

На правах рукописи

ФОМИЧЕВ Владимир Борисович

**ИССЛЕДОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ОБЕДНЕНИЯ
ШЛАКОВ, СОДЕРЖАЩИХ НИКЕЛЬ, КОБАЛЬТ И МЕДЬ,
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ ГАЗОВ**

Специальность: 05.16.02 – Metallургия черных, цветных и
редких металлов

Автореферат диссертации
на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Санкт-Петербург
2003

Работа выполнена в ЗФ ОАО «ГМК «Норильский никель»

Научный руководитель
доктор технических наук,
профессор

Лев Шлемович Цемехман

Официальные оппоненты:

доктор технических наук,
профессор

Лен Михайлович Шалыгин

кандидат технических наук,
доцент

Вячеслав Федорович Серебряков

Ведущее предприятие

Государственный научно-
исследовательский институт
цветных металлов «ГИНЦВЕТМЕТ»

Защита диссертации состоится «___» _____ 2003 г. в ___ час. ___ мин.
на заседании диссертационного совета Д.212.229.14 в Санкт-Петербургском
государственном политехническом университете по адресу:
195251, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 29, хим. корпус, ауд. 51.

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке СПбГПУ

Автореферат разослан _____ 2003 г.

Ученый секретарь
доктор технических наук
профессор

Кондратьев Сергей Юрьевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

В настоящее время на Медном заводе Норильского комбината заканчивается строительство двухзонной печи Ванюкова для переработки медных концентратов. В первой зоне будет производиться окислительная плавка концентрата на белый матт, во второй – обеднение шлака. Существующие методы обеднения, в основном, основанные на электротермии, являются недостаточно эффективными, дорогостоящими и характеризуются повышенным расходом электроэнергии, низкой производительностью.

Большими достоинствами обладают процессы обеднения шлаковых расплавов, основанные на продувке их восстановительными газовыми смесями, образующимися при сжигании твердого, жидкого или газообразного топлива в токе кислородсодержащего газа при $\alpha < 1$, а также основанные на продувке газовыми смесями, содержащими восстановитель и диоксид серы.

Технология обеднения смесями восстановителя и кислородсодержащего газа должна обеспечить снижение содержания в шлаке цветных металлов по сравнению с существующим уровнем. Поэтому разработка этой технологии и исследование ее основных закономерностей является актуальной задачей, решение которой позволит ускорить внедрение и освоение двухзонной печи.

Разработка технологии обеднения шлаковых расплавов путем их продувки газообразными восстановительно-сульфидирующими смесями может рассматриваться как перспективный вариант, позволяющий, во-первых, снизить выбросы SO_2 в атмосферу и, во-вторых, уменьшить потери цветных металлов, так как с газообразным сульфидизатором, в отличие от большинства твердых, не вводится железо, с которым теряются и цветные металлы.

Цель работы

Исследование и разработка технологии обеднения шлаков конвертерных и автогенных процессов, содержащих никель, кобальт и медь, с использованием восстановительных газов.

Методы исследований

Для проведения лабораторных исследований использовались высокотемпературные печи с хромит-лантановыми нагревателями; непрерывный анализ газов выполнялся с применением масс-спектрометра времяпролетного типа ЭМГ-20-1. Строение и состав фаз закаленных шлаков исследовалась методами РЭМ и РСМА. Для исследований использовались производственные и синтетические материалы.

Термодинамические расчеты выполнены с использованием базы данных «ИВТАНТЕРМО».

На защиту выносятся:

1. Результаты термодинамического анализа взаимодействия шлаковых расплавов с восстановительными и восстановительно-сульфидирующими газовыми смесями.

2. Результаты исследований обеднения шлаковых расплавов путем их продувки газовыми смесями с различным парциальным давлением кислорода без введения фазы-коллектора и с введением белого матта, штейна и медного рудного концентрата.

3. Результаты исследований взаимодействия оксидно-силикатных расплавов с газовыми смесями, содержащими диоксид серы и метан.

Научная новизна

В результате термодинамического анализа и экспериментально установлены закономерности обеднения шлаковых расплавов на основе железа, содержащих Ni, Co и Cu, газовыми смесями с различным парциальным давлением кислорода. Установлено, что обеднение шлаков по никелю и кобальту напрямую связано со степенью восстановления из шлака железа, которая растет со снижением парциального давления кислорода (P_{O_2}) продувочной газовой смеси, обеспечивая более глубокое обеднение шлака по никелю и кобальту. Показано, что поведение никеля, кобальта и железа при обеднении шлакового расплава определяется равновесным распределением этих металлов между образующимся металлическим (малосернистым) расплавом, присутствующим в шлаке в виде корольков, и силикатным расплавом.

Подтверждено, что растворенная в силикатных расплавах медь ассоциирована, главным образом, с серой и потому не может быть удалена из шлака путем воздействия на нее восстановительными агентами. Определены зависимости растворенной в силикатном расплаве меди от содержания в нем диоксида кремния и от содержания меди в штейне. Установлена взаимосвязь между общим содержанием в шлаке меди и содержанием в нем магнетита.

Экспериментально установлено влияние парциального давления кислорода на величину растворимых потерь никеля, кобальта и меди и на содержание магнетита в шлаке. Исследовано влияния содержания железа в извлекающей фазе на показатели обеднения. Показано, что с увеличением P_{O_2} содержание железа в сульфидно-металлической фазе снижается, наблюдается рост растворимых потерь никеля и кобальта.

Исследованы закономерности взаимодействия шлаковых расплавов с газовыми смесями, содержащими SO_2 и CH_4 . Термодинамическим анализом и экспериментально показана принципиальная возможность организации процесса обеднения со степенью усвоения серы, близкой к 100%.

Практическая значимость работы

Разработана технология обеднения шлаковых расплавов, образующихся при плавке медных концентратов в двухзонной печи Ванюкова, во второй зоне путем продувки их газовыми смесями, образующимися при сжигании природного газа при $\alpha = 0,25-1,0$ без введения и с введением различной извлекающей фазы (белый матт, богатый штейн, исходный рудный концентрат). Разработанная технология обеднения без использования сульфидизатора и при наличии общей сульфидной фазы, образующейся в первой зоне, заложена в проект и принята к внедрению. Полная стоимость проекта (без возвратного НДС) 90,72 миллиона US\$. Чистый дисконтированный доход (NPV) 69,4 миллиона US\$. Внутренняя норма доходности (IRR) 43,7% Прирост чистой прибыли (на глубину исследования 10 лет) 215,0 миллиона US\$. Срок окупаемости дисконтированный 2 года 10 месяцев.

Разработана экологически безопасная технология обеднения шлаков конвертерных и автогенных процессов газовыми смесями, содержащими SO_2 и CH_4 . На основании полученных результатов выпущен технологический регламент на процесс обеднения шлаков, образующихся при плавке медных концентратов, во второй зоне печи Ванюкова.

Апробация работы

Результаты работы доложены на НТС ОАО «Институт Гипроникель» в 2001-2002 г.г., на НТС ЗФ ОАО «ГМК «Норильский никель» в 2001-2002 г.г., на НТС ОАО «ГМК «Норильский никель» в 2002 г; а также на научно-практической конференции «Актуальные проблемы развития цветной металлургии и подготовки кадров», Екатеринбург, 2000; на международной конференции «Metallurgy, Refractories and Environment», Словакия, 2002; на ежегодной конференции “Yazawa International Symposium on Metallurgical and Materials Processing: Principles and Technologies”, Сан-Диего, Калифорния, 2003.

Публикации

Основные положения диссертации опубликованы в 6 печатных работах.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, пяти глав, общих выводов и списка литературы; содержит 232 страницы основного текста, в том числе 96 рисунков, 54 таблицы и список литературы из 123 наименований.

Автор выражает благодарность к.т.н. Князеву М.В. и к.т.н. Цымбулову Л.Б. за научное соруководство и участие в обсуждении результатов.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Обеднение шлаков в медно-никелевом производстве

Обеднение шлаков ведется на многих никелевых и медных заводах, особенно использующих автогенные процессы плавки сульфидных концентратов. Выбор и аппаратное оформление процесса обеднения как плавильных, так и конвертерных шлаков определяется во многом традициями и не всегда обоснован экономически.

Чаще всего для обеднения используются электропечи и конвертера. Наиболее эффективными с точки зрения полноты извлечения цветных металлов являются процессы, основанные на продувке шлаковых расплавов восстановительными газовыми смесями, образующимися при разложении жидкого или газообразного топлива или продуктами их сжигания при недостатке кислорода. Однако работ в этом направлении опубликовано крайне мало. Не ясны оптимальные составы газовых смесей, не разработан механизм процесса, нет количественных закономерностей, связывающих поведение цветных металлов и железа. Эти вопросы имеют первостепенное значение в связи с предстоящим внедрением на Норильском комбинате двухзонного агрегата для переработки медного концентрата с получением белого матта.

2. Термодинамический анализ взаимодействия шлаковых расплавов с восстановительными и восстановительно-сульфидирующими газовыми смесями

Проведен термодинамический анализ взаимодействия оксидных расплавов с восстановительными, в том числе с восстановительно-сульфидирующими газовыми смесями. Расчеты выполнены с использованием базы данных «ИВТАНТЕРМО» методом минимизации энергии Гиббса. В результате анализа установлено, что достижение высоких извлечений в штейн (сплав) никеля и кобальта невозможно без существенного одновременного восстановления железа. Показано, что взаимосвязь извлечения никеля (кобальта) с извлечением железа не зависит ни от P_{O_2} продувочной смеси, ни от исходной концентрации металла в шлаке, а определяется температурой и отклонениями системы «штейн (сплав) – шлак» от идеального состояния.

Термодинамический анализ взаимодействия оксидов железа, меди, никеля, кобальта и фаялита с диоксидом серы и метаном позволил установить, что универсальными характеристиками процесса восстановления-сульфидирования оксидов металлов являются величины равновесных парциальных давлений кислорода (P_{O_2}) и серы (P_{S_2}), которые и определяют степень восстановления и сульфидирования металла. Показано, что зависимости степени усвоения серы от соотношения SO_2/CH_4 в исходной газовой смеси характеризуются максимумом, который наблюдается при следующих значениях SO_2/CH_4 : для взаимодей-

ствия FeO с указанными газовыми смесями – 0,7; для Fe₂SiO₄ – 0,9; Fe₃O₄ – 0,5; NiO – 0,6; CoO – 0,6; Cu₂O – 0,6.

Состав равновесной газовой фазы при взаимодействии смеси SO₂-CH₄ с фаялитом, являющимся основой практически любого шлака медного, медно-никелевого и никелевого производств, при максимальной степени усвоения серы (97,7%), составляет, % об.: H₂ - 22,7; H₂O - 43,3; CO - 21,1; CO₂ - 12,1; H₂S - 0,59; SO₂ - 0,035; COS - 0,023; S₂ - 0,021; SH - 0,019.

Изучено влияние добавок оксидов цветных металлов и магнетита к фаялиту на степень усвоения серы. Показано, что увеличение концентраций Fe₃O₄, NiO и CoO в шлаковом расплаве приводит к снижению степени усвоения серы при постоянном отношении SO₂/CH₄. При изменении величины SO₂/CH₄ в сторону увеличения доли метана степень усвоения серы повышается практически до прежнего уровня.

3. Обеднение шлаковых расплавов путем их продувки газовыми смесями с различным парциальным давлением кислорода

Исследования в лабораторном масштабе проводились с использованием вертикальной трубчатой электропечи с нагревателями из хромита лантана, работа которой контролировалась микропроцессорным терморегулятором ТП403 «Варта». Исходные и отходящие газы анализировали с помощью масс-спектрометрического анализатора ЭМГ-21.

Газовые смеси, используемые для продувки штейно-шлаковых расплавов, составлялись из водорода, оксида углерода и диоксида углерода. Вариации составов этих газовых смесей обеспечивали кислородные потенциалы, равные тем, какие получаются при сжигании природного газа при коэффициенте расхода кислорода $\alpha = 0,2-0,9$. Величина навески (шлака, диоксида кремния и коксика) составляла 30-60 г. Рабочая температура - 1300-1400⁰С. Расход газовой смеси - ~1 л/мин. Продолжительность продувки – до 25 мин.

Полученные продукты процесса обеднения, после соответствующей пробоподготовки, поступали на химический анализ, закаленные пробы шлака - на исследования методами РСМА и РЭМ.

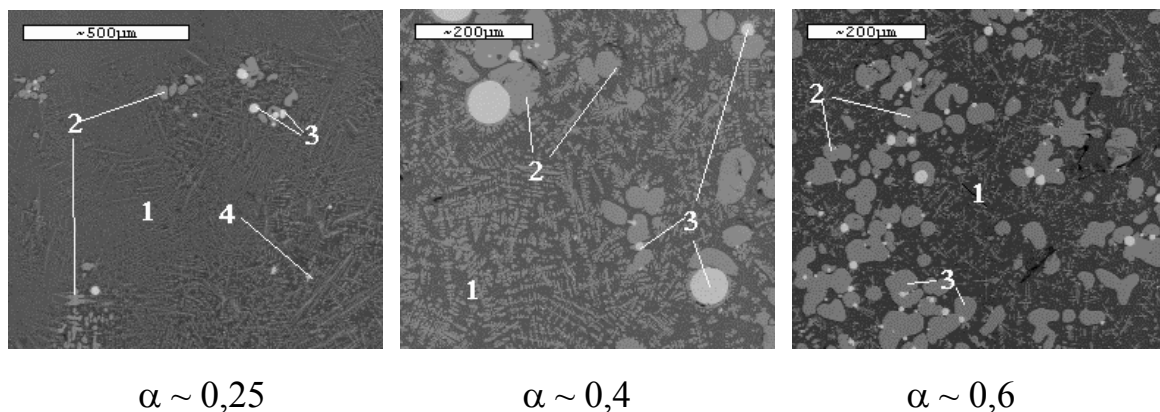
В качестве исходного использовался шлак Медного завода ЗФ ОАО "ГМК "Норильский никель", имеющий состав, %: Cu – 4,4; Ni – 1,74; Co – 0,190; Fe_{общ} - 50,5; Fe²⁺ – 35,5; Fe_{мет} – 6.3; S – 0,56; SiO₂ – 20,3. В шлак добавлялся кремнистый флюс для повышения содержания SiO₂ до 30-33%. Опыты проводились без введения фазы-коллектора, а также с загрузкой белого матта, штейна и рудного медного концентрата ЗФ ОАО "ГМК "Норильский никель".

3.1. Обеднение шлаковых расплавов без введения фазы - коллектора

Продувка шлаковых расплавов осуществлялась газовыми смесями, имеющими парциальные давления кислорода от $8 \cdot 10^{-18}$ до $3,62 \cdot 10^{-4}$ атм, приблизительно соответствующие интервалу α от 0,25 до >0,9 при температуре 1300 и 1400⁰С. Состав шлаков, полученных при продувке при 1400⁰С, %: Cu –

0,60-0,80; Ni - 0,10-0,20; Co - 0,076 -0,122; Fe - 42-43; SiO₂ - 29,7-30,5; S - 0,27-0,49. Состав сплавов, %: Cu - 51,2-58,4; Ni - 20,7-24,6; Co - 0,89-1,34; Fe - 13,3-24,0; S - 2,4-3,6.

Количество образовавшегося сплава составляет – 2,8-3,2 г; т.е. примерно 5-6% от количества исходного шлака. На рис. 1 представлена микроструктура шлака после продувки.



α ~ 0,25 α ~ 0,4 α ~ 0,6
 Рис. 1. Микроструктуры шлака после продувки газовой смесью с различным парциальным давлением кислорода
 1 - оксидно-силикатная матрица; 2 – шпинель (магнетит);
 3 - сульфидно-металлические корольки; 4 - металлизированные корольки

Результаты исследований шлаков методами РСМА и РЭМ показали, что чем богаче цветными металлами донная фаза, тем богаче будут и корольки в шлаке, сосуществующем с донной фазой. Шлаки, полученные при продувке газовыми смесями с α ~ 0,25 и 0,30, практически не содержат магнетита. С увеличением P_{O2} концентрация магнетита растет и при продувке расплава смесями с α ≥ 0,6 сколько-нибудь значимого разрушения магнетита не происходит.

Потери никеля и кобальта с магнетитом с ростом P_{O2} существенно возрастают. Заметно растет с увеличением P_{O2} и доля механических потерь. Также с увеличением P_{O2} наблюдается рост растворимых потерь никеля и меди. Например, с увеличением P_{O2} от 0,002*10⁻¹¹ до 43,9*10⁻¹¹ атм содержание никеля, растворенного в оксидно-силикатном расплаве, возрастает с сотых долей до 0,3%, а меди - с 0,2 до 0,7%. Характерно, что с увеличением P_{O2} снижается содержание железа в донной фазе, т.е. существует неразрывная связь между составами сплава, шлака и газовой фазы.

Таким образом, с увеличением P_{O2} растет концентрация цветных металлов во всех структурных составляющих шлака (исключением является медь в шпинели). Соответственно, растет и их общее содержание. Расчеты показали, что система “сплав-шлак” находится в равновесном состоянии. По составам сплава, полученного в результате продувки шлака газовыми смесями, рассчитано соотношение восстановленных в процессе опыта металлов. Соотношение восстановленных Cu:Ni составляет (2,4–2,5):1, соотношение восстановленных Fe:Ni – (1-2):1, а соотношение восстановленных Fe:Co – (15-18):1. Чтобы полу-

чить шлаки, содержащие приблизительно 0,2% никеля (~0,1% никеля в растворимой форме) и приблизительно 0,09% кобальта (0,08% в растворимой форме), необходимо обеспечить соотношение восстановленных Fe:Ni, равное (1-2):1, и соотношение восстановленных Fe:Co ~15-18:1.

3.2. Обеднение шлаковых расплавов с введением сульфидной фазы – белого матта

Расплавы «шлак - белый матт» продувались смесью газов с парциальным давлением кислорода от $0,02 \cdot 10^{-11}$ до $11,0 \cdot 10^{-11}$ атм ($\alpha=0,2-0,7$). В ряде опытов в шихту вводили 6-10% твердого восстановителя (коксика). Продолжительность продувок составляла от 1 до 25 мин. Соотношение «шлак : белый матт» изменялось от 2:1 (50 г шлака и 25 г белого матта) до 1:3 (25 г шлака и 75 г белого матта). Состав белого матта, %: Cu – 73,7; Ni – 4,67; Co – 0,020; Fe_{общ} – 0,355; S – 19,6; коксика, %: C – 85,02; S – 0,58; зольность (А) – 0,58; влага – 0,4.

Во всех опытах при приборазделке конечных продуктов были обнаружены три фазы: шлак, штейн и металлический сплав. Полученное расслоение донной фазы на сульфидную и металлическую находится в соответствии с диаграммой состояния.

Расчет количеств образовавшихся продуктов производился по методу Гаусса по трем независимым системам, описывающим материальные балансы основных металлов (Cu, Ni, Fe).

Установлено, что содержания меди в шлаке постепенно уменьшаются с увеличением степени восстановления железа. Содержания никеля снижаются от ~0,3 до ~0,1% при увеличении степени восстановления железа до 0,2, затем остаются практически неизменными. При увеличении степени восстановления железа до 0,20-0,25 содержание кобальта в шлаке снижается от ~0,17 до 0,05%; при степени восстановления железа 0,8 содержание кобальта составляет 0,02-0,03%. Существует четкая зависимость степени восстановления цветных металлов в сплав или штейн от степени восстановления железа. Степень восстановления меди в среднем увеличивается от 0,6 до 0,8 при изменении степени восстановления железа от 0,05 до 0,80. Степень восстановления никеля превышает 0,95 уже при степени восстановления железа близкой к 0,05, затем медленно растет. Степень восстановления кобальта возрастает от ~0,26 до ~0,8 при увеличении степени восстановления железа от 0,05 до 0,20-0,25, далее - медленно увеличивается.

Исследованиями закаленных исходных и обедненных шлаков методами РЭМ и РСМА установлено, что практически все образцы шлаков содержат две структурные составляющие: силикатное стекло и сульфидно-металлические корольки. Большинство корольков являются двухфазными и представляют собой структуру "капля в капле".

С увеличением PO_2 наблюдается снижение содержания железа в штейне и, как следствие этого, увеличение концентраций растворенных в оксидно-силикатном расплаве никеля и кобальта. Поскольку при получении богатых штейнов (в данном случае имеются ввиду штейны, полученные при

$PO_2=2,28 \cdot 10^{-11}$ и $14,76 \cdot 10^{-11}$ атм) доля растворимых потерь никеля и, особенно, кобальта весьма значительна (50-71% по никелю и 95-100% по кобальту), то существенные потери никеля и кобальта со шлаками в таком случае неизбежны.

Следует отметить, что, как и концентрация растворенной меди, общее содержание меди в шлаке в диапазоне ее содержания в штейне от 54 до 64% можно считать практически постоянным, колеблющимся в пределах 1–1,3%. Следовательно, если не принимать во внимание увеличение потерь никеля и кобальта, можно рассмотреть возможность ведения процесса с получением штейнов, содержащих до 62-64% меди.

Установлено, что для достижения концентрации растворенного никеля ~0,1% (с учетом механических потерь эта величина будет составлять ~0,2%) необходимо обеспечить соотношение концентраций в штейне $Fe:Ni=0,7:1$, а для достижения концентрации растворенного кобальта ~0,08% (с учетом механических потерь ~0,09%) - $Fe:Co=45-50:1$. При использовании белого матта в качестве извлекающей фазы, достижение содержания в шлаке растворенного кобальта на уровне 0,08% соответствовало соотношению масс восстановленных $Fe:Co$, равному 35-40:1. Приемлемый результат обеднения по никелю достигается при содержании железа в штейне на уровне 3-4%, по кобальту - при содержании железа в штейне на уровне 6-8%.

Содержание растворенной меди увеличивается со снижением содержания диоксида кремния и с увеличением концентрации меди (сульфида меди) в штейне. При этом содержание растворенной меди в диапазоне ее концентраций в штейне 50-60% (при постоянном содержании SiO_2 в шлаке ~30%) находится на уровне 0,3%, при концентрации выше 60% достаточно резко растет, достигая ~0,55-0,60% при концентрации меди в штейне на уровне 70%. Полученная зависимость неплохо согласуется с известными литературными данными, что свидетельствует о надежности полученных нами результатов. Если принять уровень растворимых потерь ~35% отн., то общее содержание меди в шлаке составит 1,6%.

3.3. Обеднение шлаковых расплавов с введением сульфидной фазы – штейна

В данном разделе исследованы закономерности процесса обеднения шлаков путем продувки их газовыми смесями, имеющими различное парциальное давление кислорода ($0,017-8,8,76 \cdot 10^{-11}$ атм ($\alpha=0,3-0,7$), в присутствии извлекающей фазы – штейна следующего состава, % масс.: Cu – 56,9; Ni – 1,28; Co – 1,13; Fe – 16,5; S – 18,8. В опытах, выполненных с продувкой расплавов, конечными продуктами были шлак, штейн и сплав. Шлаки содержали, %: 1,92-5,5 Cu; 0,07-0,96 Ni; 0,071-0,41 Co; 40,8-50,8 Fe. Состав штейна, %: 28,0-69,3 Cu; 1,12-3,31 Ni; 0,39-0,77 Co; 9,1-44,4 Fe; 16,2-20,4 S. Состав сплава, %: 62,3-78,2 Cu; 6,3-9,2 Ni; 1,68-6,7 Co; 1,3-23,9 Fe; 2,47-3,7 S.

Структурными составляющими шлаков являются силикатное стекло, сульфидно-металлические корольки (до 2% об.) и шпинели (магнетит). Содерж-

жание шпинели определяется парциальным давлением кислорода в газовой фазе (или α) и уменьшается при его снижении от 3-5% об. практически до нуля.

Из полученных данных следует, что увеличение P_{O_2} приводит к достаточно резкому снижению содержания железа как в штейне и сплаве, так и в корольках. При этом наблюдается рост растворимых потерь никеля и кобальта. Этот факт подтверждает наличие обменного взаимодействия. Кроме того, установлена достаточно хорошая корреляция между содержанием меди в силикатном стекле и концентрацией в нем диоксида кремния.

С увеличением парциального давления кислорода в газовой фазе растет содержание меди, растворенной в шлаке. Однако этот рост, в отличие от никеля и кобальта, не может быть объяснен изменением содержания железа в штейне, так как природа растворимых потерь меди иная и связана, в значительной степени, с физической растворимостью сульфидной меди в железо-силикатных расплавах, зависящей от активности сульфида меди в штейне и от состава шлака (растворимость заметно снижается с увеличением концентрации диоксида кремния).

Для данного диапазона содержаний меди в штейне ее концентрация в силикатном расплаве на уровне 0,2-0,4% достигается при содержании SiO_2 в шлаке не менее 30%. Такая концентрация SiO_2 обеспечивалась в результате продувки расплава газовыми смесями с малым окислительным потенциалом, т.е. тогда, когда из шлака восстанавливалась весьма заметная часть железа.

3.4. Обеднение шлаковых расплавов с введением сульфидной фазы – рудного концентрата

Состав использованного медного рудного концентрата, % масс.: Cu – 27,1; Ni – 1,28; Co – 0,053; Fe – 33,3; S – 32,7; SiO_2 – 2,65. Парциальное давление кислорода изменялось в диапазоне $(0,36-7,93) \cdot 10^{-11}$ атм. Соотношение исходных количеств шлака и концентрата составляло 2:1 (50 г шлака и 25 г концентрата). Время продувки составляло 2–25 мин. Состав полученных шлаков, %: Cu – 0,54-1,34; Ni – 0,04-0,17; Co – 0,024-0,066; Fe – 41,9-45,8. Состав штейнов, %: 27,3-30,8 Cu; 3,96-4,28 Ni; 0,316-0,392 Co; 35,9-43,4 Fe; 22,3-24,6 S. Присутствие металлической фазы в конечных продуктах не наблюдалось.

Установлено, что при увеличении степени восстановления железа от 0,01 до 0,09 содержание всех металлов в шлаке уменьшается до ~0,5%; никеля – до ~0,04%; кобальта – до ~0,02%. Степень восстановления меди в среднем увеличивается от 0,6 до 0,8 при изменении степени восстановления железа от 0,01 до 0,09. Степень восстановления никеля превышает значение 0,95 уже при степени восстановления железа, близкой к 0,04, и далее медленно растет. Степень восстановления кобальта возрастает от ~0,6 до ~0,8 при увеличении степени восстановления железа от 0,01 до 0,05, а затем продолжает медленно расти.

Сравнивая данные, полученные по обеднению шлаков продувкой расплавов «шлак – белый матт» и «шлак – концентрат» (при одном и том же исходном шлаке), следует отметить, что все зависимости, полученные для этих двух серий опытов, аналогичны. Однако, при продувке расплавов «шлак – концентрат»

степень восстановления железа существенно ниже и достигает лишь 0,09, а содержание цветных металлов в конечном шлаке ниже.

Все шлаки после продувки не содержат магнетита, а содержание сульфидных королек не превышает 1-3% об. Отдельные образцы содержат включения штейна. Полное отсутствие магнетита в шлаках данной серии опытов может быть объяснено более активным восстановлением магнетита при его взаимодействии с железом штейна. Конечный штейн получился существенно беднее по меди и богаче по железу, чем штейны, полученные при введении в расплав белого матта и синтетического штейна. Соответственно, содержания никеля и кобальта в силикатном стекле находятся на крайне низком уровне. Содержание меди в силикатном стекле также мало, что может быть объяснено более низкой активностью сульфида меди и повышенным содержанием диоксида кремния. При использовании в качестве извлекающей фазы рудного концентрата значительно снизилась и концентрация растворенной меди – до 0,15-0,20%. Содержание меди в штейне составило соответственно 27-31%.

Установлено, что содержание растворенной меди увеличивается со снижением содержания диоксида кремния и с увеличением концентрации меди (сульфида меди) в штейне.

Механизм перехода меди в силикатный расплав существенно отличается от механизма перехода в него никеля и, особенно, кобальта. Как известно, растворимые потери меди в значительной степени связаны с растворимостью сульфида меди в силикатном расплаве, т.е. с так называемой физической растворимостью. Механизм физического растворения упрощенно представляет собой одновременный переход из штейна в шлак катиона (Cu^{2+}) и аниона (S^{2-}), в то время как в случае никеля и кобальта электронейтральность в каждой из фаз поддерживается в результате обмена ионов железа на ионы никеля (кобальта). Таким образом, растворимые потери меди представлены в силикатном расплаве оксидной и сульфидной формами, первая из которых определяется парциальным давлением кислорода в газовой фазе и активностью меди в штейне, а вторая – активностью сульфида меди в штейне и составом шлака по шлакообразующим, в частности, содержанием SiO_2 .

Полученные экспериментальные данные по обеднению шлаков с использованием штейна и рудного концентрата в качестве фазы-коллектора показали, что такое обеднение более эффективно. Это подтверждает положение о том, что определяющая роль в процессе обеднения принадлежит железу.

4. Взаимодействие оксидно-силикатных расплавов с газовыми смесями, содержащими диоксид серы и метан

Глава посвящена подбору в лабораторных условиях оптимальных режимов, которые обеспечивали бы высокое извлечение никеля, меди и кобальта в штейн при одновременно высокой степени усвоения серы расплавом.

Методика проведения эксперимента была аналогична описанной в разделе 3, за исключением используемых продувочных газов.

В качестве исходных материалов использовали синтетические шлаки на основе фаялита и шлаки с введением добавок оксидов Ni, Co и Cu, промышленные конвертерные шлаки, шлаки печи взвешенной плавки и печи Ванюкова Норильского комбината, содержащие различные количества цветных металлов.

Изучая влияние температуры на показатели процесса, установили, что максимальные извлечения металлов и практически полное усвоение серы расплавом (98-99%) достигаются при температурах выше 1340⁰С.

Исследования по продувке синтетических железо-силикатных расплавов системы FeO(Fe₂O₃)-SiO₂ и расплавов с добавками оксидов никеля, кобальта и меди показали, что при температурах выше 1340⁰С система «штейн – шлак - газовая фаза» в каждый данный момент времени продувки находится либо в равновесии, либо в состоянии, весьма близком к нему, что позволяет рассматривать взаимодействие с позиций термодинамики.

Анализ равновесной газовой фазы, отобранной по ходу продувки расплава, показал, что содержание основных компонентов отходящей газовой фазы (H₂, CO и CO₂) меняется незначительно. Более заметные изменения происходят с H₂S: его концентрация начинает увеличиваться после 20-25 минут продувки. Увеличение концентрации H₂S связано с уменьшением a_{FeO} в шлаковом расплаве по мере его продувки.

Выполнены исследования образцов закаленных шлаков и штейнов методами РЭМ и РСМА. На основании этих исследований в совокупности с другими полученными нами данными, высказаны некоторые соображения по поводу механизма восстановления–сульфидирования железа - основного компонента, участвующего во взаимодействии.

По-видимому, восстановительный потенциал, определяемый величиной P_{O₂} исходной смеси, при используемом в опытах диапазоне SO₂/CH₄ от 0,33 до 0,47 оказывается недостаточным для образования металлического железа при данных величинах a_{FeO} в шлаке. Вместе с тем, величина P_{S₂} в газовых смесях при указанных соотношениях SO₂/CH₄ достаточна для образования FeS, причем при SO₂/CH₄=0,47 она выше, чем при SO₂/CH₄=0,33. Имеет место только процесс сульфидирования: степень металлизации образующегося штейна в обоих случаях близка к нулю. На основании этого сделан вывод, что образование сульфида железа может происходить при взаимодействии содержащегося в расплаве железа с сульфидизаторами: H₂S, COS, CS₂, S₂, SH и даже с SO₂. Однако, как показали термодинамические расчеты, реакции сульфидирования железа продуктами восстановления SO₂ термодинамически более предпочтительны, чем реакции сульфидирования диоксидом серы.

Исследования поведения цветных металлов при взаимодействии железо-силикатных расплавов с газовыми смесями SO₂-CH₄ показали, что зависимости изменения содержания никеля, меди и кобальта в штейне и шлаке по ходу продувки имеют вид, традиционный для обеднительных процессов: в начале взаимодействия наиболее интенсивно восстанавливаются-сульфидируются цветные металлы, и образуется богатый штейн, а по мере развития процесса штейн становится беднее и, соответственно, становится более бедным и шлак. Извлече-

ние цветного металла в штейн при этом увеличивается и самым непосредственным образом связано с извлечением в штейн железа.

Общей закономерностью является также то, что при достижении определенного уровня извлечения железа рост извлечения цветного металла практически прекращается. Для никеля это происходит при извлечения железа ~20-25%, для меди – ~27-32%, для кобальта – ~30-35%. Никель, в отличие от меди, сульфидируется газовыми смесями $\text{SO}_2\text{-CH}_4$ несколько хуже.

Одним из наиболее важных вопросов данного исследования было определение оптимального соотношения (диапазона соотношений) SO_2/CH_4 , для которого степень усвоения серы расплавом достигает максимума. Построенная по результатам наших исследований зависимость (рис. 2) показывает, что оптимальный диапазон SO_2/CH_4 находится в пределах от 0,2 до 0,4. Показано, что внутри этого диапазона достигаются и высокие показатели по извлечению цветных металлов в штейн.

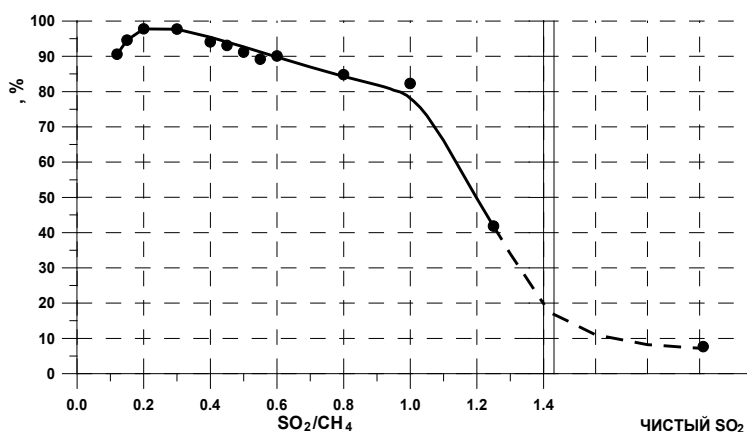


Рис. 2. Зависимость степени усвоения серы расплавом от соотношения SO_2/CH_4 в исходной газовой смеси

Постепенное плавное снижение степени усвоения серы при увеличении $\text{SO}_2/\text{CH}_4 > 0,4$ объясняется уменьшением в продуктах восстановления SO_2 доли H_2S и увеличением доли S_2 . Элементарная сера сульфидирует с меньшей степенью усвоения. При $\text{SO}_2/\text{CH}_4 > 1,0$ происходит резкое снижение степени усвоения серы вследствие того, что значительная часть диоксида серы остается невосстановленной. На степени усвоения серы отрицательно сказывается не только недостаток, но и избыток метана в исходной смеси, так как в этом случае величина P_{S_2} оказывается недостаточной для образования сульфидов.

Результаты опытов по продувке газовыми смесями $\text{SO}_2\text{-CH}_4$ промышленных шлаков подтвердили установленные для синтетических шлаков закономерности восстановительно-сульфидирующего процесса. Показано, что обеднение восстановительно-сульфидирующими газовыми смесями промышленных шлаков автогенных и конвертерных процессов, которые содержат в заметных количествах трехвалентное железо, характеризуется столь же высокими показателями. Так, например, при продувке типичного шлака от конвертирования ни-

келевого штейна газовой смесью с $SO_2/CH_4=0,33$ достигнуто извлечение в штейн, %: Ni – 97-98; Cu – 94-95; Co – 85-92; Fe – 21-25 при степени усвоения серы расплавом 98-99%.

Помимо отмеченных выше оптимальных параметров ведения процесса обеднения шлака газовыми смесями SO_2-CH_4 (температура, диапазон соотношений SO_2/CH_4) установлено также, что величина a_{FeO} в обедняемом шлаковом расплаве не должна снижаться ниже 0,2. В противном случае степень усвоения серы начинает достаточно резко снижаться.

5. Исследование процесса обеднения шлаковых расплавов при продувке их газовыми смесями различного состава на укрупненно-лабораторной установке

Укрупненно-лабораторные исследования проводились на опытной двухзонной установке ОАО «Институт Гипроникель», схема которой представлена на рис. 3.

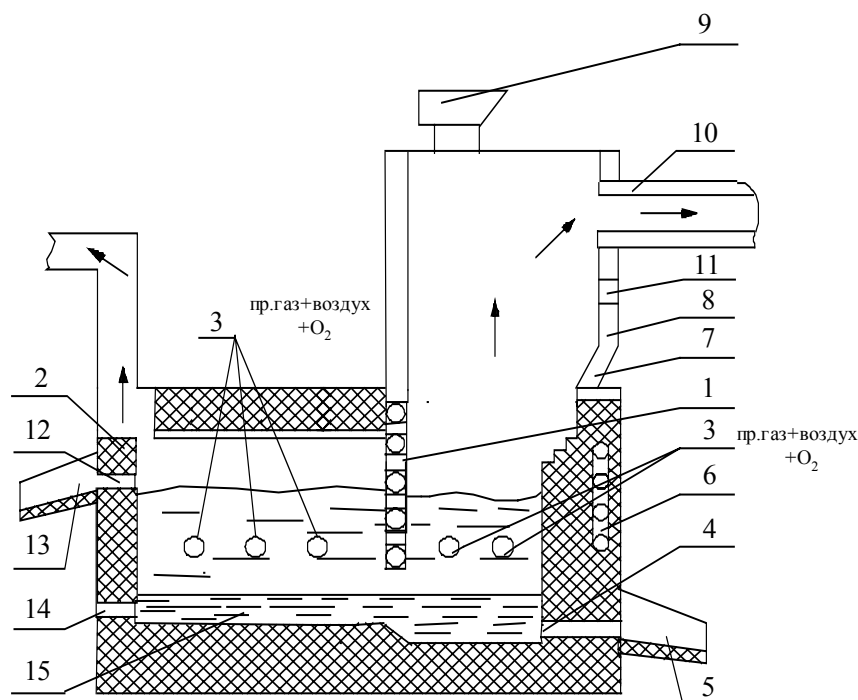


Рис. 3. Опытный двухзонный агрегат

- 1 - перегородка между плавильной зоной и восстановительной;
- 2 –огнеупорная футеровка; 3 - фурмы; 4 - шпур; 5 - желоб;
- 6 - закладной водоохлаждаемый элемент; 7 - конусный кессон шахты;
- 8 - цилиндрический кессон шахты; 9 - загрузочное устройство;
- 10 - газоход; 11 - окно-люк; 12 - шпур шлаковый; 13 - желоб; 14 - шпур аварийный.

Наружные размеры печи: длина - 1700 мм, ширина - 1550 мм, высота - 2830 мм. Внутренние размеры рабочей зоны: длина - 650 мм, ширина - 540 мм, высота - 0,32 мм, площадь пода - 0,35 м².

Для исследований использовалась только плавильная зона агрегата.

Печь оснащена системами воздуходообеспечения, кислородоснабжения, водоснабжения, системой подвода природного газа.

Технические характеристики печи:

- площадь зоны, м ²	- 0,35;
- длина зоны, м	- 0,65;
- ширина зоны, м	- 0,54;
- высота ванны расплава, м	- 0,5;
- емкость по шлаку, кг	- 500;
- производительность фурмы по природному газу, нм ³ /час	до 50;
- количество фурм, шт.	- 2;
- подогрев дутья, °С	до 300;
- расход воздуха, нм ³ /час	- 150-300;
- обогащение дутья кислородом, %	- 35-70;
- интенсивность дутья, нм ³ /м ² ·мин	- 18-35.

Плавки начинались с включения и разогрева гарнисажной электропечи, в которой наплавлялась исходная порция шлака. Разогрев зоны ПВ велся ориентировочно в течение двух часов, затем производилась заливка исходного шлака. Одновременно устанавливался дутьевой режим с $\alpha \approx 1,05$ для приемки расплава без потери температуры, затем отбиралась «нулевая» проба шлака.

Параллельно в гарнисажной печи под небольшим слоем шлака наплавлялась исходная порция штейна и после взвешивания заливалась в опытную печь. Далее переходили на восстановительный режим по дутью, а затем загружали уголь и начинали отбор проб расплава, измерения температуры и анализ отходящих газов.

В качестве исходных материалов для проведения исследований по обеднению использовались шлак холостой продувки и белый матт процесса конвертирования Медного Завода Норильского комбината, состав которых приведен ранее. Для флюсования шлака до содержания SiO₂ около 30% использовался кварцит и кварцевый песок. В качестве топлива использовался природный газ. В качестве восстановителя - антрацит крупностью +10-20 мм. Всего было проведено 3 плавки; переработано 1740 кг шлака и 415 кг белого матта.

Основные технологические параметры обеднительного процесса, составы исходных и полученных в результате обеднения штейнов и шлаков представлены в табл. 1. Микроструктуры исходного шлака и шлака после обеднения представлены на рис. 4 и 5. Результаты исследований образцов шлаков методом РСМА показали, что никаких существенных отличий между шлаками, полученными в лабораторных и укрупненно-лабораторных исследованиях, не наблюдается.

Таблица 1

Результаты укрупненно-лабораторных испытаний по обеднению шлаков

№ плавки	Продукты плавки	Время отбора пробы от начала восстановления, мин	Наличие угля, %	α	P _{O2} газовой фазы, атм	Содержание, %					
						Cu	Ni	Co	Fe _{общ}	S	SiO ₂
1	Шлак исх	До восстановления	-	0,7	0,10 10 ⁻¹¹	1,61	0,52	0,193	34,1	0,17	28,9
	Штейн исх		-			74,7	4,72	0,028	1,0	19,7	-
	Шлак	5	7,2		1,10 10 ⁻¹³	1,48	0,25	0,175	31,3	0,08	28,6
	Шлак	15	7,2		0,96 10 ⁻¹³	1,40	0,18	0,151	31,3	0,23	32,8
	Шлак	25	7,2		2,00 10 ⁻¹³	1,16	0,12	0,083	30,3	0,21	31,6
	Шлак	35	7,2		6,00 10 ⁻¹³	1,34	0,15	0,094	30,4	0,26	28,0
	Шлак	45	7,2		1,40 10 ⁻¹³	1,20	0,12	0,070	29,3	0,28	30,3
	Шлак	55(выпуск)	7,2		0,78 10 ⁻¹³	0,93	0,14	0,075	29,3	0,14	33,0
	Штейн					63,5	4,8	0,185	9,7	19,9	-
2	Шлак исх	До восстановления	-	0,8	8,2 10 ⁻³	2,10	0,72	0,174	38,3	0,33	28,3
	Штейн исх		-			75,0	5,50	0,016	0,4	19,7	-
	Шлак	3	-		1,8 10 ⁻²	1,78	0,70	0,148	37,4	0,13	28,9
	Шлак	12	8,5		1,7 10 ⁻²	1,83	0,43	0,290	41,7	0,36	25,4
	Шлак	22	8,5		5,7 10 ⁻¹⁰	1,42	0,49	0,154	39,8	0,44	27,8
	Шлак	30	8,5		3,8 10 ⁻¹¹	1,89	0,63	0,220	38,5	0,50	28,2
	Шлак	35(выпуск)	8,5		1,1 10 ⁻¹⁰	1,63	0,53	0,140	40,1	0,46	28,2
	Штейн					70,4	6,10	0,07	4,3	18,7	-
3	Шлак исх	До восстановления	-	0,6	5,11 10 ⁻¹²	1,72	0,64	0,172	35,0	0,20	29,2
	Штейн исх		-			76,6	4,62	0,049	1,9	16,3	-
	Шлак	5	-		6,66 10 ⁻¹²	1,53	0,34	0,151	33,1	0,06	30,7
	Шлак	13	-		3,55 10 ⁻¹³	1,24	0,13	0,110	31,6	0,04	31,6
	Шлак	17	6,0		2,72 10 ⁻¹⁴	1,27	0,18	0,070	31,6	0,04	31,7
	Шлак	26	6,0		2,14 10 ⁻¹⁴	1,18	0,09	0,081	31,1	0,17	31,6
	Шлак	31	6,0		2,56 10 ⁻¹⁴	1,03	0,12	0,074	30,8	0,13	32,5
	Шлак	42	6,0		2,71 10 ⁻²²	0,94	0,06	0,044	31,1	0,12	32,0
	Шлак	45(выпуск)	6,0		4,02 10 ⁻¹⁴	0,91	0,08	0,051	30,1	0,11	31,4
	Штейн					57,2	4,80	0,230	17,0	18,8	-

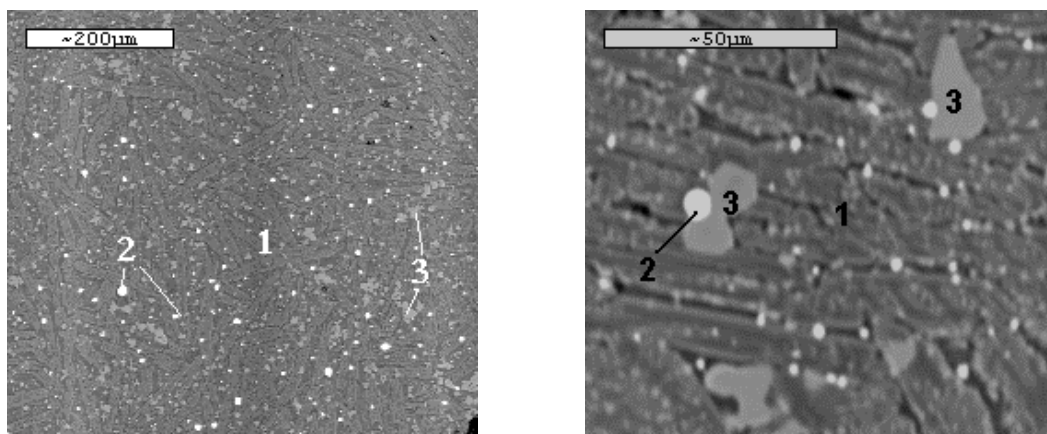


Рис. 4. Типичная микроструктура шлака до начала обеднения
 1 – силикатное стекло (из-за недостаточно высокой скорости охлаждения – раскристаллизовано); 2 – корольки; 3 – шпинель, близкая по составу к магнетиту. Светлые очень мелкие включения представляют собой сульфиды, выпавшие из силикатного расплава при охлаждении

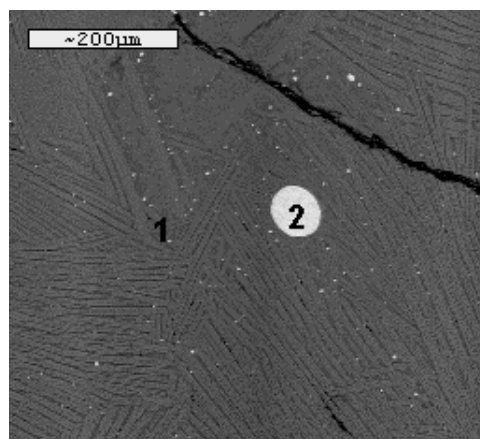


Рис. 5. Типичная микроструктура образца шлака, полученного на выпуске из печи после обеднения (плавка №3)
 1 – силикатное стекло (из-за недостаточно высокой скорости охлаждения - раскристаллизовано); 2 – корольки.

Некоторая разница заключается в том, что силикатное стекло содержит от 4 до 11 % Mg (частично в виде кристаллов, по составу относящихся к системе FeO-MgO-SiO₂), а шпинели, которые были диагностированы в пробах исходного шлака, содержат до 30% Cr. Присутствие указанных выше элементов объясняется взаимодействием шлакового расплава с огнеупорной хромомagneзитовой футеровкой. Корольки практически во всех исследованных образцах являются металлическими, редко встречаются корольки типа "капля в капле" (сульфидная кайма и металлическое ядро). Состав корольков по ходу обеднения закономерно изменяется: по ходу продувки наблюдается повышение содержания в них железа. Аналогичное увеличение содержания железа наблюдается и в штейне.

В целом следует отметить соответствие выбранного режима обеднения полученному результату, т.е. продувка расплава газовой смесью с более низким коэффициентом α привела к получению и более бедных шлаков. С уменьшением α прослеживается увеличение степени восстановления железа и, соответственно, увеличение концентрации последнего в штейне.

Дальнейшее обсуждение результатов построим на основе сравнения с результатами лабораторных опытов, проведенных с исходными материалами того же состава.

Сравнение парциальных давлений кислорода в отходящих газах показывает, что при получении штейнов примерно одинакового состава величина PO_2 в лабораторных опытах была на 2 порядка выше, чем на укрупненно-лабораторной печи. Это свидетельствует о том, что в укрупненно-лабораторных плавках был недостаточно полный контакт восстановительной газовой смеси с расплавом. Недостаточно эффективным было использование твердого восстановителя, окисляющегося на поверхности ванны расплава и, соответственно, не участвующего в восстановительных процессах.

Таким образом, в укрупненно-лабораторной печи газовая фаза не является равновесной по отношению к расплавам: шлаку и штейну. Однако, по видимому, достигается состояние равновесия между шлаком и штейном. Такой вывод можно сделать после сравнения содержаний цветных металлов в шлаке в экспериментах разного масштаба. На рис. 6 и 7 показаны зависимости, полученные в укрупненно-лабораторных плавках и в лабораторных, при продувке расплавов шлак – белый матт.

Как видно из графиков, одинаковый результат процесса обеднения шлака по никелю и кобальту достигается как в лабораторных, так и укрупненных исследованиях при близких содержаниях железа в штейне. То же можно отметить и про медь: одинаковое ее содержание в шлаке достигается при близких концентрациях меди в штейне.

Поскольку зависимости, полученные для лабораторного и укрупненно-лабораторного масштаба могут рассматриваться как практически общий массив, то можем заключить, что в условиях равновесного взаимодействия штейна и шлака для достижения общего содержания никеля в шлаке 0,2% нужно процесс обеднения вести до достижения содержания железа в штейне 4-7%. Содержание кобальта в шлаке на уровне 0,09% обеспечивается содержанием железа в штейне 7-10%, а содержание меди на уровне 1% - при содержании меди в штейне 62-64% (соответствует содержанию железа 8-11%).

Таким образом, для одновременного достижения допустимого уровня потерь со шлаком всех цветных металлов требуется получение штейнов, содержащих 8-10% Fe.

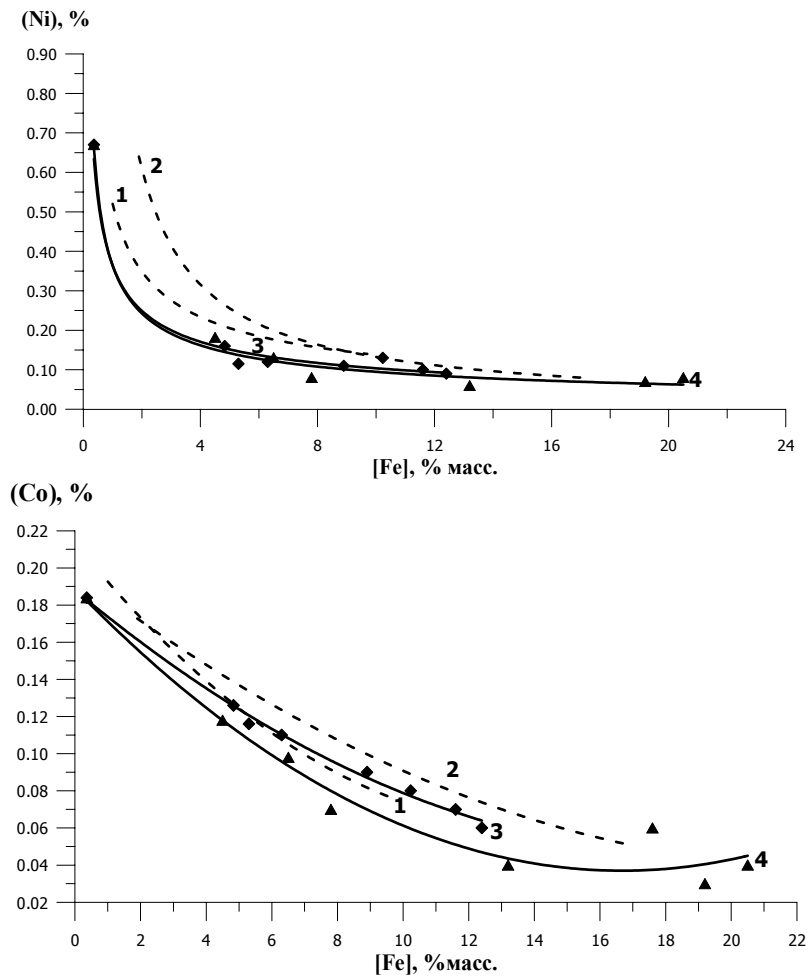


Рис. 6. Зависимости общих содержаний никеля и кобальта в шлаке от содержания железа в штейне.
 Обозначение: 1, 2 – результаты укрупненно-лабораторных испытаний;
 3, 4 – результаты лабораторных исследований

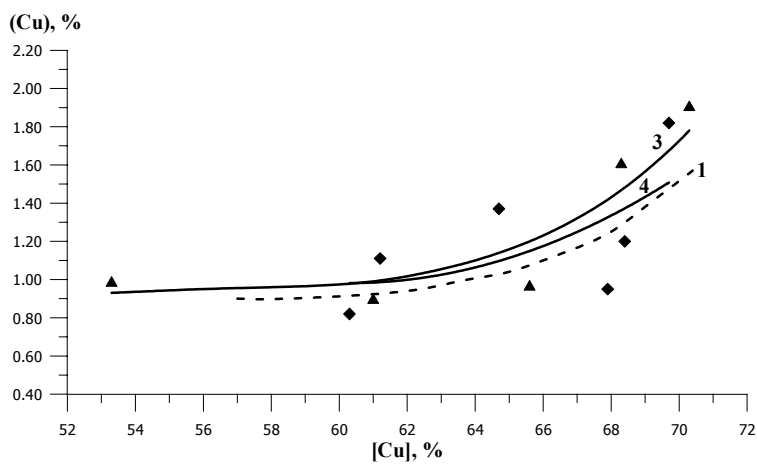


Рис. 7. Зависимости содержания меди в шлаке от ее содержания в штейне.
 Обозначение: 1, 2 – результаты укрупненно-лабораторных испытаний;
 3, 4 – результаты лабораторных исследований

ВЫВОДЫ

1. Проведен комплекс исследований, включающий термодинамический анализ, лабораторные исследования и укрупненные испытания, направленных на изучение и совершенствование технологии обеднения шлаков на основе железа, содержащих никель, кобальт и медь, методом продувки расплава восстановительными и восстановительно-сульфидирующими газовыми смесями.

2. Выполнен термодинамический анализ процесса восстановления оксидных расплавов, содержащих цветные металлы, газовыми смесями с различным парциальным давлением кислорода. Результаты термодинамического анализа подтвердили невозможность восстановления из шлакового расплава никеля и, особенно, кобальта без одновременного существенного восстановления железа.

3. Выполнен термодинамический анализ взаимодействия FeO , Fe_3O_4 , Fe_2SiO_4 , NiO , CoO и Cu_2O с газовыми смесями, содержащими SO_2 и CH_4 . Установлены следующие основные закономерности взаимодействия:

- зависимости степени усвоения серы от соотношения SO_2/CH_4 в исходной газовой смеси в диапазоне от 0,1 до 2,0 характеризуются максимумом;

- основными компонентами равновесной газовой фазы являются: H_2 , H_2O , CO , CO_2 , SO_2 , H_2S , S_2 , COS и SH . Их суммарное содержание составляет 99,96% об. Другие газы (SO , S_2O , CS_2 и др.) присутствуют в весьма незначительных количествах;

- увеличение в равновесной газовой фазе концентраций серосодержащих веществ и, соответственно, снижение степени усвоения серы наблюдается для взаимодействия Me_xO_y с SO_2 и CH_4 при: 1) снижении $a_{\text{Me}_x\text{O}_y}$ в оксидно-силикатном расплаве; 2) снижении a_{Me} и увеличении a_{S} в сульфидно-металлическом расплаве (снижении степени металлизации штейна).

4. Создана лабораторная установка, обеспечивающая нагрев до температуры до 1600°C и поддержание ее с точностью $\pm 5^\circ$; систему подготовки и подачи газовых смесей необходимого состава; систему подачи отходящих газов из реактора на масс-спектрометрический газоанализатор непрерывного действия ЭМГ-20-1. Для продувки использовали смеси состоящие из CO_2 , CO и H_2 и SO_2 и CH_4 . Вариации составов газовых смесей обеспечивали получение парциальных давлений кислорода и серы, равных тем, которые могут быть получены в промышленных условиях. Величина навески шлака составляла 30-100 г, температуру варьировали в пределах $1200-1400^\circ\text{C}$. Отобранные пробы шлака исследовали дополнительно для определения форм нахождения в них цветных металлов методами РЭМ и РСМА. Для исследований использовали синтетические шлаки, а также производственные шлаки конвертерных процессов, печей взвешенной плавки и печей Ванюкова Норильского комбината.

5. Проведен комплекс исследований, включающий лабораторные исследования и укрупненные испытания процесса обеднения конвертерных шлаков, содержащих, %: Cu - 4-5; Ni - 1,7-1,8; Co - 0,19; Fe - 50-54; SiO_2 - 13-20.

5.1. В опытах по обеднению без введения извлекающей фазы показано, что образуется шлак, содержащий, %: Cu - 0,6-0,8; Ni - 0,11-0,20; Co - 0,08-0,12; и сплав состава, %: Cu - 50-60; Ni - 20-25; Co - 0,9-1,3; Fe - 15-25; S - 2-4. Выход сплава составляет 5-6% от количества исходного шлака. Показано, что приемлемый результат по обеднению шлаков достигается при соотношении восстановленных Cu:Ni - 2,4-2,5:1, соотношение восстановленных Fe:Ni - 1-2:1, а соотношение восстановленных Fe:Co - 15-18:1.

5.2. При обеднении шлаков в присутствии белого матта с увеличением P_{O_2} от $0,53 \cdot 10^{-11}$ до $14,76 \cdot 10^{-11}$ атм наблюдается рост растворимых потерь никеля и кобальта. При этом содержание растворенной меди в диапазоне ее концентраций в штейне 50-60% (при постоянном содержании SiO_2 в шлаке ~30%) находится на уровне 0,3%, а при концентрации свыше 60% достаточно резко растет, достигая ~ 0,55-0,60% при концентрации в штейне на уровне 70%. Показано, что приемлемый результат обеднения по кобальту достигается при соотношении восстановленных Fe:Co = 35-45:1.

5.3. В опытах по обеднению с использованием в качестве извлекающей фазы штейна, содержащего 16,5 % железа, и рудного концентрата, содержащего 33,3% железа, достигнуты существенно более высокие показатели обеднения. В частности, установлено, что при использовании рудного концентрата содержание меди снижается от ~1,3 до ~0,5%; никеля - от ~0,16 до ~0,04%; кобальта - от ~0,7 до ~0,02%.

5.4. Проведены испытания по обеднению шлаков холостых продувок в опытной печи Ванюкова с полезной площадью 0,2 м². Обеднение осуществлялось в присутствии белого матта. Коэффициент расхода кислорода α варьировали в пределах от 0,6 до 0,85, количество твердого восстановителя - до 8%. Установлено, что при коэффициенте расхода кислорода $\alpha=0,6-0,7$ и расходе восстановителя до 6% достигается приемлемый по обеднению результат: содержание в шлаке Cu - 0,91-0,93%, Ni - 0,08-0,14%, Co - 0,05-0,08%.

5.5. Лабораторными исследованиями и укрупненными испытаниями показано, что в условиях равновесного взаимодействия штейна и шлака для достижения общего содержания никеля в шлаке 0,2% нужно процесс обеднения вести до достижения содержания железа в штейне 4-7%. Содержание кобальта в шлаке на уровне 0,09% обеспечивается содержанием железа в штейне 7-10%, а содержание меди на уровне 1% - при содержании меди в штейне 62-64% (соответствует содержанию железа 8-11%).

5.6. Полученные в настоящих исследованиях результаты использованы при корректировке проекта двухзонной печи Ванюкова на Медном заводе Норильского комбината и технологического регламента двухзонного агрегата комбината «Печенганикель».

6. Выполнены экспериментальные исследования по взаимодействию оксидно-силикатных расплавов различного типа с газовыми смесями, содержащими диоксид серы и метан.

6.1. Установлены следующие общие закономерности процесса, обеспечивающие степень усвоения серы расплавом свыше 95%. Ими являются: соотношение $(\text{SO}_2 + \Sigma \text{O}_2) / \text{CH}_4$ от 0,20 до 0,40; температура расплава – не менее 1360°C ; активность FeO в шлаковом расплаве – не менее 0,2 (при выборе в качестве стандартного состояния расплава чистого FeO); содержание SO_2 в сульфидирующей газовой смеси (без учета объемной доли восстановительного газа) - не ниже 15% об.; соотношение объемов газовых смесей на обеднение и обогрев - не менее 4:1. Показано, что извлечение в штейн цветных металлов прямым образом не зависит от состава восстановительно-сульфидирующей смеси, а определяется степенью извлечения в штейн железа, которая увеличивается: 1) с увеличением соотношения $(\text{SO}_2 + \Sigma \text{O}_2) / \text{CH}_4$ в пределах оптимального диапазона; 2) по мере увеличения продолжительности продувки.

6.2. На основании полученных данных разработан технологический регламент на обеднение шлаков, образующихся при плавке медного рудного концентрата в двухзонной печи Ванюкова. Полная стоимость проекта (без возвратного НДС) 90,72 миллиона US\$. Чистый дисконтированный доход (NPV) 69,4 миллиона US\$. Внутренняя норма доходности (IRR) 43,7%. Прирост чистой прибыли (на глубину исследования 10 лет) 215,0 миллиона US\$. Срок окупаемости дисконтированный 2 года 10 месяцев.

Основные положения диссертации опубликованы в работах:

1. Фомичев В.Б., Цымбулов Л.Б., Цемехман Л.Ш., Войханская Н.Л. Взаимодействие железо-силикатного расплава с газовыми смесями, содержащими диоксид серы и метан// Цветные металлы. – 2000. - №9. – С. 114-117.
2. Фомичев В.Б., Цымбулов Л.Б., Цемехман Л.Ш., Войханская Н.Л. Исследование взаимодействия железо-силикатного расплава с восстановительно-сульфидирующими газовыми смесями// «Актуальные проблемы развития цветной металлургии и подготовки кадров»: Труды науч.-практ. конф. – Екатеринбург, 2000. - Вестник УГТУ-УПИ. -№1(9)-2000.
3. 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»: Труды науч.-практ. конф. – Екатеринбург, 2000. - Вестник УГТУ-УПИ. -№1(9)-2000.
4. Tsybulov L.B., Tsemekhman L.Sh., Fomichev V.B., Voykhanskaya N.L. Cleaning of Copper Containing Slag Melts by Sulphidizing Gas Mixtures// Proc. of the Int. Conf. Metallurgy, Refractories and Environment, Stara Lesna, Slovakia, 2002.
5. Фомичев В.М., Князев М.В., Рюмин А.А. и др. Исследование процесса обеднения шлаков продувкой их газовыми смесями с различным парциальным давлением кислорода// Цветные металлы. – 2002. - №9. – С. 32-36.
6. L. Sh. Tsemekhman, A. G. Ryabko, V. B. Fomichev at al. Mechanisms of Cu-Ni-Co-containing slags cleaning by oxidizing-reduction gas mixtures//Proc. of the Yazawa International Symposium, San Diego, USA, 2003.