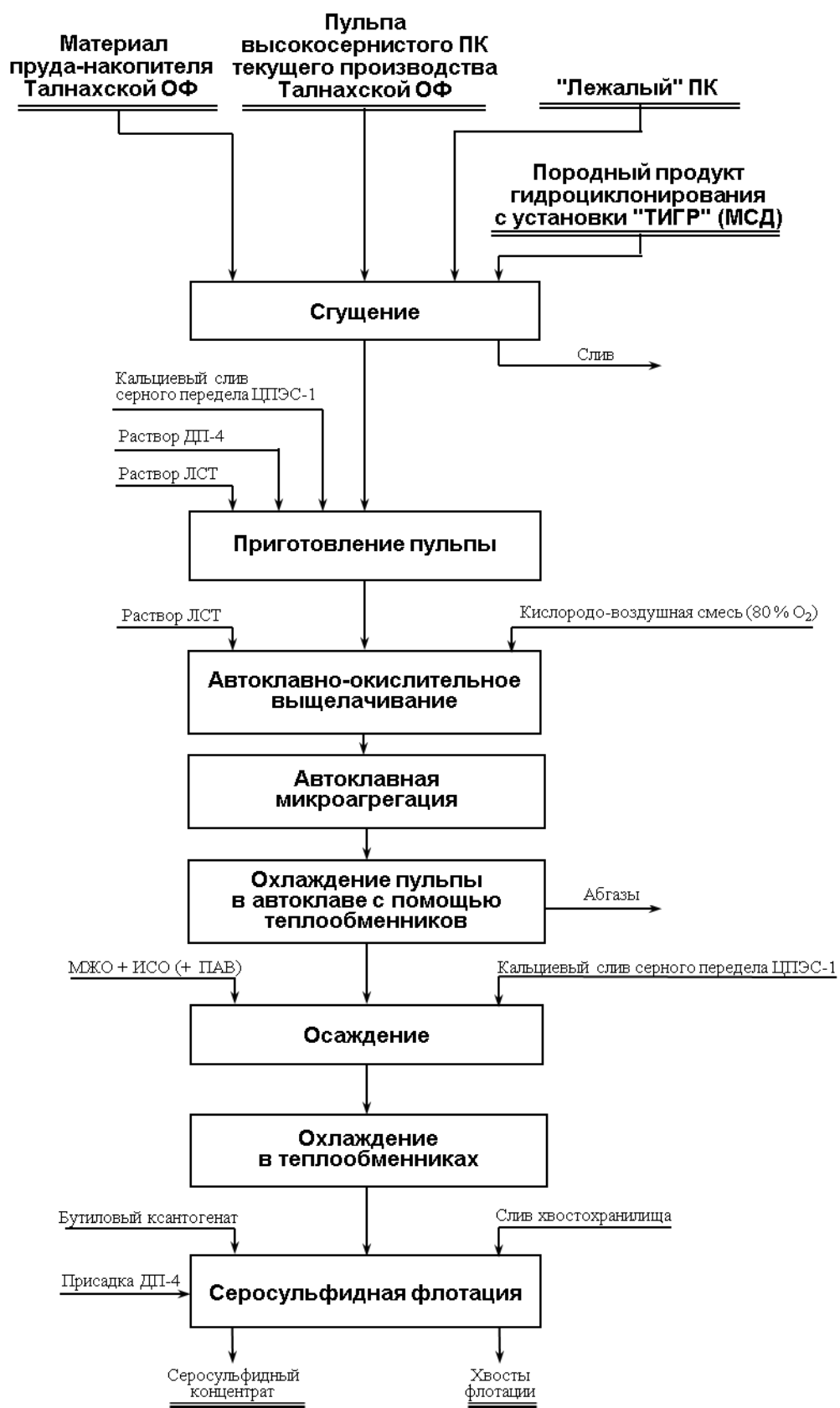


Рисунок 8 – Усовершенствованная технологическая схема головных переделов гидromеталлургического производства Надеждинского металлургического завода на основе совмещённого процесса «АОВ - автоклавная микроагрегация»

- обеспечивается возможность эффективной переработки по «короткой» схеме высокосернистых НПК с содержанием серы 34-36 % и меди $\geq 1,5$ %, выщелачивание которых без МСД осложнено лавинообразным образованием в автоклавах серосульфидного плава («козла»);

- способ промышленно реализуем без значительных инвестиционных затрат;

- исключает необходимость получения макрогранул ($d \geq 200$ мкм);

- не требует введения в схему АОТ дополнительных дорогостоящих операций: (макро-)агрегации, классификации, отмывки ССГ от гидроксидов Fe, транспортировки ССГ на СП АОТ и их дезинтеграции в отдельном цикле;

- создаётся потенциальная возможность вовлечения в переработку сложного по составу и структуре техногенного пирротинсодержащего сырья, в том числе «лежалых» продуктов, поверхность частиц которых покрыта продуктами кислородной коррозии сульфидов (материала пруда-накопителя ТОФ, продуктов гидроциклонирования хвостов обогащения, ЛПК и др.);

- использование растворов СП АОТ, содержащих кальциевые непердельные сернистые соединения, для подавления гранулообразования при АОВ позволяет наряду с достижением важного технологического эффекта значительно повысить экологическую безопасность АОТ НМЗ – исключить закачку сернистых стоков в подземные водоносные горизонты НПП.

Совмещённый процесс «АОВ-АМА» является энергосберегающим. В отличие от проектной схемы «НТВ - (макро-)агрегация», в которой нагрев окисленной пульпы со 108-110 °С (НТВ) до 140-150 °С (агрегация) осуществлялся за счёт внешнего источника теплоэнергии (пара), в варианте «АОВ-АМА» нагрев пульпы до необходимой температуры достигается за счёт тепла, выделяющегося в результате экзотермических реакций окисления пирротина.

Зная полный фазовый состав исходного НПК (ПСШ), можно точно подобрать диапазон МСД, а также соотношение ингредиентов и расход ПАВ при АОВ, обеспечивающие максимальное извлечение ЦМ и ДМ в АСК.

В качестве МСД для АОВ высокосернистых НПК в разное время нами предложены: оборотный слив СП АОТ, содержащий кальциевые непердельные сернистые соединения (окисляются при АОВ с образованием стабилизатора серных эмульсий) и породные металлосодержащие продукты ПООФ ЗФ (материал пруда-накопителя ТОФ, отвальные породные хвосты, слив гидроциклонов установки «ТИГР» др.). Указанные разработки, выполненные при нашем участии, внедрены и используются в технологии ГМП НМЗ с большим экономическим эффектом.

Для стабилизации процесса «АОВ-АМА» могут быть также применены технологические приёмы, что и в случае (макро-)агрегации, в том числе:

- добавка в процесс АОВ технической серы или серосодержащего промпродукта АОТ;

- регламентированный режим перемешивания окисленной пульпы в автоклавах.

В период 1992-2015 гг. разработанная технология прошла поэтапно полномасштабные промышленные испытания и поэтапно реализована в АОТ НМЗ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные научные и практические результаты работы заключаются в следующем:

1. Ключевым фактором, определяющим целевое извлечение ценных компонентов в «короткой» схеме АОТ, является поведение жидкой серы при АОВ, в том числе:

- интенсивность смачивания серой поверхности частиц P_0 на начальной стадии АОВ;

- способность жидкой S^0 окклюзировать реликтовые минералы ЦМ и ДМ с образованием насыщенной SSP на завершающей стадии АОВ;

- формирование SSP в виде частиц флотационных классов крупности (-150+10 мкм).

2. ЛСТ, судя по корреляционным зависимостям, оказывают определяющее влияние на все ключевые показатели переработки НПК, включая показатели ССФ, дезинтеграции ССК и АВС. При повышенном расходе ЛСТ отмечено значительное их негативное воздействие на многие показатели АОТ НМЗ, в том числе и на уровень потерь ЦМ и ДМ. Продукты разложения ЛСТ в процессе АОВ играют роль не только эмульгатора серы, но и стабилизатора серных дисперсий.

3. При АОВ высокосернистого НПК имеет место отчётливо выраженный синергетический эффект совместного положительного воздействия ЛСТ и МСД на подавление процесса агрегации SSP.

4. Впервые сформулированы критерии выбора ПАВ, предложено принципиально новое направление повышения эффективности реагентного режима АОВ ПСШ – использование комбинированного ПАВ. При этом один (или более) ингредиентов ПАВ должен способствовать

усилению смачивания серой реликтовых минералов ЦМ и ДМ.

5. Предложены две группы реагентов в качестве ингредиента-деэмульгатора серы для комбинированного ПАВ: а) высококипящие продукты нефтеперегонки (моторные и котельные топлива, мазуты, гудроны и др.), содержащие нефтяные АС с $C > 25$; б) НСС (МСК, НСФ), в том числе, в виде присадок к базовым смазывающим маслам или в составе содержащих их товарных нефтепродуктов. В процессе разработки эффективного реагентного режима АОВ установлено, что:

- закономерности избирательного смачивания сульфидной поверхности жидкой серой в системе « $MeS-S^{\circ}-H_2O$ » в условиях ВТВ, количественно описываются уравнениями Дюпре-Юнга;
- расход и соотношения ингредиентов комбинированного ПАВ влияют на характер распределения S° по классам крупности и уровень потерь ценных компонентов при последующей ССФ окисленной пульпы.

6. Предложен новый подход (направление) к переработке высокосернистых НПК и «лежалого» техногенного сырья, на основе совмещения процессов АОВ и автоклавной микроагрегации (процесс «АОВ-АМА») в одном автоклавном агрегате, основанный на связанном регулировании расходов комбинированного ПАВ и МСД, что обеспечило:

- стабильное протекание операции АОВ в режиме ВТВ для всего спектра перерабатываемых НПК (ПСШ);
- переработку окисленной пульпы без дополнительных операций в действующей («короткой») схеме АОТ с увеличением сквозного извлечения Ni в АСК ~ на 2-3 % абс., а Σ МПП – на 8-10 % абс.;
- возможность переработки по «короткой» схеме богатых высокосернистых НПК с содержанием серы 34-36 % и меди $\geq 1,5$ %; увеличение содержания Ni в АСК с 8-9 до 10-13 %.

7. Усовершенствованная схема АОТ, внедренная на НМЗ, обеспечила возможность совместной переработки шихты высокосернистого НПК и ЛПК. Схема предполагает использование в АОВ сочетания ЛСТ и МСД (породные продукты обогащения Cu-Ni-руды). Достигнут экономический эффект от использования этой разработки – 20 млн. USD в год.

8. Усовершенствованный вариант АОТ НМЗ на основе совмещённого процесса «АОВ-АМА» в одном автоклавном агрегате с 15 октября 2015 г. внедрён и находится в стадии промышленного освоения. При существующем объёме переработки ПСШ в ГМП НМЗ (~ 1 млн. т/г) дополнительный ежегодный выпуск металлов в АСК за счёт снижения их потерь с хвостами АОТ составит: 300-400 т Ni; 100-120 т Cu; 12-15 т Co и 450-600 кг Σ МПП. Ожидаемый экономический эффект от использования комбинированного ПАВ при АОВ на НМЗ оценивается ~ в 15 млн. USD в год.

9. Важное экологическое значение работы определяется несколькими аспектами:

9.1. В переработку по «короткой» схеме АОТ НМЗ вовлечены ЛПК и отвальные продукты ТОФ (сливы гидроциклонирования породных хвостов и МПП ТОФ) и слив СП ГМП НМЗ. Эти продукты используют в качестве МСД для переработки высокосернистых НПК.

9.2. Совершенствование режима АОВ (использование сочетания ЛСТ+МСД) обеспечило переработку высокосернистых НПК. Это позволило внедрить на ТОФ СКС-схему обогащения руды, что обеспечило удаление из металлургического цикла 20-25 % S за счет вывода в отвал части малоникелистого пирротина.

9.3. Реализация в АОТ НМЗ процесса «АОВ-АМА» открыла перспективу для внедрения на ТОФ «экстра»-технологии, которая обеспечит максимальную экономически обоснованную глубину вывода P_0 в МПП, направляемый в отвал. В этом варианте основная масса серы будет выведена на ранней стадии переработки руды и не попадёт в металлургический цикл, где утилизация SO_2 из отходящих газов требует значительных затрат.

9.4. «Экстра»-технология также нацелена на получение РНСК (15-16 % Ni) за счёт глубокого вывода P_0 в высокосернистый НПК, что обеспечит дополнительное сокращение выбросов SO_2 в металлургическом цикле, повысит производительность головных плавильных агрегатов и значительно сократит эксплуатационные расходы. При этом в переработку в АОТ поступит богатый НПК, выщелачивание которого с использованием комбинированного ПАВ в сочетании с МСД обеспечит высокое извлечение ценных компонентов в АСК: Ni – 94-95 %; Σ МПП – не менее 90 %.

10. При соответствующей конъюнктуре мировых цен на рынках Ni и МПП, рентабельна переработка более бедного сырья МПП (0,8-0,9 % Ni; 2-2,5 г/т Σ МПП), выводимого в настоящее время в отвал в количестве до ~ 3 млн. т в год.

Перспективы дальнейшей разработки темы исследования

Дальнейшую работу по тематике диссертации возможно продолжить в следующих направлениях:

1. Целенаправленный поиск новых ПАВ с заданными технологическими свойствами для дальнейшего повышения целевого извлечения МПГ в «короткой» схеме АОТ НМЗ.
2. Изучить особенности воздействия режимов окисления пирротина при АОВ НПК в присутствии комбинированного ПАВ на распределение ЦМ и МПГ по классам крупности формирующейся SSP.
3. Разработка режима АОВ на основе использования комбинированного ПАВ (ЛСТ+ДП-4СМ) в сочетании с МСД и добавкой продукта, содержащего S^o (технической серы, ССК, СК и др.) с целью повышения извлечения МПГ в АСК при переработке малосернистых пирротиновых продуктов.
4. Разработка технологии «ангидридного» ВТВ на основе применения комбинированного ПАВ в сочетании с МСД с целью переработки по «короткой» схеме АОТ НМЗ богатых НПК ТОФ и концентратов Норильской ОФ с высоким содержанием МПГ при одновременной утилизации SO₂.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Основные результаты диссертации опубликованы в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК:

1. Нафталь М.Н. Применение модифицированного аполярного собирателя при серосульфидной флотации / И.И. Асанова, Ю.Ф. Марков, М.Н. Нафталь, М.И. Манцевич, А.С. Меджибовский // Цветные металлы. - 1998. - № 10-11. – С. 52-56 (0,3 п.л. / 0,1 п.л.).
2. Нафталь М.Н. Развитие автоклавной гидрометаллургии никель-пирротиновых концентратов / М.Н. Нафталь, Ю.Я. Сухобаевский, В.А. Полосухин, Ю.Ф. Марков, Р.Д. Шестакова // Цветные металлы. - 1999. - № 11. - С. 68-72 (0,3 п.л. / 0,25 п.л.).
3. Нафталь М.Н. Реконструкция никельрафинировочного производства / А.Н. Бурухин, Т.В. Галанцева, М.Н. Нафталь, А.В. Сущёв, Шестакова Р.Д. // Цветные металлы. - 2000. - № 6. – С.56-61 (0,4 п.л. / 0,3 п.л.).
4. Нафталь М.Н. Особенности технологии выщелачивания высокомедистого фاینштейна / М.Н. Нафталь, Р.Д. Шестакова, Т.В. Галанцева, А.Ф. Петров, А.Л. Кожанов // Цветные металлы. - 2000. - № 6. – С.44-49 (0,4 п.л. / 0,2 п.л.).
5. Нафталь М.Н. Платиносодержащие пирротиновые концентраты Норильска – новый взгляд на проблему комплексной переработки / М.Н. Нафталь, Р.Д. Шестакова // Цветные металлы. - 2001. - № 6. - С. 43-48 (0,38 п.л. / 0,3 п.л.).
6. Нафталь М.Н. Надеждинский металлургический завод – новые горизонты развития / М.Н. Нафталь, В.А. Полосухин, Р.Д. Шестакова, М.Б. Шур, Э.Х. Поппер // Цветные металлы. - 2001. - № 6. – С. 53-55 (0,2 п.л. / 0,15 п.л.).
7. Нафталь М.Н. Разработка эффективной технологии автоклавной переработки сульфидных концентратов с высоким содержанием пирротина / М.Н. Нафталь, Р.Д. Шестакова, А.Ф. Петров, И.И. Асанова, И.В. Дмитриев // Цветные металлы. - 2003. - № 8-9. - С. 38-41(0,25 п.л. / 0,2 п.л.).
8. Naftal' M.N. Effective Technology of Autoclave Processing of Sulfide Concentrates with High Pyrrhotite Content / M.N. Naftal', R.D. Shestakova, A.F. Petrov, I.I. Asanova, I.V. Dmitriev // Non-ferrous metals. - 2003. - N 3. - P.23-27 (0,3 п.л. / 0,25 п.л.).
9. Нафталь М.Н. Разработка эффективной технологии автоклавной переработки сульфидных концентратов с высоким содержанием пирротина / М.Н. Нафталь, Р.Д. Шестакова, А.Ф. Петров, И.И. Асанова, А.В. Выдыш // Химическая технология. - 2003. - № 12. - С. 29-33 (0,3 п.л. / 0,25 п.л.).
10. Нафталь М.Н. Долгосрочная стратегия ЗФ ГМК «Норильский никель» в области утилизации диоксида серы – важнейший шаг на пути к мировому лидерству / С.Ф. Ершов, Н.Г. Кайтмазов, М.Б. Шур, Нафталь М.Н., Козлов А.Н., Илюхин И.В., Цемехман Л.Ш. // Горный журнал. Специальный выпуск. Цветные металлы. - 2005. - № 10. - С. 73-77 (0,3 п.л. / 0,1 п.л.).
11. Нафталь М.Н. Автоклавная гидрометаллургия никель-пирротиновых концентратов – ключ к комплексному решению экологических и технологических проблем ЗФ ГМК «Норильский никель» / М.Н. Нафталь, М.Б. Шур, И.И. Асанова, И.Н. Храмцова, А.В. Выдыш // Горный журнал. Специальный выпуск. Цветные металлы. - 2005. - № 10. - С. 81-90 (0,6 п.л. / 0,3 п.л.).
12. Нафталь М.Н. Заполярный гигант «Норильского никеля»: основные направления и

перспективы производственно-технического развития / С.Ф. Ершов, Н.Г. Кайтмазов, М.Б. Шур, М.Н. Нафталь, Е.А. Рылёв, Л.Ш. Цемехман // Горный журнал. Специальный выпуск. Цветные металлы. - 2005. - № 10. - С. 17-21 (0,3 п.л. / 0,25 п.л.).

13. Нафталь М.Н. Основные направления совершенствования технологии обогащения сульфидных медно-никелевых руд ЗФ ГМК «Норильский никель» / И.Н. Храмова, П.М. Баскаев, М.Н. Нафталь, Н.Г. Кайтмазов // Цветные металлы. - 2005. - № 10. - С. 58-63 (0,4 п.л. / 0,1 п.л.).

14. Naftal' M.N. «Anhydride» Leaching of Nickel Pyrrhotite Concentrates – Prospective Variant of Autoclave Technology / M.N. Naftal', M.B. Shur, A.V. Vydys, E.M. Timoshenko // Non-ferrous metals. - 2007. - N 4. - P. 36-43 (0,5 п.л. / 0,4 п.л.).

15. Нафталь М.Н. Особенности и тенденции развития автоклавной гидрометаллургии тяжёлых цветных и драгоценных металлов на рубеже XXI столетия / М.Н. Нафталь, А.В. Выдыш, Э.М. Тимошенко, Е.А. Рылёв // Цветные металлы. - 2007. - № 7. - С. 53-60 (0,5 п.л. / 0,4 п.л.).

16. Нафталь М.Н. «Ангидридное» выщелачивание никель-пирротиновых концентратов – перспективный вариант автоклавной технологии / М.Н. Нафталь, М.Б. Шур, А.В. Выдыш, Э.М. Тимошенко // Цветные металлы. - 2007. - № 7. – С. 60-67 (0,5 п.л. / 0,4 п.л.).

17. Naftal' M.N. Development of Technology Concentration of Rich and Copper Ores With Production of High-Quality Copper and Nickel Concentrates / I.N. Khramtsova, V.V. Gogotina, P.M. Baskaev, M.N. Naftal' // Non-ferrous metals. - 2007. - N 4. - P.19-24 (0,4 п.л. / 0,1 п.л.).

18. Нафталь М.Н. Разработка технологии обогащения богатых и медистых руд с получением высококачественных медного и никелевого концентратов / И.Н. Храмова, В.В. Гоготина, П.М. Баскаев, М.Н. Нафталь, и др. // Цветные металлы. - 2007. - № 7. - С. 32-37 (0,4 п.л. / 0,1 п.л.).

19. Нафталь М.Н. Комплексный план повышения технического уровня и эффективности производства – ключевой элемент инновационного развития / Н.Г. Кайтмазов, М.Н. Нафталь, И.А. Матюшайтене, Т.И. Абрамова // Цветные металлы. - 2008. - № 3. - Приложение к журналу (Норильский горно-металлургический... Вехи истории, Люди, События, Факты.). - С. 1-45 (2,8 п.л. / 2,0 п.л.).

20. Нафталь М.Н. «Ангидридная» технология переработки никель-пирротинового концентрата / А.Ф. Петров, Т.П. Саверская, М.Н. Нафталь, Л.Г. Григорьева // Цветные металлы. - 2008. - № 7. - С. 87-93 (0,44 п.л. / 0,14 п.л.).

21. Нафталь М.Н. Воздействие лигносульфонатов на поведение элементной серы в технологии автоклавной гидрометаллургии никель-пирротиновых концентратов / М.Н. Нафталь, А.В. Выдыш, И.Ю. Сухобаевский // Цветные металлы. - 2009. - № 1. - С. 25-33 (0,56 п.л. / 0,45 п.л.).

22. Нафталь М.Н. Уточнение механизма влияния лигносульфонатов на формирование серосульфидной и серной фаз в операциях автоклавно-окислительного выщелачивания никель-пирротиновых концентратов / М.Н. Нафталь, А.Ф. Петров, Т.П. Саверская, С.М. Горбунов // Цветные металлы. - 2009. - № 8. - С. 53-62 (0,6 п.л. / 0,5 п.л.).

23. Naftal' M.N. «Anhydride» Technology for Processing of Nickel-Pyrrhotite Concentrate / A.F. Petrov, T.P. Saverskaya, M.N. Naftal', L.G. Grigorieva // Non-ferrous metals. - 2009. - № 1. - P.29-34 (0,4 п.л. / 0,12 п.л.).

24. Нафталь М.Н. Подбор эффективного ПАВ для автоклавно-окислительного выщелачивания никель-пирротиновых концентратов / М.Н. Нафталь, С.С. Набойченко // Цветные металлы. - 2010. - № 6. - С. 56-62 (0,44 п.л. / 0,22 п.л.).

25. Нафталь М.Н. Результаты промышленных испытаний комбинированного ПАВ при автоклавно-окислительном выщелачивании никель-пирротиновых концентратов / М.Н. Нафталь, А.Н. Бельский, Е.Г. Кудрин, А.Ф. Петров, Н.А. Лапшина // Цветные металлы. - 2010. - № 7. - С. 18-24 (0,44 п.л. / 0,35 п.л.).

26. Нафталь М.Н. Применение комбинированного поверхностно-активного вещества – перспективное направление совершенствования технологии автоклавно-окислительного выщелачивания никель-пирротиновых концентратов / М.Н. Нафталь // Цветные металлы. - 2011. - № 10. - С. 47-53 (0,44 п.л. / 0,44 п.л.).

27. Нафталь М.Н. Строение и состав серосульфидных фаз автоклавно-окислительного выщелачивания никель-пирротинового концентрата с применением комбинированных ПАВ / М.Н. Нафталь, Л.Н. Ерцева, С.С. Набойченко // Цветные металлы. - 2012. - № 2. - С. 40-46 (0,44 п.л. / 0,15 п.л.).

28. Нафталь М.Н. Повышение извлечения никеля и металлов платиновой группы в технологии

автоклавно-окислительного выщелачивания никель-пирротиновых концентратов / М.Н. Нафталь, С.С. Набойченко, Р.Ю. Шаркий, А.Ф. Петров, Н.А. Лапшина // Цветные металлы. - 2013. - № 9. - С. 100-113 (0,9 п.л. / 0,7 п.л.).

29. Нафталь М.Н. Исследование степени воздействия различных стабилизирующих факторов на эмульсии элементной серы при высокотемпературном выщелачивании никель-пирротиновых концентратов / М.Н. Нафталь, С.С. Набойченко, Е.В. Салимжанова, О.В. Большакова, Т.П. Саверская // Металлы. - 2015. - № 2. - С. 3-18 (1,0 п.л. / 0,8 п.л.).

Патенты на изобретения:

30. Нафталь М.Н., Марков Ю.Ф., Горячкин В.И. и др. Способ переработки сульфидных полиметаллических железосодержащих материалов // А.с. СССР № 1795657. - МКИ⁵ С 22 В 3/04 по заявке № 4863702/02 с приор. от 04.09.1990.

31. Марков Ю.Ф., Гавриленко А.Ф., Нафталь М.Н. и др. Способ контроля процесса окислительного выщелачивания никельсодержащих пирротиновых концентратов по степени разложения пирротина // А.с. СССР № 1594219. Оpubл. в БИ. - 1990. - № 35.

32. Нафталь М.Н., Гавриленко А.Ф., Марков Ю.Ф. Способ переработки сульфидных полиметаллических пирротинсодержащих материалов // Патент РФ № 2016102. - Оpubл. в БИ.-1994.- № 13.

33. Телешман И.И., Манцевич М.И., Нафталь М.Н. и др. Способ коллективной флотации сульфидов, содержащих благородные металлы, из полиметаллических железосодержащих материалов // Патент РФ № 2100095, МПК⁶ В 03 Д 1/02 с приор. от 27.06.1995.

34. Нафталь М.Н., Баскаев П.М., Сухобаевский Ю.Я. и др. Способ переработки сульфидных трудновскрываемых пирротинсодержащих материалов, пассивированных продуктами кислородной коррозии сульфидов // Патент РФ № 2235139. - Оpubл. в БИ. - 2004. - № 24.

35. Нафталь М.Н., Храмцова И.Н., Баскаев П.М. и др. Способ переработки сульфидных концентратов с высоким содержанием пирротина // Патент РФ № 2245377. - Оpubл. в БИ.- 2005.- № 3.

Общее количество публикаций по теме диссертации – 55, включая неуказанные в списке коллективные монографии (2), статьи в научных сборниках (1), тезисы международных научных конференций (7), 4 авторских свидетельства СССР и 5 служебных изобретений, принятых к сохранению в тайне в качестве «ноу-хау».