

На правах рукописи

ЦЫМБУЛОВ Леонид Борисович

**СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ СУЩЕСТВУЮЩИХ И РАЗРАБОТКА  
НОВЫХ ПИРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ  
ПЕРЕРАБОТКИ НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ**

Специальность: 05.16.02 – Metallургия черных, цветных  
и редких металлов

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
доктора технических наук

Санкт-Петербург  
2004

Работа выполнена в ОАО «Институт Гипроникель»

Официальные оппоненты:

доктор технических наук,  
профессор

В.П. Быстров

доктор технических наук,  
профессор

Л.М. Шалыгин

доктор технических наук,  
старший научный сотрудник

Б.П. Оницин

Ведущее предприятие:

Институт металлургии УрО РАН

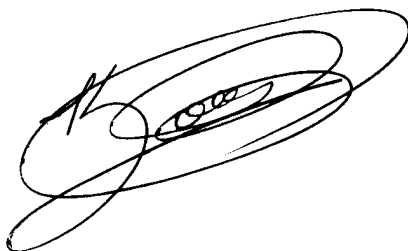
Защита состоится «\_24\_» \_\_\_июня\_\_\_ 2004 г в \_16\_ час \_00\_ мин  
на заседании диссертационного совета Д 212.229.14 при Государственном об-  
разовательном учреждении высшего профессионального образования «Санкт-  
Петербургский государственный политехнический университет» по адресу:  
195251, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 29, хим. корпус, ауд. 51.

Факс (для отзывов): (812) 535 01 00

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке ГОУ ВПО  
«СПбГПУ»

Автореферат разослан \_12 мая\_ 2004 г

Ученый секретарь  
доктор технических наук,  
профессор



Кондратьев С.Ю.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ\*

**Актуальность темы.** Развивающиеся в России рыночные отношения предъявляют новые требования к производству. В цветной металлургии и, в частности, в металлургии никеля, значительно более актуальными стали вопросы снижения себестоимости производства и его экологической безопасности.

Исходным сырьем для получения никеля служат сульфидные и окисленные руды. Для сульфидных руд и концентратов с высоким содержанием серы современным требованиям отвечают процессы автогенной плавки. Они позволяют экономить топливо и получать газы, из которых диоксид серы легко утилизируется в виде серной кислоты, элементарной серы или жидкого  $SO_2$ .

Для низкосернистых сульфидных руд, а также окисленного сырья (окисленные никелевые руды) и полупродуктов (шлаки конвертерных и автогенных процессов) далеко не все существующие технологии, особенно в России, отвечают экономическим и экологическим требованиям настоящего времени.

Требуется разработка новой технологии переработки окисленных никелевых руд (ОНР) для Уральских никелевых предприятий взамен существующей шахтной плавки, характеризующейся высоким расходом дорогостоящего кокса и значительными выбросами в атмосферу бедных по  $SO_2$  трудно утилизируемых газов. Для указанных предприятий зарекомендовавшие себя способы переработки ОНР либо в принципе непригодны из-за высокой концентрации в рудах  $MgO$  и  $SiO_2$ , как, например, процессы аммиачно-карбонатного и сернокислотного выщелачивания, либо потребуют значительных капитальных вложений. Так, переход на технологию электроплавки на ферроникель возможен только в результате строительства новых цехов.

Необходимо коренное совершенствование и технологии обеднения шлаков в электропечах с использованием твердых восстановителей и сульфидизаторов. Основные ее недостатки: невысокая производительность, достаточно значительные энергозатраты, низкая степень использования восстановителей и сульфидизаторов, получение бедных по  $SO_2$ , не утилизируемых газов.

Требуется разработка технологии и для низкосернистых сульфидных руд, характеризующихся повышенным содержанием  $MgO$  и  $SiO_2$  даже после их флотационного обогащения. Типичным представителем являются руды Вороне-

---

\* Автор выражает глубокую признательность академику РАЕН, д.т.н., проф. Л.Ш. Цемехману за творческое участие и содействие в выполнении работы.

жской группы месторождений, перспективные в плане расширения и повышения качества сырьевой базы Кольской горно-металлургической компании, перерабатывающей в настоящее время руды с содержанием Ni ~ 0,6%. Целесообразность использования для переработки низкосернистых руд процессов автогенной плавки не очевидна. Потребуется высокий расход топлива и, следовательно, возникнут трудности с утилизацией низкоконцентрированных по SO<sub>2</sub> газов. Разработка экологически безопасной технологии для переработки таких руд дополнительно осложняется резко повышенным содержанием в них мышьяка, что отличает их от всех известных месторождений сульфидных медно-никелевых руд.

Независимо от того, перерабатывается сульфидное или окисленное сырье, в большинстве существующих или разрабатываемых технологических схем промежуточным целевым продуктом являются сульфидно-металлические расплавы с высокой концентрацией железа (штейны), конечным товарным продуктом – маложелезистые сульфидно-металлические расплавы (файнштейны).

Однако ряд важнейших сведений о штейнах и файнштейнах до настоящего времени отсутствует. Нет научно обоснованного подхода к определению степени металлизации компонентов в сульфидно-металлических расплавах, крайне скудна информация о растворимости углерода в таких расплавах. Для файнштейнов отсутствуют данные об их неоднородности в расплавленном и твердом состоянии.

Особенно актуальны сведения о неоднородности файнштейнов. Поскольку проблема систематических расхождений между результатами опробования файнштейна в разных агрегатных состояниях является весьма распространенной и, прежде всего, на российских предприятиях, а системный подход к ее решению отсутствует, такие данные необходимы для совершенствования методов его опробования и могут быть полезны для совершенствования технологий его дальнейшей переработки.

**Цель работы.** Совершенствование существующих и разработка новых пирометаллургических технологий переработки никельсодержащего сырья и, в частности:

- разработка новой технологии переработки ОНР;
- совершенствование существующих и разработка новых способов обеднения шлаков конвертерных и автогенных процессов;

- разработка новой технологии переработки низкосернистых сульфидных руд с повышенным содержанием тугоплавких оксидов и мышьяка;
- совершенствование методов опробования и переработки фанштейнов.

**Методы исследований.** Термодинамический анализ, экспериментальные исследования разрабатываемых технологий в лабораторном, укрупненно-лабораторном и промышленном масштабах. Для исследований использовались: методы химического анализа продуктов, оптическая и растровая электронная микроскопия, рентгеноспектральный микроанализ, рентгенофазовый анализ, ядерная гамма-резонансная спектроскопия, масс-спектрометрия, статистические методы обработки результатов экспериментов.

### **Научная новизна**

1. Для процесса взаимодействия оксидно-силикатных расплавов с газовыми смесями, содержащими  $\text{SO}_2$  и  $\text{CH}_4$ , определена взаимосвязь активностей компонентов в шлаковых и сульфидных расплавах со степенью усвоения серы расплавом и составом газовой фазы. Установлены и обоснованы закономерности взаимодействия находящихся в оксидно-силикатных расплавах Fe, Ni, Cu и Co с указанными газовыми смесями.

2. На основании исследований закаленных шлаковых расплавов методами растровой электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа уточнена количественная взаимосвязь извлечений в металлический сплав или штейн никеля (кобальта) и железа.

3. Во всей области составов сульфидных расплавов систем Fe-FeS-Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>-Ni и Cu-Cu<sub>2</sub>S-Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>-Ni определена растворимость углерода. Установлены границы области расслоения в этих системах при их насыщении углеродом.

4. Установлена взаимосвязь между степенью металлизации в сульфидно-металлических расплавах Fe, Ni, Cu и Co и составом металлической фазы, кристаллизующейся из расплава при его охлаждении. Показано, что металлы по их приоритетности связи с серой в расплаве не могут быть расположены в строго определенный ряд, как это считалось ранее. Расположение металлов в этом ряду есть функция состава расплава.

5. Разработан приближенный метод определения отношений активностей металлов в сульфидно-металлических расплавах, заключающийся в возможности устанавливать это отношение по величинам активностей металлов в металлической фазе, кристаллизующейся из данного сульфидного расплава при охлаждении.

6. Установлено поведение компонентов никелевого штейна (Ni, Co, Fe и S) при его взаимодействии с оксидно-силикатными расплавами, обладающими высоким окислительным потенциалом. Показана взаимосвязь обогащения штейна с окислительным потенциалом шлака.

7. Определено распределение мышьяка в процессе окислительного обжига, восстановительной плавки и конвертирования штейнов при переработке нового вида никелевого сырья – руд Воронежской группы месторождений. Установлен механизм фазовых превращений основных мышьяксодержащих минералов (никелина и герсдорфита) в нейтральной и окислительной атмосферах.

8. Определены коэффициенты вариации содержания цветных, платиновых металлов, железа и серы для расплавов и твердых медно-никелевых файнштейнов и коэффициенты неравномерности вкрапления цветных и платиновых металлов для твердых файнштейнов. Установлена равномерность распределения компонентов в расплаве файнштейна по объему конвертерной ванны и изложницы вплоть до температуры, меньшей температуры ликвидуса, на  $100^{\circ}$ . Показано влияние обогащенного магнетитом пенного слоя на представительность пробы файнштейна, отбираемой в расплавленном состоянии, и влияние безвозвратно теряемой пыли и металлической фазы файнштейна на представительность пробы, отбираемой от твердого продукта.

### **Практическая значимость**

1. Разработана бескоксовая экологически безопасная технология плавки окисленных никелевых руд на штейн или ферроникель в двухзонном агрегате, состоящем из плавильной (по типу печи Ванюкова) и электротермической зон. В варианте плавки на штейн конструкция агрегата предусматривает реализацию противоточного движения шлака и штейна, что позволяет увеличить извлечение по сравнению с существующей шахтной плавкой: никеля - на 6-7% абс., кобальта – на 2-3%. Техничко-экономические расчеты перевода Уфалейского никелевого комбината на плавку в двухзонных агрегатах с получением штейна показали высокую эффективность новой технологии. Годовая прибыль составит 14,5 \$ млн., срок окупаемости капитальных вложений – 3,7 года.

2. Установлены технологические параметры процесса взаимодействия оксидно-силикатных расплавов с восстановительно-сульфидирующими газовыми смесями (концентрированные по  $SO_2$  газы автогенных, конвертерных или обжиговых процессов, подаваемые совместно с природным газом или др. углеводородами), позволяющие обеспечить степень усвоения серы, превышающую

98%, и высокий уровень извлечения в штейн цветных металлов. Полученные данные позволили предложить новые экологически безопасные технологии:

- плавки окисленных никелевых руд на штейн в двухзонном агрегате;
- обеднения шлаков конвертерных и автогенных процессов.

3. Для процесса плавки медного рудного никельсодержащего концентрата на белый матт в двухзонном агрегате установлены оптимальные технологические параметры обеднения шлака восстановительными газовыми смесями. Показано, что при необходимости достижения в процессе переработки медного или никелевого рудных концентратов высокого извлечения кобальта (~70%), невозможно одновременно получить конечный сульфидный продукт с низким содержанием железа (белый матт или фанштейн);

4. Предложен научно обоснованный алгоритм расчета степени металлизации компонентов в сульфидно-металлических расплавах и твердых сульфидных продуктах.

5. Разработана экологически безопасная технология переработки низкосернистых мышьяксодержащих руд с повышенным содержанием MgO и SiO<sub>2</sub>, предусматривающая перевод мышьяка в соединения, пригодные для захоронения.

6. Разработаны и внедрены мероприятия по оптимизации режима заливки конвертерных шлаков в рудно-термические печи на комбинате «Печенганикель», что привело к снижению потерь цветных металлов с отвальными шлаками: никеля – на 110 т/год, меди – на 65 т/год, кобальта – на 2 т/год. В стоимостном выражении среднегодовой экономический эффект составляет 0,94 \$ млн.

7. Разработаны и внедрены научно обоснованные методы опробования фанштейнов в расплавленном и твердом состояниях на предприятиях ОАО «ГМК «Норильский никель». Вскрыты и устранены причины систематических расхождений между содержаниями цветных и драгоценных металлов в пробах, отбираемых от расплавленных и твердых фанштейнов. Внедрение мероприятий по уменьшению влияния пенного слоя на представительность опробования расплава позволило снизить расхождения по магнетиту на 0,4% абс., приводившие к завышению при взаиморасчетах цветных и драгоценных металлов Норильским комбинатом. Это позволило комбинату Североникель, перерабатывающему фанштейн Норильского комбината, снизить возврат металлов по толлингу в размере, т/год: никеля – 200; меди – 130; кобальта – 6; драгоценных

металлов – 0,07, что в стоимостном выражении составляет в среднем 1,8 \$ млн./год.

### **На защиту выносятся**

- результаты термодинамического анализа взаимодействия оксидно-силикатных расплавов с восстановительными и восстановительно-сульфидирующими газовыми смесями;

- результаты исследований растворимости углерода в сульфидно-металлических расплавах и распределения в них серы между металлическими компонентами;

- результаты лабораторных, укрупненно-лабораторных и промышленных испытаний процессов взаимодействия шлаковых расплавов с восстановительными и восстановительно-сульфидирующими газовыми смесями;

- технология переработки окисленных никелевых руд на штейн в двух-зонном агрегате с использованием принципа противотока расплавов;

- результаты исследований поведения мышьяка при переработке низко-сернистых руд Воронежской группы месторождений и механизм фазовых превращений никелина и герсдорфита при высокотемпературном обжиге;

- результаты исследований по оптимизации режима заливки конвертерных шлаков в рудно-термические печи;

- научно обоснованные методы опробования файнштейнов в расплавленном и твердом состояниях и результаты выявления причин расхождений между составами файнштейнов, опробуемых в различных агрегатных состояниях, с указанием причин их устранения.

**Апробация работы.** Основные положения и результаты работы доложены и обсуждены на следующих симпозиумах и конференциях: Проблемы комплексного использования руд (Санкт-Петербург 1994, 1996); Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов (Екатеринбург 1998, 2001); Nickel-Cobalt (Канада, Торонто, 1997); Environment & Innovation in Mining and Mineral Technology (Сантьяго, Чили, 1998); Актуальные проблемы развития цветной металлургии и подготовки кадров (Екатеринбург, 2000); Металлургические технологии и экология (Санкт-Петербург 2000); Proc. of the Int. Conf. Metallurgy, Refractories and Environment (Кошице, Словакия, 2002); Proc. of the Yazawa International Symposium (Сан-Диего, США, 2003); Металлургия цветных и редких металлов (Красноярск, 2003); Copper 2003 – Cobre 2003 (Сантьяго, Чили, 2003).



Отдельные результаты работы докладывались также на заседаниях научно-технических советов ОАО «Институт Гипроникель», ОАО «Кольская Горно-металлургическая компания», ОАО «ГМК «Норильский никель».

**Публикации.** Основное содержание диссертации опубликовано в 49 печатных работах.

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, 8 глав, общих выводов, списка литературы из 348 наименований и 8 приложений. В работе содержится 387 страниц основного текста, в том числе 129 рисунков и 71 таблица.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

### **1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЙ ПЕРЕРАБОТКИ НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ И ПОЛУПРОДУКТОВ (АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ)**

Представлены действующие в настоящее время в мировой практике способы переработки окисленного и низкосернистого никельсодержащего сырья и способы обеднения шлаков конвертерных и автогенных процессов. Отмечены достоинства и недостатки существующих технологий.

Обоснована необходимость разработки новой бескоксовой технологии переработки ОНР в двухзонных агрегатах для Уральских никелевых предприятий. Показана перспективность применения для обеднения шлаков технологий, основанных на продувке расплава восстановительными и восстановительно-сульфидирующими газовыми смесями. Отмечено, что закономерности взаимодействия шлаковых расплавов с восстановительными газовыми смесями остаются недостаточно изученными. Еще в меньшей степени исследованы закономерности их взаимодействия с восстановительно-сульфидирующими газовыми смесями.

Показано, что в ряде случаев, когда в головном процессе получают относительно бедные штейны (например, рудно-термическая плавка), целесообразным решением проблемы устаревших технологий обеднения шлаков является ликвидация передела обеднения с переработкой всего объема конвертерных шлаков в рудно-термических печах. Обоснована необходимость оптимизации, в этом случае, режима заливки конвертерных шлаков.

Для низкосернистых руд Воронежской группы месторождений, характеризующихся высокой концентрацией MgO и SiO<sub>2</sub>, наиболее приемлемой явля-

ется технология, начальными стадиями которой являются окислительный обжиг рудного концентрата и восстановительная плавка огарка. Однако резко повышенное содержание в них мышьяка и крайняя ограниченность сведений о его поведении при пирометаллургической переработке сульфидного медно-никелевого сырья, не позволяет предложить готовую экологически безопасную схему их переработки без проведения исследований.

Разрабатываемые в настоящей работе технологии переработки низкосернистого, окисленного сырья и полупродуктов предполагают получение металлизированных или даже сильно металлизированных ( $S \sim 10-15\%$ ) штейнов, а конечным товарным продуктом большинства существующих и разрабатываемых пирометаллургических технологий являются файнштейны, которые также в той или иной степени металлизированы. Показана необходимость получения ряда важных сведений о штейнах и файнштейнах с целью совершенствования существующих и разработки новых технологических процессов.

Является важной технологической характеристикой степень металлизации как сульфидных расплавов, так и твердых продуктов. Однако для ее определения необходима разработка нового подхода. Отмечена важность получения сведений о растворимости углерода в сульфидно-металлических расплавах. Такие сведения в настоящее время крайне ограничены.

Обоснована необходимость получения данных о неоднородности файнштейнов в расплавленном и твердом состоянии. Файнштейн является предметом взаиморасчетов между его производителем и предприятием - потребителем. Независимо от способа дальнейшей переработки файнштейна, он опробуется дважды: в расплавленном состоянии у поставщика и твердом состоянии у потребителя. Причиной двойного контроля является, как правило, недоверие сторон, которое базируется на отсутствии научно обоснованных методов опробования, создание которых невозможно без проведения комплекса исследований по изучению неоднородности файнштейнов в расплавленном и твердом состояниях.

## **2. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ И ВОССТАНОВИТЕЛЬНО-СУЛЬФИДИРУЮЩИХ ПРОЦЕССОВ**

Большинство из рассматриваемых в настоящей работе технологических процессов предполагает их проведение при высоких температурах и в условиях активного перемешивания реагирующих фаз, что позволяет рассматривать за-

кономерности взаимодействия с позиций термодинамического равновесия. Термодинамика сложных систем Fe–Me–O–C–H, Fe–Me–Si–O–C–H и Fe–Me–Si–O–S–C–H (где: Me–Ni,Cu,Co) изучена на настоящий момент явно недостаточно, а анализ равновесия для условий восстановительно-сульфидирующей плавки и восстановительно-сульфидирующего обеднения шлаков не вышел за рамки рассмотрения процессов восстановления и сульфидирования в отдельности. Как правило, он ограничивается определением величин  $\Delta G^0$  отдельных реакций, что малоинформативно. Значительно более важной является информация о составе равновесной многокомпонентной смеси, образующейся в результате взаимодействия исходных компонентов. Применительно к кругу разрабатываемых технологических процессов такими компонентами являются: оксиды (силикаты) металлов, серосодержащие вещества ( $\text{FeS}_2$ ,  $\text{SO}_2$  и др.), восстановители ( $\text{C}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$  и др.).

Термодинамический анализ состава равновесной многокомпонентной смеси выполнен с использованием базы данных «ИВТАНТЕРМО» методом минимизации энергии Гиббса. Для реализации метода использовали возможности современной компьютерной техники.

Более подробно рассмотрено взаимодействие  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{NiO}$  и  $\text{CoO}$  со смесями  $\text{SO}_2$  и  $\text{CH}_4$ , ранее практически не изучавшееся. Условия расчета:  $T = 1573 - 1773 \text{ K}$ ;  $P_{\text{общ}} = 1 \text{ атм}$ .

Показано, что при указанном выше давлении, температуре 1673 К и активностях конденсированных веществ, равных 1:

- основными компонентами равновесной газовой фазы являются:  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{S}_2$ ,  $\text{COS}$  и  $\text{SH}$  (суммарное содержание 99,96 об. %);

- зависимости степени усвоения серы от соотношения  $\text{SO}_2/\text{CH}_4$  в исходной газовой смеси характеризуются максимумом, который составляет, %: для реакции с  $\text{FeO}$ –96,7;  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ –97,7;  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ –95,1;  $\text{NiO}$ –96,4;  $\text{CoO}$ –85,9;  $\text{Cu}_2\text{O}$ –98,5.

Изучено влияние добавок  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{CoO}$  и  $\text{Cu}_2\text{O}$  к расплаву  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  на состав равновесной газовой фазы и степень усвоения серы при его взаимодействии с газовыми смесями  $\text{SO}_2$  и  $\text{CH}_4$ . При добавках  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{NiO}$  и  $\text{CoO}$  степень усвоения серы снижается, однако это снижение может быть скомпенсировано сдвигом соотношения  $\text{SO}_2/\text{CH}_4$  в сторону увеличения доли  $\text{CH}_4$ .

Исследовано влияние активностей компонентов в шлаковой и сульфидно-металлической фазах на степень усвоения серы и состав равновесной газовой

фазы. Некоторые из результатов термодинамического анализа представлены на рис. 1.

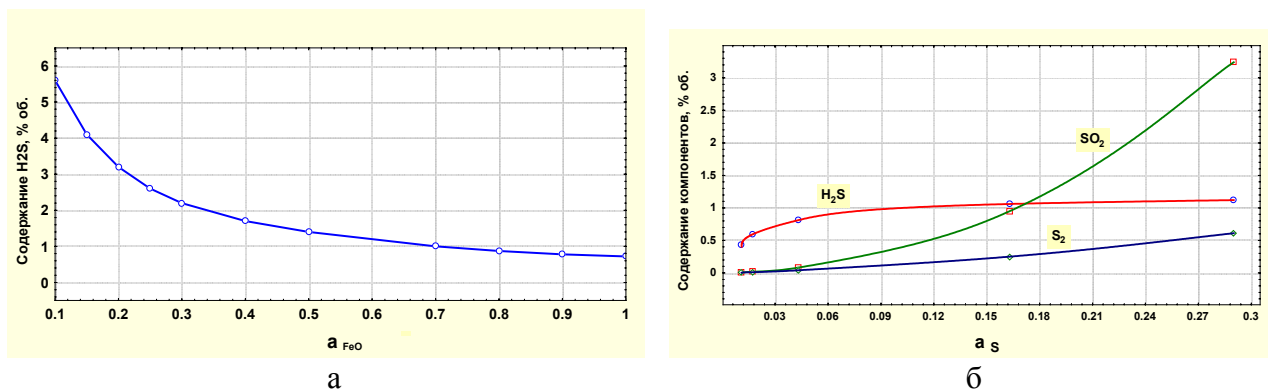


Рис. 1 Влияние активности FeO (а) в шлаковой и активности S (б) в сульфидно-металлической фазах на концентрацию в газовой фазе серосодержащих веществ.  $T = 1673 \text{ K}$ . Стандартное состояние: FeO – чистый FeO; S – сера в стехиометрическом FeS.

Согласно полученным зависимостям, активности компонентов в шлаке и штейне оказывают существенное влияние на концентрацию в газовой фазе серосодержащих веществ. На примере взаимодействия в системе Fe-Si-O-S-C-H, являющегося определяющим в промышленном процессе, показано, что вне зависимости от агрегатного состояния используемых восстановителей и сульфидизаторов степень усвоения серы снижается при снижении  $a_{\text{FeO}}$  в шлаковом и увеличении  $a_{\text{S}}$  в сульфидно-металлическом расплаве.

Взаимосвязь активностей компонентов и степени усвоения серы представлена на рис. 2. Диапазон изменения величин  $a_{\text{FeO}}$  и  $a_{\text{S}}$  соответствует диапазону изменений в реальных шлаковых и штейновых расплавах.

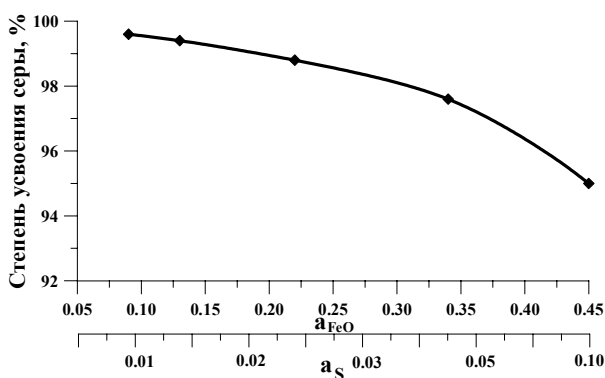


Рис. 2. Зависимость степени усвоения серы от  $a_{\text{FeO}}$  и  $a_{\text{S}}$  при взаимодействии в системе Fe-Si-O-S-C-H.

Полученные результаты свидетельствуют о принципиальной возможности достижения степени усвоения серы, близкой к 100%. Наиболее сильное влияние на степень усвоения серы оказывает состав штейна (величина  $a_{\text{S}}$ ). Состав шлака (величина  $a_{\text{FeO}}$ ) имеет подчиненное значение, так как даже при величинах  $a_{\text{FeO}}$ , меньших 0,15, степень усвоения серы будет превышать 98%, если  $a_{\text{S}} < 0,03$ , что характерно для металлизированных штейнов. Следовательно, ведение процесса восстановления-сульфидирования на металлизированный штейн гарантирует достижение высо-

кой степени усвоения серы расплавом и позволяет организовать его как экологически безопасный.

### **3. ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ СЕРЫ И УГЛЕРОДА В СУЛЬФИДНО-МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ**

Несмотря на целесообразность получения металлизированных штейнов и важность для решения прикладных металлургических задач (расчет материальных, тепловых балансов и пр.) такой их характеристики, как степень металлизации, имеющиеся литературные данные по распределению серы между металлическими компонентами в сульфидных расплавах противоречивы, а используемые расчетные методы имеют мало общего с действительным распределением серы. Практически отсутствуют данные о содержании углерода в сульфидно-металлических расплавах. В отличие от теории процессов производства чугуна и стали, где вопросы поведения примесей (C, O, N, S, H и др.), их активности, растворимости, взаимосвязи в расплавах изучены всесторонне, в пирометаллургии никеля и, в первую очередь, для сульфидных расплавов, такие данные получены, да и то в значительно меньшем объеме, только для кислорода. Вместе с тем, для металлизированных штейнов, получаемых в результате процессов восстановления-сульфидирования и, особенно, в случае использования хорошо зарекомендовавшей себя углеграфитовой футеровки, сведения о растворимости углерода представляются весьма важными.

#### **3.1. Исследование растворимости углерода в сульфидных расплавах**

Методом изотермической выдержки изучена растворимость углерода в расплавах Fe-Ni, Cu-Ni и Fe-S, а также в расплавах, являющихся основой никелевых штейнов и фاینштейнов: Fe-Ni-S и Cu-Ni-S.

Для систем Fe-Ni, Cu-Ni показана хорошая сходимостъ результатов с известными литературными данными. Растворимость углерода в расплавах Fe-Ni снижается с увеличением концентрации никеля с 5,1 (чистое Fe) до 2,2% масс. (чистый Ni). Растворимость углерода в расплавах Ni-Cu снижается с увеличением содержания меди, достигая в чистой меди концентрации, меньшей 0,01% масс. В системе Fe-S подтверждены границы области расслоения и уточнены составы равновесных фаз: металлическая, % масс.: C –  $4,25 \pm 0,26$ ; S –  $1,94 \pm 0,19$ ; сульфидная, % масс.: C –  $0,17 \pm 0,03$ ; S –  $28,7 \pm 0,7$ .

Во всем диапазоне составов систем Fe-FeS-Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>-Ni и Cu-Cu<sub>2</sub>S-Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>-Ni растворимость углерода установлена впервые. По полученным данным по-

строены диаграммы изорастворимости при 1673 К и определены границы области расслоения (рис. 3).

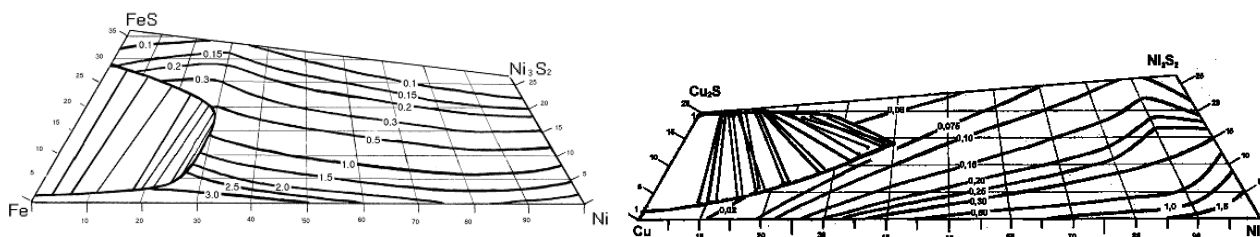


Рис. 3. Диаграмма изорастворимости углерода в системах Fe-FeS-Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>-Ni (а) и Cu-Cu<sub>2</sub>S-Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>-Ni (б). T = 1673 К.

Сложный характер изменения растворимости углерода в зависимости от состава расплава объяснен с позиций известных данных о строении металлических, сульфидных расплавов и электронного строения атомов.

Определена растворимость углерода в никелевых штейнах промышленного состава, получаемых в результате восстановительно-сульфидирующей плавки и содержащих 15-25% Ni и 19-20% S. Показано, что такие штейны при насыщении их углеродом расслаиваются на металлическую и сульфидную фазы. При этом растворимость углерода в последней составляет 0,3-0,5% масс. Определена растворимость углерода в промышленных фاینштейнах, основой которых является система Cu-Ni-S. При температурах плавки и розлива (1423 - 1473 К) она составляет 0,02-0,05% масс.

### **3.2. Новый подход к определению металлизации штейнов. Разработка методик определения степени металлизации компонентов в расплавах и твердых штейнах**

Обзор известных методов определения степени металлизации (расчетный, химического анализа, термомагнитный, магнитная сепарация, металлографический и др.) показал, что для твердых сульфидно-металлических продуктов они либо обладают значительной погрешностью либо малоинформативны, а для расплавов используется, по существу, только расчетный метод, основанный на последовательном «увязывании» серы в стехиометрические сульфиды.

На основании выполненных исследований для определения степени металлизации компонентов в твердых сульфидно-металлических продуктах (штейнах, фاینштейнах), полученных в неконтролируемых условиях охлаждения, рекомендовано использовать сочетание методов растровой электронной микроскопии (РЭМ) и рентгеноспектрального микроанализа (РСМА). Опреде-

ленные с их помощью массовая доля металлической фазы (фаз) и ее состав используются для расчета степени металлизации  $i$ -того компонента по формуле:

$$\xi_i = \frac{\sum_{j=1}^p C_{ij}^{\text{мет.ф.}} \cdot C_j^{\text{мет.ф.}}}{C_i^{\text{шт.}}} \cdot 100\% \quad (1)$$

где:  $C_{ij}^{\text{мет. ф.}}$  – массовая доля компонента  $i$  в металлической фазе  $j$ ;  $C_j^{\text{мет.ф.}}$  – массовая доля металлической фазы  $j$  в штейне;  $C_i^{\text{шт.}}$  – общая массовая доля компонента  $i$  в штейне.

Методика была опробована нами на металлизированных штейнах в широком диапазоне изменения составов, % масс.: Ni – 10-50; Cu–6-36; Co–0,7-2,0; Fe–2-76; S – 3-26. Установлено, что степени металлизации Fe, Ni, Cu и Co, определенные предлагаемым способом, существенно отличаются от определяемых традиционным расчетным методом (рис. 4). Как видно из рисунка, степень

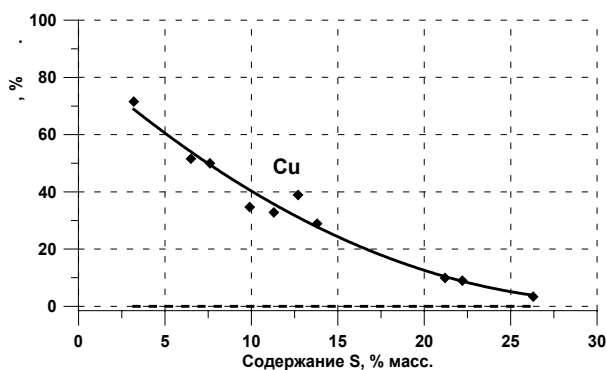


Рис.4. Зависимость степени металлизации Cu в штейне от содержания в нем серы. Пунктирная линия – расчетный метод. Сплошная линия – предлагаемым способом.

металлизации меди, определенная расчетным путем, во всем диапазоне изменения концентрации серы в штейне оказывается равной нулю (пунктирная линия), а на самом деле достигает при низком содержании серы ~ 70%. Существенны отличия также для Ni, Co и Fe.

Вполне очевидно, что уравнение (1) не может быть использовано для определения степени металлизации компонента в расплаве. Для разработки нового подхода к решению этой задачи были

дополнительно проведены теоретические и экспериментальные исследования.

На основании известных диаграмм состояния сульфидных систем и сведений о строении сульфидных расплавов показано, что для большинства промышленных составов первой кристаллизующейся фазой является металлическая, а расплав, при температурах, на 100-200<sup>0</sup> превышающих температуру ликвидуса, имеет строение, напоминающее эвтектическое (см. рис. 8).

Серией экспериментальных исследований, выполненных с расплавами никелевых штейнов разного состава в широком диапазоне скоростей охлаждения, были установлены следующие закономерности их кристаллизации, проиллюстрированные графически (рис. 5 и 6):

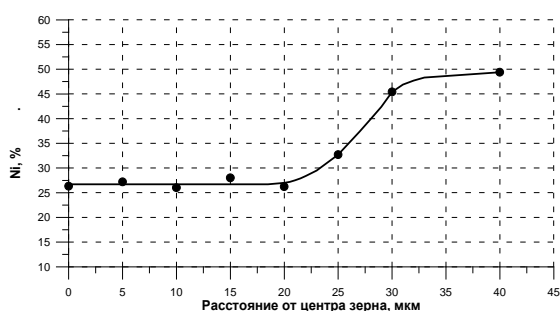


Рис. 5. Изменение содержания никеля по сечению зерна металлической фазы.

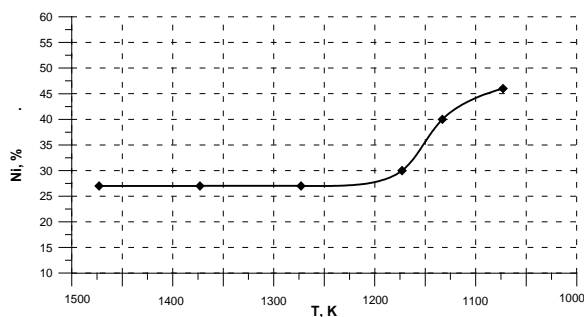


Рис. 6. Зависимость изменения содержания никеля в равновесной металлической фазе от температуры (определено по диаграммам состояния при соответствующих температурах).

Состав штейна, % масс.: Ni – 21; Fe – 62; S -15.

- состав центров зерен металла, кристаллизующегося из сульфидного расплава, идентичен составу равновесной металлической фазы, определенному из диаграммы состояния при температурах ниже температуры ликвидуса на 100-200<sup>0</sup> (сравнить рис. 5 и 6);

- в диапазоне температур от температуры ликвидуса сульфидного расплава и ниже на 100-200<sup>0</sup> состав равновесной металлической фазы остается постоянным, что позволяет предположить равенство отношений концентраций металлов в этой металлической фазе и металлизированных микрогруппировках в гомогенном расплаве несколько выше линии ликвидуса (рис. 6).

Таким образом, соотношение металлов в металлизированных микрогруппировках и, следовательно, степень металлизации компонентов в расплаве, может быть определена по диаграммам состояния для температур, близких к температуре ликвидуса для данного состава расплава или методом РСМА путем установления состава центров зерен металлической фазы, кристаллизующейся из сульфидного расплава при его охлаждении.

На основании установленных закономерностей разработан алгоритм определения степени металлизации компонентов в сульфидно-металлических расплавах. Показано, что степени металлизации компонентов, определенные предлагаемым способом, существенно отличаются от расчетных (рис. 7).

Полученные данные позволяют сделать еще один важный, для дальнейшего развития представлений о строении сульфидных расплавов, вывод: степени металлизации компонентов (или прочность связи в расплавах металлов с серой) не могут быть расположены в строго определенный ряд, как это делалось ранее, так как это зависит от состава расплава. Как видно из рис. 7, в расплавах



бедных штейнов, т.е. с низкой концентрацией никеля, он более «металлизирован», чем железо, а в богатых штейнах и никелевых файнштейнах более «металлизировано» железо. Выявленные закономерности, позволяющие определять соотношение металлов в металлизированных микрогруппировках в расплаве на основании доступных сведений о составе твердой металлической фазы, послужили предпосылками для разработки метода определения отношения активностей металлов в сульфидных расплавах.

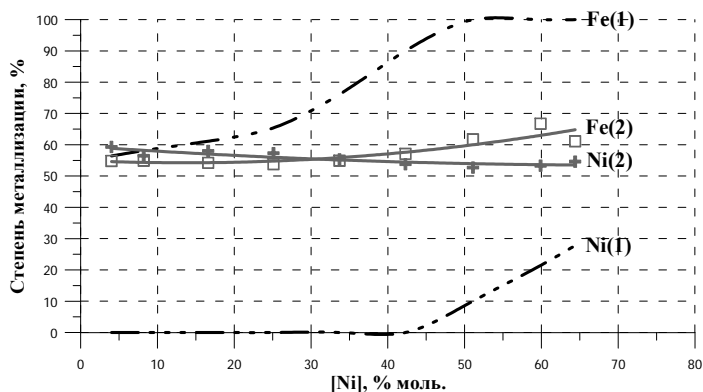


Рис. 7. Степени металлизации железа и никеля в расплавах Fe-Ni-S (содержание S – 31% моль.), определенные: 1 – расчетным способом; 2 – предлагаемым методом, исходя из предположения существования ассоциатов NiS и FeS.

Обоснование метода рассмотрим на примере системы Fe-Ni-S и, в частности, одного из разрезов этой диаграммы (рис. 8).

Первой кристаллизующей фазой в этой системе в пределах содержаний серы, характерных для промышленных штейнов, является ферроникель с пренебрежимо малым содержанием серы. Тогда в точке ликвидуса для какого-нибудь состава (см. т. X' на рис. 8) и при выборе одинакового стандартного состояния выполняются равенства:

$$a_{Fe}^{м.ф.}(X''') = a_{Fe}^{сульф.ф.}(X')$$

$$a_{Ni}^{м.ф.}(X''') = a_{Ni}^{сульф.ф.}(X')$$

При движении от точки X' к точке X'', расположенной выше линии ликвидуса, активности железа и никеля будут снижаться, однако это снижение происходит таким образом, что выполняется равенство:

$$a_{Fe}^{м.ф.}/a_{Ni}^{м.ф.}(X''') = a_{Fe}^{сульф.ф.}/a_{Ni}^{сульф.ф.}(X'')$$

Для обоснования выполнения равенства (4) были рассчитаны по уравнению Гильдербранда активности Fe и Ni в системах

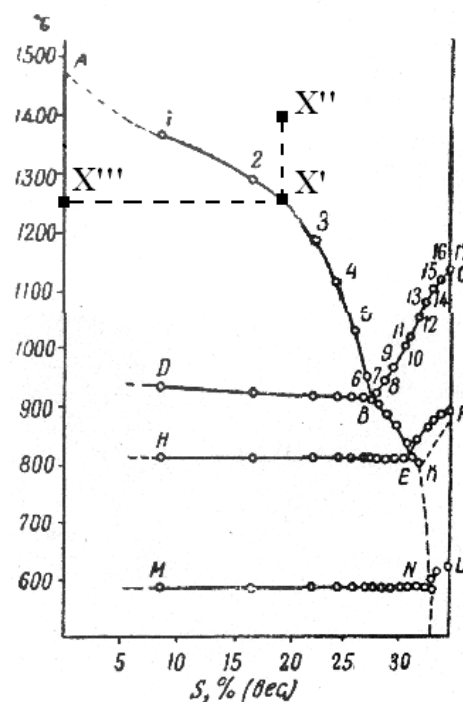


Рис. 8. Разрез диаграммы состояния Fe-Ni-S, проходящий через сплав с соотношением Fe:Ni=80:20 и вершину, соответствующую чистой сере.

Fe-FeS и Ni-NiS в диапазоне температур от  $X'$  до  $X''$ . Показано, что с увеличением температуры активности снижаются симбатно, а отношение  $a_{Fe}/a_{Ni}$  остается постоянным (в пределах двух знаков после запятой).

Проверку предлагаемого метода осуществляли на системе Fe-Ni-S. По диаграмме состояния этой системы при температуре, несколько меньшей температуры ликвидуса, определили отношение концентраций Fe:Ni в металлической фазе и воспользовавшись литературными данными по активностям железа и никеля в системе Fe-Ni определили их отношение, которое, по нашему утверждению, будет равно отношению  $a_{Fe}/a_{Ni}$  в штейне в целом, т.е.:

$$(a_{Fe}/a_{Ni})_{\text{тв. мет. фаза, кристаллизующаяся из сульфидного расплава}} = (a_{Fe}/a_{Ni})_{\text{сульф. расплав}} \quad (5)$$

Полученные по предлагаемому методу отношения активностей в сульфидных расплавах сравнивали с аналогичными отношениями, рассчитанными из активностей компонентов, определенных экспериментально. Результаты сравнения представлены на рис. 10 и свидетельствуют о практически идеальной сходимости.

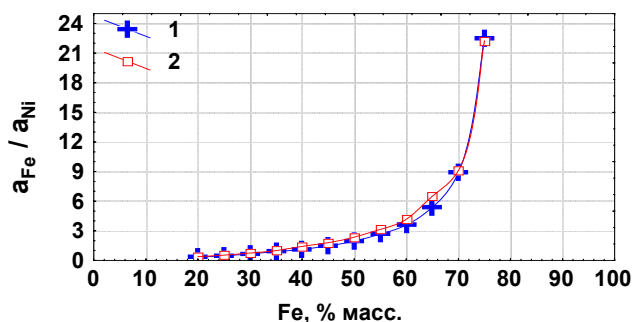


Рис. 10. Зависимости отношений активностей железа и никеля от содержания железа в штейне при содержании серы 20% масс. 1 – экспериментальные литературные данные; 2 – предлагаемым методом.

Столь же высокая сходимость достигнута и для системы Fe-Ni-Co-S. Однако в этом случае состав металлической фазы определяли не по диаграмме состояния (из-за ее отсутствия), а методом РСМА.

Метод определения отношений активностей может быть распространен на все составы сульфидных расплавов, содержащих Fe, Ni, Co и Cu, в которых первой кристаллизующейся фазой является металличе-

ская. К недостаткам разработанного метода следует отнести то, что он является приближенным, так как строго термодинамически равенство (4) и, следовательно, равенство (5), не выполняется из-за несколько отличающегося характера взаимодействия этих металлов с серой. Однако, если учесть значительную погрешность экспериментального определения активностей компонентов в сульфидных расплавах, предложенный нами метод может дать не менее точные результаты.

## 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ОКСИДНО-СИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВОВ С ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫМИ И ВОССТАНОВИТЕЛЬНО- СУЛЬФИДИРУЮЩИМИ ГАЗОВЫМИ СМЕСЯМИ

### 4.1. Исследование процесса взаимодействия шлаковых расплавов с восстановительными газовыми смесями\*

Исследования выполнены с целью установления некоторых недостаточно изученных закономерностей обеднения шлаков восстановительными газовыми смесями (продуктами сжигания природного газа при дефиците кислорода) и подбора оптимальных технологических параметров процесса применительно ко второй зоне печи Ванюкова. Внедрение технологии переработки медного рудного никельсодержащего концентрата в двухзонной печи Ванюкова с получением белого матта и бедных по содержанию цветных металлов шлаков является перспективным направлением для Медного завода Норильского комбината. Исследования проведены на установках различного масштаба в следующей последовательности: лабораторные эксперименты; укрупненно-лабораторные испытания на печи Ванюкова площадью пода  $1,2 \text{ м}^2$ ; опытно-промышленные испытания на печи Ванюкова Надеждинского металлургического завода площадью пода  $6,0 \text{ м}^2$ . Обеднение шлаковых расплавов проводили с использованием и без использования извлекающей фазы (белого матта). Состав исходного обедняемого шлака, % масс.: Cu-3,9; Ni-1,5; Co-0,17; Fe-44,3; S-0,49;  $\text{SiO}_2$ -33,1; CaO-0,2. Состав белого матта, % масс.: Cu-73,7; Ni-4,7; Co-0,02; Fe-0,4; S-19,6.

С целью получения надежных данных и понимания закономерностей процесса, исходные и обедненные шлаковые расплавы закаливали и исследовали методами РЭМ и РСМА, разделяя потери на растворимые, механические и потери с содержащейся в шлаке шпинелью (магнетитом).

На основании сведений о концентрациях растворенных в шлаке металлов установлена взаимосвязь между извлечением железа и извлечениями никеля и кобальта (рис. 11).

Определено, что на ход этих зависимостей в условиях равновесия весьма существенное влияние оказывает количество извлекающей фазы и отношение в ней активностей металлов –  $a_{[\text{Fe}]} / a_{[\text{Ni}]}$  или  $a_{[\text{Fe}]} / a_{[\text{Co}]}$ . Сравнение между собой кри-

---

\* Исследования выполнены совместно с к.т.н. М.В. Князевым

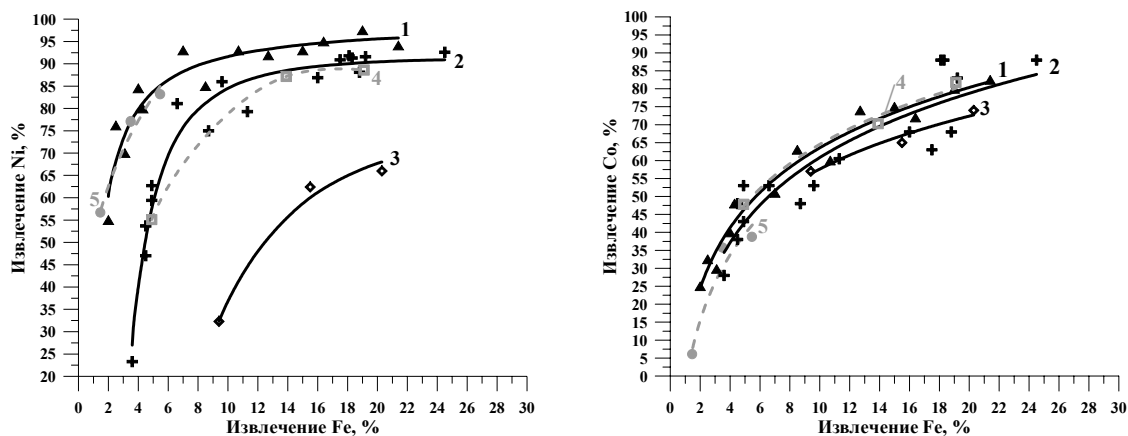


Рис. 11. Зависимости извлечений в штейн никеля и кобальта от извлечения в штейн железа. 1 – лабораторные опыты без извлекающей фазы; 2 – лабораторные опыты с извлекающей фазой (соотношение шлак: белый матт – 2:1); 3 – лабораторные опыты с извлекающей фазой (соотношение шлак: белый матт – 1:3); 4 – укрупненно-лабораторные испытания (соотношение шлак: белый матт – 2:1); 5 – опытно-промышленные испытания.

вых 1-5, представленных на рис. 11, позволяет сделать следующий важный вывод: более эффективным является обеднение с получением сплава, так как в этом случае для достижения одного и того же уровня извлечения цветного металла потребуются восстанавливать меньшее количество железа. Особенно наглядно это видно на зависимости для никеля, так как активность никеля в исходном белом матте значительно выше активности в нем железа (см. выше).

На основании совокупности выполненных исследований были сформулированы основные рекомендации к организации процесса обеднения во второй зоне печи Ванюкова.

Если не стремиться к достижению высокого извлечения кобальта (~ 70%), то приемлемый результат по обеднению меди и никеля (содержание растворенной меди ~ 0,6%, никеля - ~ 0,1%) может быть получен при  $\alpha = 0,6$  и расходе твердого восстановителя 2% от массы исходного шлака. Тогда требуемый результат будет получен при извлечении железа на уровне 4-5%, а концентрация железа в конечном суммарном штейне (белый матт окислительной зоны + малосернистый сплав зоны восстановления) не будет превышать 3-4%. Если потребуется обеспечить и высокое извлечение кобальта, то, согласно рис. 11, необходимо будет поднять извлечение железа до уровня 13-15%. При этом содержание железа в суммарном штейне возрастет до 10-11%.

Отсюда следует важный практический вывод: невозможно получить в двухзонном агрегате с общей штейновой ванной сульфидный расплав с низким содержанием железа и одновременно обеспечить высокое (70% и более) извлечение кобальта.

## 4.2. Исследование закономерностей взаимодействия оксидно-силикатных расплавов с газовыми смесями, содержащими диоксид серы и метан

Цель исследований – разработка технологии получения штейнов и отвальных шлаков и подбор параметров процесса, обеспечивающих достижение степени усвоения серы, близкой к 100%, при одновременном достижении высоких извлечений в штейн цветных металлов.

Для исследований использовали различные оксидно-силикатные расплавы: синтетические шлаки на основе фаялита, конвертерные шлаки, шлаки печей взвешенной плавки и Ванюкова, расплавы окисленных никелевых руд (всего 15 составов). Диапазон изменения основных компонентов, % масс.: Ni – 0-4,4; Cu – 0-10; Co – 0-3,8; Fe<sub>общ</sub> – 15-60; SiO<sub>2</sub> – 10-44; MgO – 0-12; S – 0-3; CaO – 0-13. Методика эксперимента сочетала следующие возможности: 1) продувку расплава смесями, содержащими SO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> при их различных соотношениях; 2) контроль состава (в том числе величин P<sub>O2</sub> и P<sub>S2</sub>) исходной газовой смеси и отходящей газовой фазы методом масс-спектрометрии; 3) автоматическая стабилизация температуры расплава по ходу продувки в пределах ± 5°; 4) достижение равновесия между шлаком, штейном и газовой фазой.

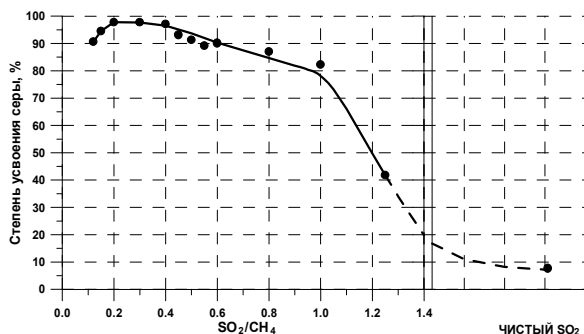


Рис. 12. Зависимость степени усвоения серы расплавом от соотношения SO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> в исходной газовой смеси. T = 1400°С.

Исследованиями установлено, что основой достижения высокой степени усвоения серы расплавом является правильный подбор соотношения SO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> в исходной газовой смеси (рис. 12). Показано, что в диапазоне SO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> от 0,2 до 0,4 степень усвоения серы близка к 100%. Сложный характер полученной зависимости объяснен с позиций термодинамики.

Изучение процесса в рамках формальной кинетики, т.е. в зависимости от продолжительности продувки, позволило установить следующее. По мере продувки расплава a<sub>FeO</sub> в шлаке снижается, a<sub>S</sub> в штейне - увеличивается. При этом состав газовой фазы меняется таким образом, что величина P<sub>O2</sub> снижается, величина P<sub>S2</sub> растет и снижается степень усвоения серы. Установлено, что существенное снижение степени усвоения серы расплавом наблюдается при снижении величины a<sub>FeO</sub> ниже 0,2 (станд. состояние – чистый FeO). При этом в газо-

вой фазе наблюдается достаточно резкий рост концентрации  $H_2S$ . Аналогичное влияние оказывает на степень усвоения серы рост величины  $a_s$  в штейне. При  $a_s < 0,03$  (станд. состояние – сера в стехиометрическом  $FeS$ ) наблюдается резкий рост концентрации  $SO_2$ . Полученные экспериментальные данные хорошо согласуются с результатами выполненных термодинамических исследований.

Изучено влияние температуры процесса на степень усвоения серы. Показано, что степень усвоения серы, близкая к 100%, достигается при температурах, превышающих  $1360^\circ C$ . При температурах ниже указанной, она резко снижается, что объясняется снижением полноты контакта расплава с газовой смесью и, как следствие этого, проскоком последней.

Изучено влияние концентрации  $SO_2$  в газовой смеси  $SO_2+O_2+N_2$  (т.е. без учета необходимого для процесса количества  $CH_4$ ) на степень усвоения серы. Показано, что соотношение  $SO_2/CH_4$  является эквивалентом соотношения  $SO_2+\Sigma O_2/CH_4$ . Установлено, что нижний предел по концентрации диоксида серы в смеси  $SO_2+O_2+N_2$  ограничен 15% об. и объясняется снижением величины  $P_{S_2}$  ниже определенного уровня, за которым начинается неизбежное, с позиций термодинамики, снижение степени усвоения серы расплавом.

Принципиальным является вопрос выбора аппаратного оформления и металлургического агрегата для реализации процесса. Поскольку суммарный процесс взаимодействия шлакового расплава с восстановительно-сульфидирующей газовой смесью является эндотермическим, а сама смесь будет содержать значительные количества азота (из-за разубоживания  $SO_2$  подсосами воздуха), для поддержания температуры расплава будет необходимо дополнительное количество тепла.

Для случая реализации процесса в агрегате типа печи Ванюкова (или во второй зоне этой печи) подогрев расплава осуществляется с помощью подачи через часть фурм смеси природного газа и обогащенного кислородом воздуха. При этом величина  $P_{O_2}$  исходной смеси будет увеличиваться, что приведет к снижению извлечения железа в штейн. Показано, что при соотношении смесей на сульфидирование и «обогрев», большем 5:1, извлечение железа в штейн становится ниже 15%, т.е. оказывается недостаточным для глубокого обеднения шлака по кобальту (см. рис. 11 б). Следовательно, данный процесс целесообразно осуществлять в агрегате с независимым источником энергии (электропечь, плазменный нагрев и т.п.).

Таким образом, установленные в результате исследований процесса взаимодействия окисдно-силикатных расплавов с восстановительно-сульфидирующими газовыми смесями оптимальные параметры (соотношение  $SO_2 + \Sigma O_2 / CH_4$ , температура, активности компонентов, концентрация  $SO_2$  в подаваемой смеси) позволили предложить экологические безопасные технологии обеднения шлаков и переработки ОНР.

## 5. РАЗРАБОТКА НОВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ПЕРЕРАБОТКИ ОКИСЛЕННЫХ НИКЕЛЕВЫХ РУД С ПРИМЕНЕНИЕМ БЕСКОКСОВОЙ ПЛАВКИ

Для Уральских никелевых предприятий, взамен шахтной плавки, предложена новая технология переработки ОНР на штейн с использованием твердых, а в перспективе - газообразных сульфидизаторов (содержащих  $SO_2$  оборотных газов). Технология базируется на бескоксовом процессе плавки в двухзонном агрегате оригинальной конструкции (рис. 13).

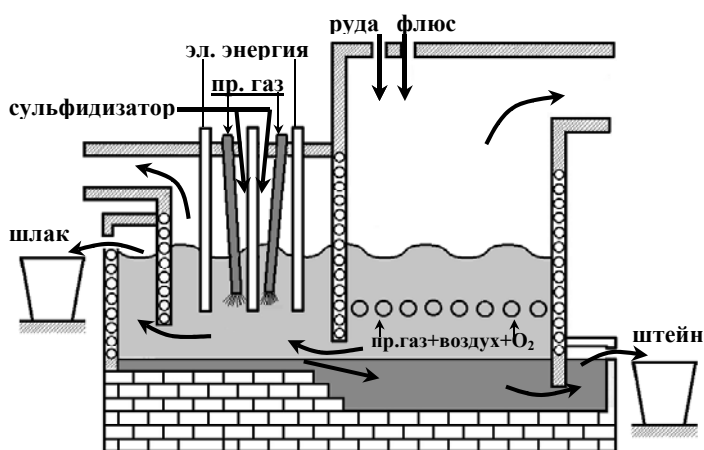


Рис. 13. Двухзонный агрегат для переработки ОНР.

Процесс основан на двух ранее разработанных технологиях: 1) плавки ОНР в печи с погруженным факелом (аналог печи Ванюкова); 2) обеднения шлаков в электропечах путем подачи в приэлектродную область жидких или газообразных восстановителей. Предлагаемая технология обладает следующими основными достоинствами: 1)

возможность размещения агрегатов на месте действующих шахтных печей; 2) отсутствие ограничений по содержанию в руде  $MgO$  и  $SiO_2$ ; 3) экологическая чистота в случае использования газообразного сульфидизатора.

Руда и флюсы загружаются в плавильную зону, снабженную боковыми фурмами. Сжигание топлива осуществляют с коэффициентом расхода кислорода  $\alpha=1,0-1,1$ . Расплав из плавильной зоны поступает в электротермическую зону, где ведется его восстановление с одновременным сульфидированием твердыми или газообразными сульфидизаторами. Цветные металлы и железо, осаж-

даясь, концентрируются в фазе-коллекторе, образуя металлизированный штейн, который перетекает за счет разницы в уровнях подины в плавильную зону, где, взаимодействуя с рудным расплавом, имеющим высокий окислительный потенциал, заметно обогащается.

Заложенный в конструкцию агрегата принцип противотока шлака и металлизированного штейна делает двухзонный агрегат не механическим сочетанием двух процессов, а оригинальным технологическим комплексом, позволяющим получать отвальные шлаки и одновременно достаточно обогащенный штейн.

Возможность обогащения никелевых штейнов (Ni – 7-15%; S – 15-30%) при их взаимодействии с расплавами окисленных никелевых руд, содержащих до 20% Fe<sup>3+</sup>, была показана первоначально лабораторными исследованиями этого процесса. Изучено поведение содержащихся в штейне Ni, Co, Fe и S при таком взаимодействии. С увеличением соотношения рудный расплав/штейн степень обогащения штейна увеличивается. При этом содержание в них никеля может достигать до 60% и даже более. Установлено, что при относительно умеренном обогащении металлизированного штейна (S-15%) по никелю (с 7-15 до 20-25% масс.), кобальт и сера штейна практически не окисляются.

Укрупненные испытания процесса переработки ОНР выполнены на опытном агрегате площадью пода 1,2 м<sup>2</sup> с рудами рядовой загрузки Уфалейского никелевого комбината, содержащими, % масс.: Ni – 0,7-0,9; Co – 0,07-0,08; Fe – 19-29; SiO<sub>2</sub> -34-48; MgO – 10-14. В качестве сульфидизатора использовали колчедан, содержащий, % масс.: Fe – 40; S – 42. Флюсом служил известняк (20% от массы руды).

Установлено, что для данного состава сырья оптимальная температура шлака составляет 1380-1400<sup>0</sup>С, штейна – 1300-1310<sup>0</sup>С. В результате испытаний достигнуты следующие показатели: 1) содержание в штейне плавильной зоны, %: Ni–18-20; Co–0,94-0,95; Fe–53-56; S–24-25; 2) содержание в шлаке электротермической зоны, %: Ni – 0,03-0,05; Co – 0,020-0,025; 3) извлечение в штейн, %: Ni – 94-95; Co – 63-65; 4) степень усвоения серы – 70%.

Более высокое, по сравнению с шахтной плавкой, извлечение цветных металлов (Ni – на 6-7% абс., Co – на 2-3%) становится возможным в результате того, что процесс окисления штейна в плавильной зоне и обеднения шлака в электротермической зоне протекают, до определенной степени, независимо друг от друга, т.е. между этими расплавами не успевает устанавливаться равно-



весе. В этом несомненное преимущество агрегата с противоточным движением расплавов.

При использовании в качестве сульфидизатора оборотных  $\text{SO}_2$ -содержащих газов ожидаемая степень усвоения серы составит 95-96% даже с учетом некоторого окисления серы штейна в плавильной зоне.

В качестве альтернативного варианта переработки ОНР на штейн рассмотрена возможность реализации процесса плавки в двухзонном агрегате на черновой ферроникель. Однако показано, что вариант плавки на ферроникель с противоточным движением шлака и металла с выпуском последнего из плавильной зоны трудно реализуем из-за окисления в плавильной зоне углерода и кремния ферроникеля, что существенно повышает температуру его плавления и требует проведения процесса при температурах 1500-1550<sup>0</sup>С.

В результате выполненных укрупненных испытаний для варианта плавки на штейн определены основные показатели переработки в двухзонном агрегате на 1 т руды (расход воздуха, кислорода, топлива, электроэнергии и т.д.).

Перспективность разработанной технологии подтверждена результатами технико-экономических расчетов, выполненных по варианту перевода Уфалейского никелевого комбината на плавку ОНР в двухзонных агрегатах взамен шахтных печей. Расчетами показано, что плавка на штейн (сульфидизатор – колчедан) в двухзонных агрегатах позволит комбинату работать с прибылью 14,5 млн. долл. США в год. Срок окупаемости капитальных вложений – 3,7 года.

## **6. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РЕЖИМА ЗАЛИВКИ КОНВЕРТЕРНОГО ШЛАКА НА ПОТЕРИ Ni, Cu и Co С ОТВАЛЬНЫМИ ШЛАКАМИ РУДНО-ТЕРМИЧЕСКИХ ПЕЧЕЙ**

Если головной процесс ведут с получением относительно бедных штейнов (рудно-термическая плавка, автогенная плавка, но с низким удельным расходом кислорода), целесообразно отказаться от передела обеднения, как самостоятельного, а все образующиеся конвертерные шлаки перерабатывать в головном процессе.

Однако, при получении относительно бедных штейнов, как это имеет место при рудно-термической плавке на Никелевом заводе Норильского комбината и «Печенганикеле» (сумма Ni+Cu+Co составляет 25-35%), выход конвертерных шлаков значителен и закрытию передела обеднения должен предшество-

вать этап исследований, направленных на поиск оптимального режима его заливки.

Исследования по влиянию режима заливки конвертерного шлака на потери с отвальными шлаками Ni, Cu и Co выполнены на рудно-термических печах (РТП) плавильного цеха комбината Печенганикель. Изучено влияние различных режимов заливки, т.е. одновременно заливаемых ковшей конвертерного шлака с последующим перерывом в заливке, пропорциональным количеству залитого шлака. Количество заливаемого конвертерного шлака варьировали в пределах от 1 до 5 ковшей (12-60 т или в пределах 1-7% от массы шлака в электропечи). Диапазон концентраций основных компонентов в конвертерном шлаке, % масс.: Ni – 1-5; Cu – 1-3,5; Co – 0,3-0,8; Fe<sub>общ</sub> - 43-53; SiO<sub>2</sub> – 15-21.

Методика эксперимента заключалась в фиксации начального состояния, в том числе и состава отвального шлака, и отборе его проб через каждые 5 минут, начиная с момента начала заливки 1-го ковша. Пробы анализировали химическими методами, а также исследовали методами РЭМ и РСМА.

Полученные первоначальные результаты отражали динамику изменения концентрации компонента в отвальном шлаке от времени (рис. 14).

Математическая обработка включала: удаление случайных результатов;

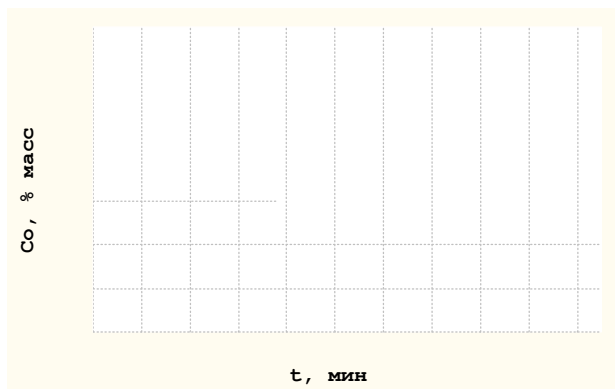


Рис. 14. Изменение концентрации Co в зависимости от времени, прошедшего с момента начала («0» точка) заливки конвертерного шлака. Цифры на графике - количество залитых ковшей.

приведение полученных значений концентраций к единым условиям сравнения; интегрирование зависимостей  $C_{Me} = f(t)$  в пределах соответствующих временных интервалов (для режима №1 пределы интегрирования от 0 до 40 минут, для режима №2 – от 0 до 80 минут и т.д.); пересчет концентраций в количества.

В результате обработки установлено, что потери кобальта возрастают прямопропорционально при переходе

от режима заливки «1» к режиму «5», потери никеля в пределах режимов «1»-«3» практически не меняются, а при переходе к режимам «4» и «5» - резко возрастают, потери меди при переходе от режима «1» к режиму «2» и «3» снижаются, а при переходе к режимам «4» и «5» также, как и для никеля, резко возрастают. Показано, что при одновременной заливке 4-х и более ковшей кон-

вертерного шлака резкий рост потерь цветных металлов связан с так называемым явлением «проскока».

Для выявления различающегося характера зависимостей потерь Ni, Cu и Co от количества одновременно заливаемого в РТП конвертерного шлака, получены аналогичные зависимости отдельно для растворимых и механических потерь цветных металлов (рис. 15).

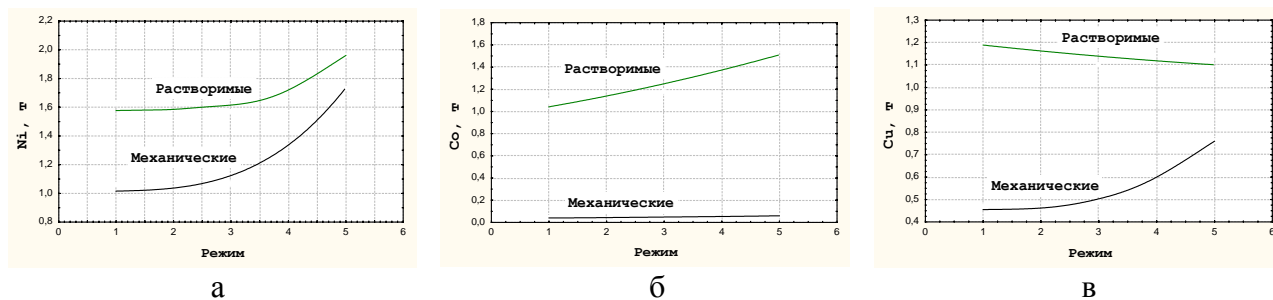


Рис. 15. Количество Ni (а), Co (б) и Cu (в), теряемых в виде растворимых и механических потерь с отвальным шлаком за сутки в зависимости от режима заливки конвертерного шлака.

Установлены существенные различия в поведении металлов. Так, если растворимые потери кобальта линейно растут с переходом от режима «1» к режиму «5» (рис. 15б), то меди – снижаются (рис. 15в), а никеля остаются практически неизменными в пределах 1-3 ковшей и возрастают при заливке 4-х и более ковшей (рис. 15а). Такой характер зависимостей объясняется тем, что при заливке в печь расплава с более высоким окислительным потенциалом так называемая «сульфидная растворимость» металлов (свойственная в большей степени меди, а затем никелю и кобальту) в шлаке снижается.

На основании совокупности полученных данных, с целью снижения потерь цветных металлов с отвальными шлаками, были рекомендованы следующие мероприятия:

1. Не заливать одновременно в одну печь более 3-х ковшей (более 5% от массы шлака в печи) конвертерного шлака. Если же заливка такого количества шлака по производственной обстановке неизбежна, то необходимо прекратить выпуск отвального шлака в течение одного часа с момента окончания заливки.

2. В связи с невозможностью реализации в производственных условиях режима «1», заливать одновременно по 2-3 ковша конвертерного шлака. При этом более высокие потери кобальта в режимах «2» и «3» по сравнению с режимом «1» отчасти компенсируются снижением потерь меди в этих режимах.

Мероприятия были внедрены в плавильном цехе комбината «Печенганикель». В результате потери цветных металлов со шлаками РТП снизились: ни-

келя – на 110 т/год, меди – на 65 т/год, кобальта – на 2 т/год. В стоимостном выражении среднегодовой экономический эффект составляет 0,94 \$ млн.

## **7. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ НИЗКОСЕРНИСТЫХ СУЛЬФИДНЫХ МЕДНО-НИКЕЛЕВЫХ РУД С ПОВЫШЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ ТУГОПЛАВКИХ ОКСИДОВ И МЫШЬЯКА**

Представителем таких руд являются руды Воронежской группы месторождений промышленного значения, характеризующиеся повышенным содержанием мышьяка, оксида магния, диоксида кремния и пониженным содержанием серы.

Для их переработки предложена технология, включающая следующие основные стадии: окислительный обжиг в печах кипящего слоя (КС) концентрата, образующегося при флотационном обогащении руды; плавку огарка совместно с твердым углеродистым восстановителем в электропечах на штейн; конвертирование штейна до фанштейна. Цель исследований – изучение поведения мышьяка на всех стадиях переработки и подбор технологических параметров таким образом, чтобы весь мышьяк был сконцентрирован в продуктах, из которых он относительно дешевыми способами мог быть переведен в соединения, пригодные для захоронения.

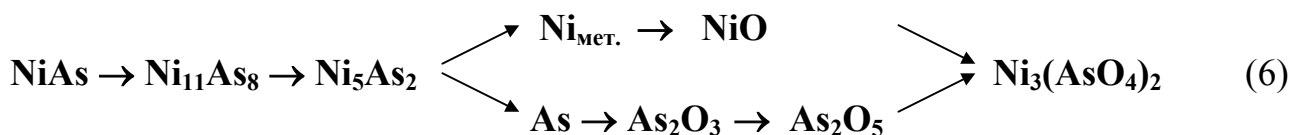
Исходным материалом для исследований служил рудный концентрат, полученный в результате флотационного обогащения руды. Содержание основных компонентов, % масс.: Ni – 7,0; Cu – 0,8; Co – 0,19; Fe<sub>общ</sub> – 14,7; S – 10,7; As – 0,125; SiO<sub>2</sub> – 36,3; MgO – 19,2; CaO – 2,8.

Изучено поведение серы и мышьяка при окислительном обжиге сульфидных концентратов. Установлено, что наиболее существенное влияние на степень удаления в газовую фазу серы и мышьяка оказывает температура обжига. В диапазоне температур от 650 до 1000<sup>0</sup>С степень десульфуризации возрастает от 65 до 99%, степень деарсенизации – с 15 до 60%. Определены энергии активации процессов десульфуризации и деарсенизации которые в данном температурном диапазоне составляют: E<sub>S</sub> – 18 кДж/моль; E<sub>As</sub> – 44 кДж/моль. Показано, что степень деарсенизации мало зависит от продолжительности обжига: удаление мышьяка в газовую фазу прекращается после 2-3 минут взаимодействия.

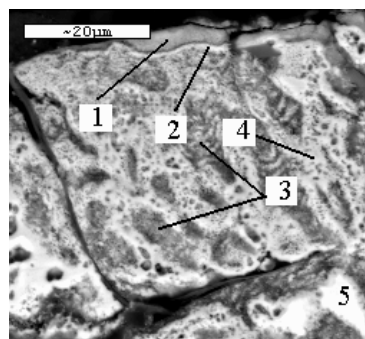
С целью выяснения такого поведения мышьяка изучена последовательность фазовых превращений основных мышьяксодержащих минералов, никелина и кобальтистого герсдорфита, в нейтральной и окислительной средах при

температурах 525-700<sup>0</sup>С. Исследования методами РЭМ и РСМА проведены на природных образцах.

Установлено, что в нейтральной среде никелин диссоциирует с последовательным образованием низших арсенидов: Ni<sub>11</sub>As<sub>8</sub> и Ni<sub>5</sub>As<sub>2</sub>. При окислительном обжиге установлена следующая последовательность превращений (типичная микроструктура продуктов превращения никелина при окислительном обжиге представлена на рис. 16 а):



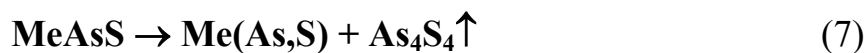
а



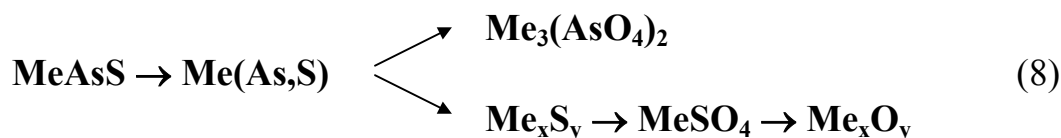
б

Рис. 16. Микроструктура продуктов окислительного обжига никелина (а) и герсдорфита (б). 1,2 – кислородсодержащие продукты (смесь Ni<sub>3</sub>(AsO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> и арсенидов); 3–Ni<sub>5</sub>As<sub>2</sub>;4– Ni<sub>11</sub>As<sub>8</sub>; 5 – Ni<sub>1-x</sub>As. 1-4 – кислородсодержащие продукты с соотношением Me:(As+S) соответственно равным:1;1,2;2,3;3,5 (смесь арсенатов, сульфатов и оксидов); 5–исходный герсдорфит.

При обжиге в нейтральной среде герсдорфит диссоциирует с образованием твердого раствора по реакции:



В окислительной атмосфере установлена следующая последовательность превращений (типичная микроструктура на рис.16б):



Показано, что при обжиге герсдорфита в нейтральной атмосфере мышьяк и сера удаляются в равной степени, а в окислительной – преимущественно удаляется мышьяк.

На основании совокупности выполненных исследований процесса обжига рудного концентрата для промышленной реализации рекомендован процесс при  $1000^{\circ}\text{C}$  с использованием воздуха и расходом известняка 20%. Расход мазута для восполнения дефицита тепла – 3,5% от массы концентрата.

Изучено поведение мышьяка при восстановительной плавке частично обожженного огарка совместно с конвертерным шлаком на металлизированный штейн. Найдены условия плавки огарка, при которых мышьяк в газовую фазу не возгоняется, а распределяется между штейном и шлаком в соотношении 80:20 (величина  $\log L_{\text{As}}=(\text{As})/[\text{As}]=-1,5$ ). Этими условиями являются: обжиг концентрата совместно с известняком (расход 20% от массы концентрата), плавка огарка совместно с конвертерным шлаком при расходе восстановителя 4%. Извлечения в штейн цветных металлов составляют при этом, %: Ni – 95; Co – 72.

Исследовано распределение мышьяка между газовой фазой, сульфидной массой и шлаком в процессе конвертирования штейнов воздухом в диапазоне концентраций железа в сульфидной массе от 30 до 3%. Показано, что при получении фاینштейна ( $\text{Fe} < 4\%$ ) в газовую фазу и пыль переходит 62% мышьяка, 35% концентрируется в фاینштейне, 3% - в шлаке. В указанном выше диапазоне изменения концентрации железа в сульфидной массе величина  $\log L_{\text{As}} = (\text{As})/[\text{As}]$  увеличивается с -1,45 до -1,15.

С использованием полученных сведений о поведении мышьяка при обжиге, восстановительной плавке и конвертировании в замкнутом цикле (с учетом оборота пыли и конвертерного шлака) установлено распределение мышьяка по всей технологической цепи от концентрата до фاینштейна (рис. 17).

Согласно полученным данным, в промывной кислоте концентрируется ~ 60% мышьяка (40% из обжиговых газов, 20% - из конвертерных), в отвальном шлаке – 12%, в фاینштейне – 28%. При этом концентрация As составляет: в отвальном шлаке – 0,01%, в фاینштейне – 0,21%.

Из промывной кислоты мышьяк осаждается известковым молоком в виде  $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$  - соединения IV класса опасности. Поскольку дальнейшую переработку фاینштейна предполагается осуществлять на комбинате «Североникель», проблема вывода мышьяка практически полностью решается путем его удаления на стадии железоочистки никелевого анолита в виде  $\text{Fe}_3(\text{AsO}_4)_2$ , также не требующего специальных мер при захоронении.

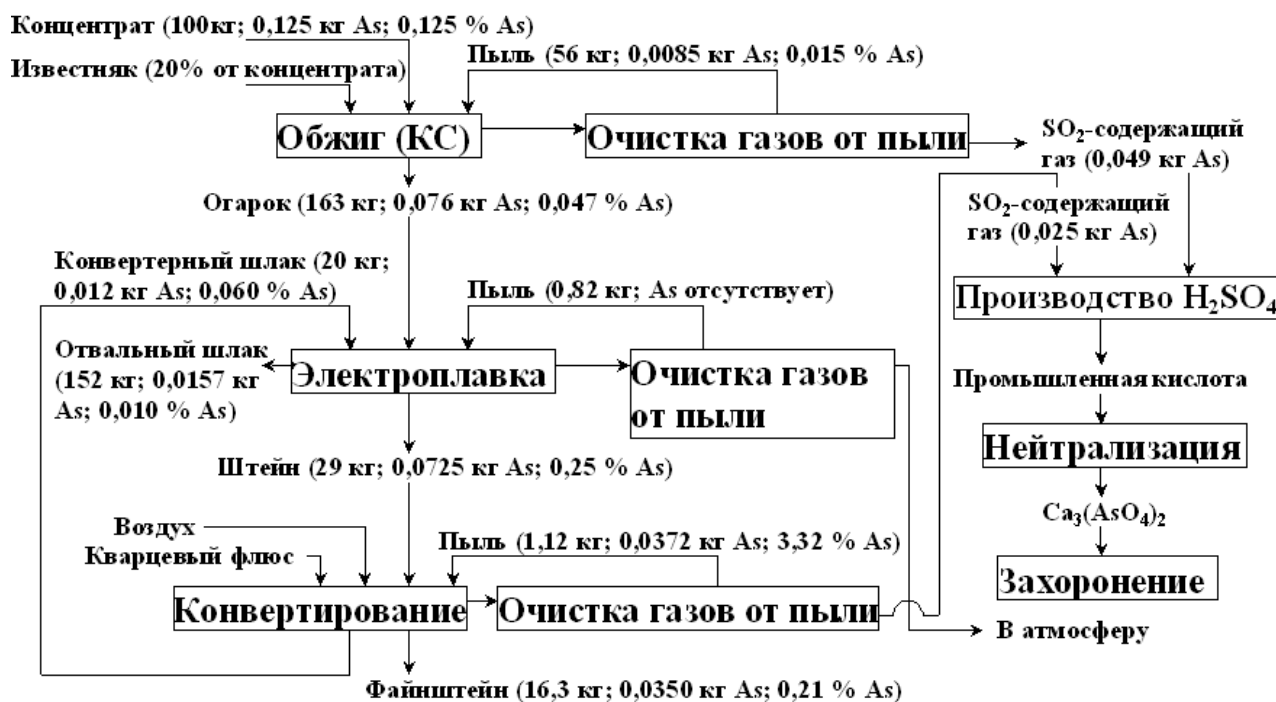


Рис. 17. Схема распределения мышьяка

## 8. ИССЛЕДОВАНИЕ НЕОДНОРОДНОСТИ МЕДНО-НИКЕЛЕВЫХ ФАЙНШТЕЙНОВ В РАСПЛАВЛЕННОМ И ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ И СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ НА ЭТОЙ ОСНОВЕ МЕТОДОВ ЕГО ОПРОБОВАНИЯ И ПЕРЕРАБОТКИ

Независимо от типа перерабатываемого никельсодержащего сырья файнштейн, в большинстве случаев, является товарным продуктом пирометаллургической переработки, получается в результате операции конвертирования и представляет собой сульфидно-металлический расплав, основными компонентами которого являются Ni, Cu и S, а в подчиненных количествах присутствуют Fe, Co, O, а также примеси драг. металлов (Pd, Pt, Au и пр.). Разработка системного подхода к решению проблемы, связанной с систематическими расхождениями в результатах опробования одного и того же продукта в разных агрегатных состояниях, осуществлена на примере медно-никелевых файнштейнов предприятий ОАО «ГМК «Норильский никель», где потребителем выступает комбинат Североникель (СН), а поставщиками Надеждинский завод Норильского Комбината (НМЗ НК) и комбинат Печенганикель (ПН).

Факт существования и величины систематических расхождений между составами файнштейна, опробуемого у поставщиков и потребителя, были уста-

новлены в результате статистической обработки\* большого массива данных (обработаны данные предприятий за последние 10 лет).

### 8.1. Исследование неоднородности файнштейна в расплавленном состоянии

Исследования проведены в промышленном масштабе на НМЗ НК и комбинате ПН. На НМЗ НК отбор проб производится однократным вычерпыванием расплава стальной ложкой из каждой изложницы после ее заполнения. Всплывающую на поверхность «пену» оставляют на поверхности слитка. Опробование файнштейна на комбинате ПН осуществляется путем слива расплава из ковша в специальные чугунные пробницы плоской формы. Всего при разливе наливают три пробницы: из середины первого, последнего и любого промежуточного ковшей, наполняемых при сливе из конвертера. Суммарная масса начальной пробы файнштейна составляет ~ 90 кг.

Первоначально изучено изменение состава расплава в изложнице при его охлаждении. По результатам химического анализа проб, отобранных из одного и того же места изложницы, определены зависимости состава верхнего слоя расплава от температуры (рис. 18).

По результатам эксперимента установлено, что при охлаждении расплава

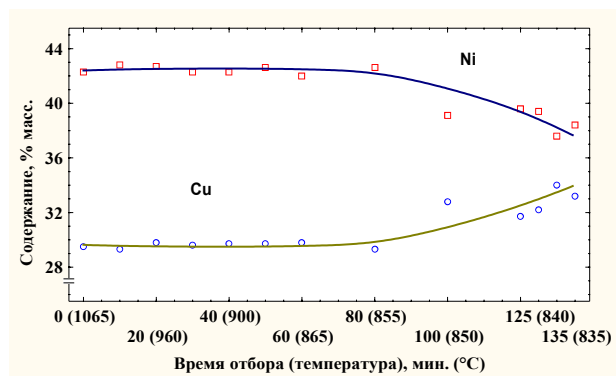


Рис. 18. Изменение содержаний никеля и меди в процессе охлаждения расплава файнштейна.

файнштейна в изложнице его гомогенность на макроуровне сохраняется вплоть до 860<sup>0</sup>С. Под гомогенностью на макроуровне подразумевается такое состояние расплава, когда химический состав отбираемой пробы остается неизменным, несмотря на то, что выделение первичных кристаллов халькозин-

борнитового твердого раствора уже началось (кристаллизация начинается при 940-960<sup>0</sup>С). Однако размер кристаллов еще столь незначителен, что отбираемая проба формально остается однородной и лишь при  $T < 860^0\text{C}$  процесс кристал-

\* Статистическая обработка включала: 1) исключение из выборок грубых ошибок (промахов); 2) оценку вида распределения с использованием критериев Колмогорова-Смирнова и Шапиро-Уилкса; 3) расчет среднего значения выборки и среднеквадратического отклонения (с.к.о.) по разным алгоритмам в зависимости от вида распределения; 4) оценку значимости систематической составляющей погрешности. Для выборок с нормальным распределением оценку производили с помощью критерия Стьюдента, а для выборок с распределением, отличающимся от нормального, - с помощью критерия знаков и критерия Уилкоксона.



лизации сульфидной фазы меди нарушает эту однородность. Для практических целей гарантированное представительное опробование расплава рекомендовано ограничить температурой, равной 920<sup>0</sup>С.

Показано, что после заливки расплава файнштейна в изложницу на его поверхности за короткое время формируется «пенный» слой, обогащенный магнетитом (содержание Fe<sub>общ</sub>–11-18%). Экспериментально установлено, что отбираемая из под «пенного» слоя проба не является представительной, так как обеднена магнетитом, и, соответственно, обогащена цветными и драгоценными металлами.

Выполнены исследования неоднородности расплава по объему конвертерной ванны и изложницы. По полученным результатам состава расплава в разных точках изложницы методом корреляционного анализа определяли статистическую значимость между разбросом данных и уровнем расплава.

Для проверки гипотезы, утверждающей, что между содержанием компонента и уровнем расплава в изложнице нет зависимости типа  $K = a + bh$  (где K– содержание компонента, h–уровень расплава), использовали критерий Фишера. Значимость регрессий не выявлена, т.е. Ni, Cu, Co, Pd, Fe и S распределены в залитом в изложницу расплаве равномерно, исключая «пенный» слой. Аналогичным образом была доказана и однородность расплава в конвертере.

Определены коэффициенты вариации (V) содержаний компонентов в расплаве, что является научным обоснованием выбора начальной массы пробы и необходимым условием для сертификации состава товарного файнштейна: для файнштейна НМЗ НК, %: Ni–0,29; Cu–0,29; Co–1,44; Pd–3,4; Fe–5,64; (принят для расчета параметров опробования); S–0,85; для файнштейна ПН, %: Ni–0,79; Cu–0,70; Co–1,89; Fe–2,88 (принят для расчета); S–0,73. По полученным значениям V рассчитана необходимая масса отбираемой представительной начальной пробы: от плавки файнштейна НМЗ НК весом 26-130 т она составляет 300-500 г, от плавки файнштейна ПН весом 28-140 т - 200-300 г.

На основании выполненных экспериментальных исследований предложены следующие мероприятия по совершенствованию методов опробования расплава файнштейна:

На НМЗ НК: снятие пены с поверхности расплава файнштейна;

На ПН: сокращение массы отбираемой начальной пробы с 90 кг до массы, указанной выше.

## 8.2. Исследование неоднородности фанштейна в твердом состоянии

На комбинате СН опробование фанштейна, поступающего с НМЗ НК и ПН в виде слитков массой 25-27 т и 12-13 т, проводится с помощью пробоподготовительной станции (ППС) после стадии мелкого дробления слитков (максимальная крупность кусков 30 мм).

Неоднородность фанштейна изучали как на целых слитках, так и дробленом материале. При изучении неоднородности слитков их раскалывали по сечениям и отбирали пробы по всему объему, каждую из которых исследовали и анализировали отдельно. Характеристики неоднородности слитков и дробленых фанштейнов представлены в табл.1.

Таблица 1

Коэффициенты вариации содержаний компонентов в твердых фанштейнах

Фанштейн	Характеристика крупности фанштейна	Колич-во проб	Коэффициент вариации, %				
			Ni	Cu	Co	Fe	S
ПН	Слиток	66	16,3	24,0	13,2	25,7	-
	Дробл. фанштейн ( $d_{max}=30$ мм)	51	4,3	6,5*	2,9	2,8	1,2
НМЗ	Слиток	56	42,9	27,3	22,8	47,0	3,7
	Дробл. фанштейн ( $d_{max}=30$ мм)	66	13,4	18,9*	8,7	9,9	2,7

\*- приняты для расчета параметров опробования

Фанштейн НМЗ НК характеризуется более высокими коэффициентами вариации, чем фанштейн ПН, что объясняется меньшей скоростью охлаждения слитков фанштейна НМЗ НК.

Ряд образцов фанштейна НМЗ НК и ПН исследовали методами РЭМ и РСМА. Установлено, что они имеют идентичный фазовый состав, изменяется только соотношение фаз и их размер, зависящий от скорости охлаждения. Основными структурными составляющими являются хизлевудитовый твердый раствор ( $H_{zSS}$ ), халькозин-борнитовый твердый раствор ( $(C_{c}-B_{n})_{SS}$ ), металл и оксидная фаза, близкая по составу к магнетиту.

В результате изучения структур фанштейнов НМЗ НК и ПН были сформулированы рекомендации по совершенствованию технологии их флотационного разделения на комбинате СН.

Сравнение структур фанштейнов свидетельствует о том (рис. 19), что структура фанштейна НМЗ НК более благоприятна для последующей флотации, и, в первую очередь, из-за лучшей дифференциации фаз, проявляющейся в крупности и характере срастаний структурных составляющих.

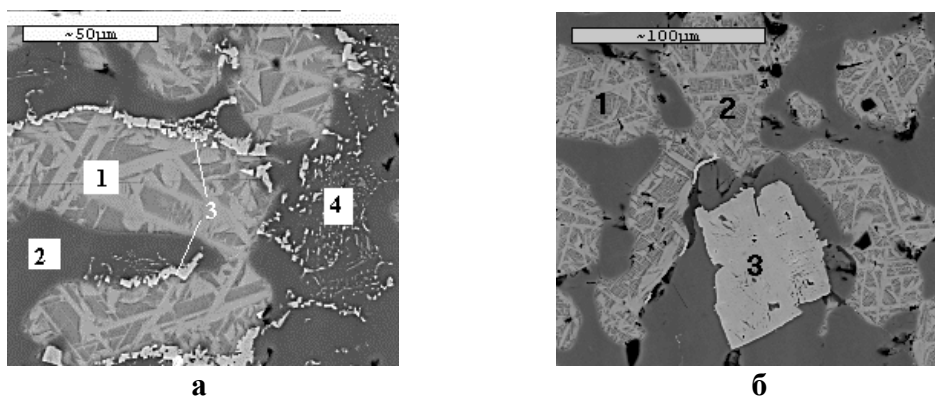


Рис. 19. Типичные микроструктуры фاینштейнов ПН (а) и НМЗ НК (б).  
 1 -  $(\text{Cu-Bi})_{\text{SS}}$ ; 2 -  $(\text{Zn}_{\text{SS}})$ ; 3 - *металлическая фаза*; 4 – *эвтектоид (сульфид никеля+металл)*.

Если в фاینштейне ПН металлический сплав образует мелкокристаллические выделения (см. рис. 19а), то в фاینштейне НМЗ НК он представлен хорошо раскристаллизованной структурой (см. рис. 19б). Также для норильского фاینштейна характерно лучшее освобождение сульфидной матрицы никеля внутри слитка от сульфидной фазы меди и более значительная концентрация последней у стенок и в нижней части слитка.

Показатели флотационного разделения фاینштейна ПН заметно хуже, чем фاینштейна НМЗ НК, что проявляется в большей, на 1,5-2,0%, сумме загрязняющих металлов (меди в никелевом концентрате и никеля в медном). Это связано, прежде всего, с мелкокристаллическими срастаниями халькозин-борнитового твердого раствора с металлической фазой, что приводит к преимущественному загрязнению никелем медного концентрата.

Из рассмотренного с очевидностью следует необходимость совершенствования режима охлаждения на комбинате ПН. При этом совершенствование должно идти не столько по пути увеличения высоты слитка (в настоящее время для фاینштейна НМЗ НК она в 2 раза больше), сколько по пути снижения теплотерь с его открытой поверхности, что может быть достигнуто путем применения теплоизоляционных крышек.

При реализации намеченных путей сумма загрязняющих металлов может быть снижена на 1,0-1,5% абс., что снизит количество оборотов как в медной, так и никелевой ветвях производства и увеличит сквозное извлечение металлов.

На следующем этапе исследований были определены основные параметры опробования дробленых фاینштейнов: число точечных проб (на основании данных о коэффициентах вариации); и минимальная масса начальной пробы (на основании данных о коэффициентах неравномерности вкрапления).

Минимальная масса начальной пробы рассчитана по формуле, учитывающей наличие сростков структурных составляющих:

$$Q = 0,025 d^3 (\beta - \alpha) \quad (9)$$

где:  $d$  - диаметр максимального куска, мм.;  $\beta$  - коэффициент неравномерности вкрапления структурной составляющей в наиболее богатых кусках-сростках крупностью  $d$ ;  $\alpha$  - весовая доля структурной составляющей.

Результаты исследований распределения компонентов по слитку файнштейна, а также результаты определения характера срастания структурных составляющих файнштейна методами РЭМ и РСМА позволили определить коэффициенты неравномерности вкрапления ( $\beta$ ), которые при максимальной крупности кусков 30 мм составили: для НМЗ НК:  $\beta_{Ni}$ –1,0;  $\beta_{Cu}$ –0,91;  $\beta_{Pd}$ –0,21;  $\beta_{Pt}$  – 0,21; для ПН:  $\beta_{Cu}$ –0,89;  $\beta_{Ni}$ –1,0. Полученные значения свидетельствуют о том, что начиная с крупности 30 мм и менее, файнштейн может быть представлен практически чистыми основными структурными составляющими:  $Nz_{SS}$  и  $Cs-Vn_{SS}$ . Установлено, что величины  $\beta_{Pd}$  и  $\beta_{Pt}$  становятся равными 1 (предельное значение  $\beta$ ), при крупности файнштейна НМЗ НК, равной 2 мм, файнштейна ПН – 0,3 мм. Показано, что, начиная с указанного размера частиц, расчет массы минимальной пробы необходимо производить по коэффициентам  $\beta_{Pd}$  или  $\beta_{Pt}$ .

На основании полученных данных о неоднородности и неравномерности вкрапления рассчитаны и научно обоснованы параметры опробования дробленых файнштейнов НМЗ НК и ПН на пробоподготовительной станции комбината СН:

- масса точечной пробы - 23 кг;
- число точечных проб в зависимости от массы опробуемой партии файнштейна НМЗ НК (26 – 130 т) составляет от 16 до 43; файнштейна ПН (28-140 т) – от 14 до 26.
- минимальная масса начальной пробы в зависимости от массы опробуемой партии файнштейна НМЗ НК (26 – 130 т) составляет 368-989 кг; файнштейна ПН (28-140 т) – от 322 до 598 кг.

В процессе проведения экспериментальных исследований, на стадии пробоподготовки дробленого файнштейна на комбинате СН, выявлены следующие причины, вызывающие систематические расхождения в содержании цветных и драгоценных металлов:

- образование безвозвратно теряемой пыли при измельчении пробы на дисковых истирателях. Установлено, что пыль обогащена по сравнению с про-

бой файнштейна в среднем на 2,0% абс. по Ni, на 0,03% абс. по Co и обеднена на 1,9% абс. по Cu. Показано, что величина фактического занижения содержания Ni в представительной пробе может составлять ~ 0,1%, Co - ~ 0,002%;

- образование трудноистираемого остатка, представляющего собой, по существу, металлическую фазу файнштейна. Показано, что остаток, имеющий размер отдельных частиц до 2 мм, практически не истираем до требуемой, по условиям лабораторного анализа, крупности и существенно обогащен (в абсолютных единицах): Ni – на 7,02%, Co – на 0,44%, Pd – на 600 г/т; Pt – на 105 г/т; Au – на 7 г/т. В случае непопадания в лабораторную навеску металлизированного остатка, даже если его доля составляет 1-2% от массы подготовленной пробы (именно такую долю допускалось оставлять неизмельченной согласно ранее действовавшей инструкции пробоподготовки) величина фактического систематического занижения составляет: Ni - 0,07-0,14%; Co - 0,005-0,01%; Pd – 12 г/т; Pt – 2,1 г/т; Au – 0,14 г/т.

Для устранения причин систематических расхождений методика пробоподготовки была изменена следующим образом:

- введена операция переплавки и быстрого охлаждения сокращенной пробы с целью получения мелкокристаллической легко измельчаемой структуры файнштейна (размер частиц металлической фазы не превышает 50 мкм);
- заключительная стадия измельчения переплавленной пробы до крупности –0,1 мм осуществляется в истирателях закрытого типа, исключающего потерю пыли.

Усовершенствованная методика внедрена и действует в настоящее время на комбинате СН. Внедрение операции переплавки позволило снизить погрешность пробоподготовки (за счет повышения степени однородности пробы), что в целом привело, в первую очередь, к снижению погрешности опробования по Pd – на 80%; по Pt и Au – на 50%. Снижение погрешности опробования входного продукта позволило снизить величины случайной погрешности невязки баланса, что создало предпосылки для своевременного выявления и устранения систематической составляющей невязки товарного баланса комбината СН, имеющей, как правило, отрицательный знак.

На основании усовершенствования методики пробоподготовки в совокупности с рассчитанными параметрами опробования разработаны и введены в действие новые инструкции по опробованию дробленых файнштейнов НМЗ НК

и ПН на комбинате СН, проведена метрологическая аттестация методик опробования, выданы свидетельства об аттестации.

Заключительным этапом исследований, после устранения недостатков методики пробоподготовки на комбинате СН, был сравнительный анализ систем опробования у поставщиков (НМЗ НК, ПН) и потребителя (СН). Сравнительный анализ систем опробования печенгского фанштейна, выполненный на партиях общим весом более 1000 т, показал отсутствие систематических расхождений по химическому составу фанштейнов, что полностью подтвердило правильность высказанных соображений о причинах этих расхождений. Сравнительный анализ систем опробования норильского фанштейна, выполненный на партиях общим весом более 3000 т, подтвердил наличие систематических расхождений по магнетиту, вызванное отбором пробы при розливе из под слоя обогащенной магнетитом пены фанштейна. Внедренные впоследствии мероприятия по уменьшению влияния пенного слоя на представительность опробования расплава позволило снизить расхождения по магнетиту на 0,4% абс.

Это устранило завышение содержания цветных и драгоценных металлов в фанштейне поставщиком. В результате комбинат СН снизил возврат металлов Норильскому комбинату по толлингу, т/год: никеля – 200; меди – 130; кобальта – 6; драгоценных металлов – 0,07. В стоимостном выражении это составляет 1,8 \$ млн./год.

## **ВЫВОДЫ**

1. На основании комплекса выполненных физико-химических исследований усовершенствованы существующие и разработаны новые пирометаллургические технологии переработки никельсодержащего сырья. В частности: 1) разработана новая бескоксая технология переработки ОНР; 2) усовершенствованы существующие и разработаны новые способы обеднения шлаков конвертерных и автогенных процессов; 3) разработана новая технология переработки сульфидных низкосернистых руд с повышенным содержанием MgO, SiO<sub>2</sub> и As ; 4) усовершенствованы методы опробования и переработки фанштейнов.

2. Выполнен термодинамический анализ систем Ni-O-S-C-H, Cu-O-S-C-H, Co-O-S-C-H и Fe-Si-O-S-C-H применительно к взаимодействию оксидно-силикатных расплавов с газовыми смесями, содержащими SO<sub>2</sub> и CH<sub>4</sub>. Изучено влияние активностей компонентов в шлаковых и штейновых расплавах на сте-

пень усвоения серы и состав газовой фазы. Показано, что обязательным условием достижения степени усвоения серы, превышающей 98%, является получение штейнов с высокой степенью металлизации.

3. Экспериментально изучена растворимость углерода в расплавах Fe-S, Fe-Ni, Cu-Ni, Fe-Ni-S, Cu-Ni-S. Для систем Fe-FeS-Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>-Ni и Cu-Cu<sub>2</sub>S-Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>-Ni построены диаграммы изорастворимости углерода при 1673К, определены границы области расслоения и составы равновесных фаз. Установлено, что промышленные никелевые штейны, содержащие до 25% масс. Ni, расслаиваются при их насыщении углеродом на металлическую и сульфидные фазы. Растворимость углерода в последней находится в пределах 0,3-0,5% масс. В расплавах промышленных фاینштейнов при T = 1323К растворимость углерода составляет 0,02-0,05% масс.

4. Предложен новый подход к определению степени металлизации компонентов в сульфидно-металлических системах, находящихся в твердом и жидком состояниях. На основании выявленных закономерностей кристаллизации металлической фазы, выделяющейся при охлаждении сульфидно-металлических расплавов, разработан алгоритм определения степени металлизации компонентов в расплавах. Установлено, что металлы не могут быть расположены в строго определенный ряд по приоритетности их прочности связи с серой в расплаве, так как расположение металлов в этом ряду зависит от состава расплава. Разработан метод определения отношений активностей металлов в сульфидно-металлических расплавах, позволяющий устанавливать это отношение по величинам активностей металлов в металлической фазе, кристаллизующейся из расплава при охлаждении.

5. Исследованы закономерности взаимодействия шлаковых расплавов газовыми смесями, содержащими продукты сжигания углеводородов. С применением методов РЭМ и РСМА уточнена взаимосвязь извлечений железа и цветных металлов. Применительно к процессу плавки медного концентрата на белый матт в двухзонной печи Ванюкова определены оптимальные параметры обеднения:  $\alpha = 0,6$ ; расход твердого восстановителя – 2% от массы шлака. Показано, что в двухзонной печи с общей штейновой ванной невозможно одновременно получить сульфидный продукт с низким содержанием железа (белый матт, фاینштейн) и обеспечить высокий уровень извлечения кобальта (~ 70%), так как извлечение железа должно составлять при этом ~ 15%.

6. Изучены закономерности взаимодействия различных оксидно-силикатных расплавов с газовыми смесями, содержащими  $\text{SO}_2$  и  $\text{CH}_4$ . Определены следующие условия достижения высокой степени усвоения серы расплавом (98-100%): 1) соотношение  $\text{SO}_2 + \Sigma \text{O}_2 / \text{CH}_4$  в исходной газовой смеси – от 0,2 до 0,4; 2) активность  $\text{FeO}$  в шлаковом расплаве – не менее 0,2 (станд. состояние -  $\text{FeO}$ ); 3) активность серы в сульфидном расплаве (станд. состояние – сера в  $\text{FeS}$ ) – не более 0,03. Показано, что для глубокого обеднения шлаков не только по  $\text{Ni}$  и  $\text{Cu}$ , но и  $\text{Co}$ , данный процесс необходимо осуществлять в агрегате с независимым источником энергии (электрический, плазменный нагрев и т.п.).

7. Разработана новая бескоксая технология переработки ОНР в двухзонном агрегате, основанная: 1) на плавке руды и флюсов в плавильной зоне за счет сжигания природного газа; 2) восстановлении расплава природным газом в электротермической зоне, подаваемым совместно с твердым или газообразным сульфидизатором ( $\text{SO}_2$ -содержащий газ) для образования металлизированного штейна и обеднения шлака; 3) противотоке образующегося штейна, перетекающего из электротермической зоны в плавильную, и рудного расплава. В результате испытаний процесса на укрупненной печи площадью пода  $1,2 \text{ м}^2$  показано, что за счет реализации принципа противотока удается поднять качество штейна (содержание в нем  $\text{Ni}$ ) при сохранении низкого содержания в отвальном шлаке цветных металлов. По сравнению с шахтной плавкой окисленных руд на штейн прирост извлечения по никелю составляет 6-7% абс., кобальту – 2-3%. Показана возможность реализации в двухзонном агрегате процесса плавки окисленных руд на ферроникель.

8. Для переработки низкосернистых (4,5%S) руд Воронежской группы месторождений с повышенным содержанием  $\text{MgO}$  (11%),  $\text{SiO}_2$  (47%), а также повышенным содержанием  $\text{As}$  (0,03%) разработана технология, включающая: 1) частичный обжиг рудного сульфидного концентрата в печах КС совместно с известняком; 2) плавку огарка в электропечах на металлизированный штейн; 3) конвертирование штейна до файнштейна. На всех стадиях технологии получения файнштейна изучены закономерности распределения мышьяка. Установлен механизм фазовых превращений основных мышьяксодержащих минералов, никелина и герсдорфита, в нейтральной и окислительной средах в процессе высокотемпературного обжига. Установлено распределение мышьяка между исходными, конечными и промежуточными продуктами с учетом оборота пылей и конвертерного шлака. В обжиговые и конвертерные газы, идущие на произ-



водство серной кислоты, переходит 60% мышьяка, в отвальный шлак – 12%, в фанштейн – 28%. Экологическая безопасность технологии получения фанштейна обеспечивается возможностью осаждения мышьяка из промывной кислоты с получением соединения  $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ , пригодного для захоронения.

9. На рудно-термических печах комбината Печенганикель выполнены исследования по влиянию режима заливки конвертерных шлаков на потери Ni, Cu и Co с отвальными шлаками. На основании научного анализа и статистической обработки полученных данных разработаны мероприятия по снижению потерь металлов с отвальными шлаками, заключающиеся в снижении количества одновременно заливаемых ковшей и регулировке режима выпуска шлака из печи. Внедрение мероприятий позволило снизить годовые потери металлов со шлаками, т: Ni – 110; Cu – 65; Co – 2. В стоимостном выражении среднегодовой экономический эффект составляет 0,94 \$ млн.

10. На примере медно-никелевых фанштейнов ОАО «ГМК «Норильский никель» разработан общий подход к устранению систематических расхождений между результатами контроля состава продукта, опробуемого в расплавленном и твердом состояниях, заключающийся: 1) в изучении неоднородности продукта в обоих агрегатных состояниях и расчете на основе полученных данных научно обоснованных параметров опробования; 2) исследовании структурных особенностей продукта с выявлением недостатков методик отбора и подготовки проб; 3) проведении контрольного опробования на выборке партий продукта с подтверждением отсутствия систематических расхождений методами математической статистики. На основании изучения неоднородности и структурных особенностей фанштейнов: 1) разработаны и внедрены научно обоснованные методы опробования фанштейна в расплавленном и твердом состояниях; 2) устранены причины систематических расхождений в содержании цветных и драгоценных металлов между пробами, отбираемыми при розливе и в процессе дробления слитков; 3) предложены мероприятия по совершенствованию режима охлаждения фанштейнов. Внедрение мероприятий по уменьшению влияния пенного слоя на представительность опробования расплава Норильским комбинатом (поставщиком) позволили комбинату СН (потребителю) снизить возврат металлов поставщику по толлингу, т/год: никеля – 200; меди – 130; кобальта – 6; драгоценных металлов – 0,07, что в стоимостном выражении составляет 1,8 \$млн./год.

## Основные положения диссертации опубликованы в работах:

1. Рыжов О.А., Вигдорчик Е.М., Цымбулов Л.Б. и др. Новый процесс плавки окисленных никелевых руд в двухзонном агрегате // Цветные металлы. – 1992. - № 6. – С. 19-21.
2. Вигдорчик Е.М., Цемехман Л.Ш., Цымбулов Л.Б. и др. Бескоксовый процесс плавки на штейн в двухзонном агрегате – новая технология переработки окисленных никелевых руд // Родина Российского Никеля: Сб. - Уфалей - Челябинск, 1993. - С. 107-121.
3. Цымбулов Л.Б., Цемехман Л.Ш., Вигдорчик Е.М. и др. Эффективная ресурсосберегающая экологически чистая технология переработки окисленных никелевых руд с отдельным получением никеля и кобальта // Проблемы комплексного использования руд: Тез. докл. 1-го Международного симпозиума. - СПб., 10-14 мая 1994 г. – С. 213.
4. Цымбулов Л.Б., Цемехман Л.Ш., Коновалов Л.В. и др. Термодинамика взаимодействия оксидов железа с сернистым ангидридом и метаном // Цветные металлы. – 1994. - № 6. – С. 18-22.
5. Цымбулов Л.Б., Цемехман Л.Ш., Коновалов Л.В. и др. Термодинамика взаимодействия оксидов никеля и кобальта с сернистым ангидридом и метаном // Цветные металлы. – 1994. - № 10. – С. 9-11.
6. Цымбулов Л.Б., Цемехман Л.Ш., Вигдорчик Е.М. и др. Исследование процесса взаимодействия расплава окисленной никелевой руды с газообразными восстановительно-сульфидирующими смесями // Вестник горно-металлургической секции АЕН РФ: Сб. – Новокузнецк, 1994. – С. 36-43.
7. Цымбулов Л.Б., Цемехман Л.Ш., Клементьев В.В. и др. Изучение поведения серы и мышьяка при обжиге сульфидных концентратов, полученных из медно-никелевых месторождений Воронежской области // Вестник горно - металлургической секции АЕН РФ: Сб. – Новокузнецк, 1996. - С. 43-52.
8. Tsymbulov L.B., Tsemekhman L.Sh., Vigdorichik E.M. et al. New process of treatment of oxidized nickel ores in a two-zoned unit // NICKEL-COBALT 97. Pyrometallurgy Fundamentals and Process Development – Montreal. - Aug. 17-20. – 1997. - Vol. II. – P. 145-151.
9. Tsymbulov L.B., Tsemekhman L.Sh., Rusakov M.R. et al. Behaviour of arsenic in the processing of copper-nickel sulphide ores // NICKEL-COBALT 97 Pyrometallurgical operations, the Environment and Vessel Integrity in Nonferrous Smelting and Converting – Montreal. - Aug. 17-20. – 1997. - Vol. III. – P. 353-360.
10. Abramov N.P., Govorov A.V., Tsymbulov L.B. et al. Slag Cleaning using the Method of blow by Reducing-Sulphidizing Caz Mixes // Environment & Innovation

in Mining and Mineral Technology – Santiago, Chile. – May 13-15. – 1998. – Vol. II. – P. 795-802.

11. Цымбулов Л.Б., Ерцева Л.Н. Изучение процесса фазовых превращений никелина при окислительном обжиге // *Металлы*. - 1998. - № 5. - С. 3-7.

12. Бобковский А.Г. Цымбулов Л.Б., Цемехман Л.Ш и др. Формы нахождения железа в расплаве окисленной никелевой руды // *Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов: Сб. тр. IX Всер. конф.* – Екатеринбург, 15-18 сентября 1998. – Т. 2. – С. 120-121.

13. Цымбулов Л.Б., Ерцева Л.Н., Старых Р.В. и др. К вопросу о равновесии в системах штейн-шлак при плавке сульфидного медно-никелевого сырья // *Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов: Сб. тр. IX Всер. конф.* – Екатеринбург, 15-18 сентября 1998. –Т. 2. – С. 165-166.

14. Цымбулов Л.Б., Ерцева Л.Н., Старых Р.В. и др. Степень металлизации никеля, меди, кобальта и железа в штейнах // *Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов: Сб. тр. IX Всер. конф.* – Екатеринбург, 15-18 сентября 1998. –Т. 2. – С. 166.

15. Цымбулов Л.Б., Старых Р.В., Блатов И.А. и др. Анализ взаимодействия в системе штейн-шлак при электроплавке сульфидного медно-никелевого сырья // *Электromеталлургия*. - 1999. - № 6. - С. 27-31.

16. Цымбулов Л.Б., Гаврилов П.В., Цемехман Л.Ш. О растворимости углерода в расплавах Fe-FeS // *Металлы*. - 2000. - № 2. - С. 29-31.

17. Цымбулов Л.Б., Ерцева Л.Н. О механизме фазовых превращений герсдорфита при обжиге // *Металлы*. - 2000. - № 3. - С. 24-29.

18. Цымбулов Л.Б., Старых Р.В., Ерцева Л.Н. Определение отношений активностей металлов в расплавах Fe-Ni-Co-S на основании диаграмм состояния // *Металлы*. - 2000. - № 5. - С. 23-26.

19. Цымбулов Л.Б., Иванов В.А., Мироевский Г.П. и др. Совершенствование методики опробования фанштейна при его розливе // *Цветные металлы*. – 2000. - № 5. – С. 64-66.

20. Цымбулов Л.Б., Вигдорчик Е.М., Цемехман Л.Ш. и др. Некоторые закономерности поведения никеля, кобальта и железа при взаимодействии штейнов с расплавом окисленной никелевой руды, содержащим значительное количество трехвалентного железа // *Тез. докл. конф. «Металлургические технологии и экология» РЭСТЕК «Металлургия - 2000»* 13-16 июня 2000 г. - С. 15-16.

21. Старых Р.В., Цымбулов Л.Б., Серебряный Я.Л. и др. Определение оптимального режима заливки конвертерного шлака в рудно-термические печи на АО «ГМК Печенганикель» // *Тез. докл. конф. «Металлургические технологии и экология» РЭСТЕК «Металлургия - 2000»* 13-16 июня 2000 г. - С. 16.

22. Цымбулов Л.Б., Фомичев В.Б., Цемехман Л.Ш. Термодинамика взаимодействия оксидов железа, никеля, меди и кобальта с газовыми смесями, содержащими диоксид серы и метан // Актуальные проблемы развития цветной металлургии и подготовки кадров: Тр. научно-практической конференции. Вестник УГТУ-УПИ. - Екатеринбург. - № 1(9). - 2000. – С. 36-37.
23. Цымбулов Л.Б., Иванов В.А., Глазатов А.Н. и др. Совершенствование методики опробования файнштейна на АО "ГМК Печенганикель" // Актуальные проблемы развития цветной металлургии и подготовки кадров: Труды научно-практической конференции. Вестник УГТУ-УПИ. - Екатеринбург. - № 1(9). – 2000. – С. 37-38.
24. Фомичев В.Б., Цымбулов Л.Б., Цемехман Л.Ш. и др. Взаимодействие железо-силикатного расплава с газовыми смесями, содержащими диоксид серы и метан // Цветные металлы. – 2000. - № 9. – С. 114-117.
25. Иванов В.А., Цымбулов Л.Б., Мироевский Г.П. и др. Совершенствование методик опробования файнштейна АО "Норильская Горная Компания" в расплавленном и твердом состоянии. – ОАО «Институт Гипроникель». – СПб., 2000. – 91 с. – 24 рис. – Библиогр.: 12 назв. – Рус. – Деп. в ВИНТИ 31.10.2000. № 2744-В2000.
26. Старых Р.В., Цымбулов Л.Б., Серебряный Я.Л. и др. Исследование влияния режима загрузки шихты и заливки конвертерного шлака медно-никелевого производства на потери металлов с отвальными шлаками. – ОАО «Институт Гипроникель». - СПб., 2000. – 75 с. – 33 рис. - Библиогр.: 16 назв. – Рус. - Деп. в ВИНТИ 13.11.00, № 2842-В 2000.
27. Старых Р.В., Цымбулов Л.Б., Цемехман Л.Ш. Формы потерь никеля, меди и кобальта со шлаком применительно к электроплавке медно-никелевого сырья на предприятиях РАО «Норильский никель». – ОАО «Институт Гипроникель». - СПб., 2000. – 24 с. – Библиогр.: 14 назв. – Рус. - Деп. в ВИНТИ 29.12.00, № 3320-В 2000.
28. Иванов В.А., Мироевский Г.П., Цымбулов Л.Б. и др. Совершенствование методики опробования файнштейна комбината "Печенганикель" на комбинате "Североникель" // Цветные металлы. – 2001. - № 2. – С. 92-96.
29. Иванов В.А., Цымбулов Л.Б., Мироевский Г.П. и др. Совершенствование методик опробования медно-никелевого файнштейна в расплавленном и твердом состоянии на металлургических предприятиях РАО "Норильский никель" // Обогащение руд. – 2001. - № 2. – С. 28-33.
30. Иванов В.А., Панфилов С.А., Цымбулов Л.Б. и др. Совершенствование технологии переработки медного и никелевого концентратов от разделения файнштейна на комбинате "Североникель" Кольской ГМК. – ФГУП «Гинцветмет». -

- М., 2001. – 4 с. – 1 рис. - Библиогр.: 4 назв.– Рус. - Деп. в ВИНТИ 27.04.01, № 1118-В 2001.
31. Старых Р.В., Цымбулов Л.Б., Ерцева Л.Н. О степени металлизации штейнов // Цветные металлы. - 2001. - № 4. - С. 33-35.
32. Цемехман Л.Ш., Цымбулов Л.Б., Рябко А.Г. и др. Фракционирование изотопов серы в процессе обжига сульфидных медно-никелевых руд и концентратов // ЖПХ. – 2001. – Т. 74, Вып. 3. – С. 379-383.
33. Старых Р.В., Цымбулов Л.Б., Цемехман Л.Ш. Распределение цветных металлов между штейном и шлаком РТП медно-никелевого сырья на предприятиях РАО «Норильский никель» // Электротехнология. - 2001. - № 7. - С. 10-20.
34. Цымбулов Л.Б., Цемехман Л.Ш. Растворимость углерода в сульфидных расплавах системы Fe-Ni-S // ЖПХ. – 2001. – Т. 74, Вып. 6. – С. 901-904.
35. Цымбулов Л.Б., Старых Р.В., Ерцева Л.Н. Метод определения отношений активностей металлов в сульфидных расплавах, содержащих медь и металлы подгруппы железа, на основании диаграмм состояния // Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов: Сб. тр. X Российской конф. – Екатеринбург, 26-29 ноября 2001 г. –Т. 3. – С. 146-150.
36. Цымбулов Л.Б., Цемехман Л.Ш., Бурылев Б.П. и др. Растворимость углерода в сульфидных расплавах систем Fe-Ni-S и Cu-Ni-S // Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов: Сб. тр. X Российской конф. – Екатеринбург, 26-29 ноября 2001 г. –Т. 3. – С. 150-154.
37. Фокеева И.Г., Цымбулов Л.Б. Влияние межфазного натяжения на равновесие между сульфидно-металлическими и силикатными расплавами // Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов: Сб. тр. X Российской конф. – Екатеринбург, 26-29 ноября 2001 г. –Т. 3. – С. 142-146.
38. Цемехман Л.Ш., Бурылев Б.П., Цымбулов Л.Б. Определение термодинамических свойств расплавов бинарной системы никель-железо из измерения растворимости углерода в системе никель-железо-углерод // Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов: Сб. тр. X Российской конф. – Екатеринбург, 26-29 ноября 2001 г. –Т. 3. – С. 109-111.
39. Фокеева И.Г., Цымбулов Л.Б., Цемехман Л.Ш. О влиянии поверхностных эффектов на равновесие между сульфидно-металлическими и силикатными расплавами // Металлы. – 2002. - № 2. – С. 21-25.
40. Tsymbulov L.B., Fomichev V.B., Tsemekhman L.Sh. et al. Cleaning of Copper Containing Slag Melts by Sulphidizing Gas Mixtures // Proc. of the Int. Conf. «Metallurgy, Refractories and Environment» - Stara Lesna, Slovakia. – May 13-16. - 2002. – P. 433-438.

41. Фомичев В.Б., Князев М.В., Цымбулов Л.Б. и др. Исследование процесса обеднения шлаков продувкой их газовыми смесями с различным парциальным давлением кислорода // Цветные металлы. – 2002. - № 9. – С. 32-36.
42. Ерцева Л.Н., Цымбулов Л.Б. О превращениях арсенидов и сульфоарсенидов железа, никеля, кобальта при термическом воздействии в различных средах // ЖПХ. – 2002. – Т. 75, Вып. 10. – С. 1585-1593.
43. Морачевский А.Г., Федорова Н.А., Цымбулов Л.Б. и др. Термодинамические свойства жидких сплавов системы медь-никель-железо // ЖПХ. – 2002. – Т. 75, Вып. 11. – С. 1801-1805.
44. Федорова Н.А., Цымбулов Л.Б., Цемехман Л.Ш. Распределение меди, никеля, кобальта и железа между продуктами плавки медного концентрата от флотации фанштейна // ЖПХ. – 2003. – Т. 76, Вып. 2. – С. 185-189.
45. Цымбулов Л.Б., Бурылев Б.П., Цемехман Л.Ш. Экспериментальное измерение и расчет растворимости углерода в жидком никеле в широком диапазоне концентраций добавляемой серы. - ОАО «НИИМонтаж». Краснодар. 2003. – 9 с. – 2 рис. – Библ. 4 назв. – Рус. – Деп. в ВИНТИ 14.02.2003, № 300 – В2003.
46. Tsemekhman L.Sh., Ryabko A.G., Tsybulov L.B. et al. Mechanisms of Cu-Ni-Co-containing slags cleaning by oxidizing-reduction gas mixtures // Proc. of the Yawaza International Symposium, San Diego, USA. March 2-6 2003. – Vol. 2. – P. 167-175.
47. Морачевский А.Г., Цымбулов Л.Б. Термодинамические характеристики образования соединения  $Ni_3S_2$  // ЖПХ. – 2003. – Т. 76, Вып. 6. – С. 1034-1035.
48. Морачевский А.Г., Цемехман Л.Ш., Цымбулов Л.Б. и др. Термодинамические свойства жидких сплавов железо-никель-кобальт // ЖПХ. – 2003. – Т. 76, Вып. 11. – С. 1779-1783.
49. Tsemekhman L.Sh., Ryabko A.G., Tsybulov L.B. et al. Cleaning of slags from copper and copper-nickel sulfide smelting // Proc. of the Copper 2003-Cobre 2003, Pyrometallurgy of Copper – Santiago, Chile. – November 30-December 3 2003. – Vol. IV (Book2). – P. 353-366.