

Оптимизация процесса конвертирования штейна совместной плавки окисленных никелевых и сульфидных медных руд на основе термодинамического моделирования

© 2022 г. А.М. Ключников, Г.И. Мальцев

Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия

Статья поступила в редакцию 03.03.22 г., доработана 08.04.22 г., подписана в печать 06.05.22 г.

Аннотация: В работе представлены результаты термодинамического моделирования конвертирования медно-никелевого штейна (11,3 мас.% Ni + Cu + Co; 61,5 мас.% Fe; 25,9 мас.% S) совместной плавки окисленной никелевой и сульфидной медной руд. Расчеты проводились в приближении идеальных молекулярных растворов с использованием программного комплекса HSC Chemistry («Outotec Research Oy», Финляндия). Показана возможность выделения фэйнштейна, конвертерного шлака и газовой фазы. Оценки условных констант равновесия обменных реакций между фэйнштейном и шлаком ($K_{\text{Ni/Fe}} = 0,004 \pm 0,005$, $K_{\text{Co/Fe}} = 0,056 \pm 0,099$) близки к идеальным значениям. С применением методики математического планирования эксперимента проведена статистическая обработка данных. В качестве изучаемых факторов были выбраны температура конвертирования ($t = 1100 \div 1300$ °C) и индекс полноты окисления железа и серы ($q = 0,9 \div 1,0$), определяющий расход воздуха и флюса (SiO_2). Полученные математические модели процесса использованы для его оптимизации. Показано, что наилучшие показатели конвертирования могут быть достигнуты при $t = 1150$ °C и $q = 0,950$: фэйнштейн будет содержать 70,7 мас.% Ni + Cu + Co. При выходе 8,74 % от массы шихты извлечение в фэйнштейн никеля, меди и кобальта составит 67,9, 97,9 и 9,1 мас.% соответственно. Предполагаемые расходы воздуха (145,1 м³ (при нормальных условиях) на 100 кг штейна) и SiO_2 (34,4 кг на 100 кг штейна), а также выход шлака (89,1 % от массы шихты) близки к практическим нормативным данным. Результаты исследования подтверждают возможность рентабельной переработки бедных медно-никелевых штейнов и после экспериментальной проверки могут быть использованы при разработке схем автоматизации конвертерных отделений действующих и проектируемых производств.

Ключевые слова: окисленная никелевая руда, сульфидная медная руда, штейн, конвертирование, термодинамическое моделирование, оптимизация.

Ключников А.М. — канд. техн. наук., ст. науч. сотрудник лаборатории пирометаллургии цветных металлов, Институт металлургии Уральского отделения РАН (ИМЕТ УрО РАН) (620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, 101).
E-mail: amk8@mail.ru.

Мальцев Г.И. — докт. техн. наук., ст. науч. сотрудник лаборатории пирометаллургии цветных металлов, ИМЕТ УрО РАН.
E-mail: maltsewg@yandex.ru.

Для цитирования: Ключников А.М., Мальцев Г.И. Оптимизация процесса конвертирования штейна совместной плавки окисленных никелевых и сульфидных медных руд на основе термодинамического моделирования. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2022. Т. 28. No. 6. С. 12–21. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2022-6-12-21.

Optimization of converting process for matte of oxidized nickel ores and sulfide copper ores joint smelting based on thermodynamic simulation

A.M. Klyushnikov, G.I. Maltsev

Institute of metallurgy of the Ural branch of the Russian Academy of Sciences (IMET UB RAS), Ekaterinburg, Russia

Received 03.03.2022, revised 08.04.2022, accepted for publication 06.05.2022

Abstract: The paper presents the results obtained in the thermodynamic modeling of converting copper-nickel matte (11.3 wt.% Ni + Cu + Co, 61.5 wt.% Fe, 25.9 wt.% S) produced by joint smelting of oxidized nickel ore and sulfide copper ore. Calculations were made in the approximation of ideal molecular solutions using the HSC Chemistry software package (Outotec Research Oy, Finland). The possibility of low-iron matte, converter slag and gas phase separation was shown. Estimated conditional equilibrium constants of exchange reactions

between low-iron matte and slag ($K_{\text{Ni/Fe}} = 0.004 \pm 0.005$, $K_{\text{Co/Fe}} = 0.056 \pm 0.099$) are close to ideal values. Statistical data processing was carried out using the mathematical experiment planning method. The converting temperature ($t = 1100 \div 1300$ °C) and iron and sulfur oxidation completeness level ($q = 0.9 \div 1.0$) determining the air and flux (SiO_2) consumption were chosen as the factors to study. Obtained mathematical models of the process were used for its optimization. It was shown that the best converting performance can be achieved at $t = 1150$ °C and $q = 0.950$ when the low-iron matte contains 70.7 wt.% Ni + Cu + Co. At a yield of 8.74 % of the charge mass, the nickel, copper and cobalt recovery rates are 67.9, 97.9 and 9.1 %, respectively. The supposed air consumption (145.1 m^3 (under normal conditions) per 100 kg of matte) and SiO_2 (34.4 kg per 100 kg of matte) as well as slag yield (89.1 % of the charge mass) are close to working regime parameters. The results of the study confirm the possibility of cost-effective processing of poor copper-nickel matte and after experimental verification they can be used to develop automation flowcharts for converter departments at existing and designed production facilities.

Keywords: oxidized nickel ore, sulfide copper ore, matte, converting, thermodynamic modeling, optimization.

Klyushnikov A.M. — Cand. Sci. (Eng.), senior research scientist of Laboratory of non-ferrous metals pyrometallurgy, Institute of metallurgy of the Ural branch of the Russian Academy of Sciences (IMET UB RAS) (620016, Russia, Ekaterinburg, Amundsen str., 101). E-mail: amk8@mail.ru.

Maltsev G.I. — Dr. Sci. (Eng.), senior research scientist of Laboratory of non-ferrous metals pyrometallurgy, IMET UB RAS. E-mail: maltsewg@yandex.ru.

For citation: Klyushnikov A.M., Maltsev G.I. Optimization of converting process for matte of oxidized nickel ores and sulfide copper ores joint smelting based on thermodynamic simulation. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy)*. 2022. Vol. 28. No. 6. P. 12–21 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2022-6-12-21.

Введение

Одной из проблем современной металлургии меди и никеля является снижение эффективности действующих производств, связанное с усложнением вещественного состава руд. Так, сульфидные (колчеданные) медные руды ряда месторождений Урала отличаются повышенным (до 0,2 мас.%) содержанием кобальта, изоморфно замещающего железо в составе пирита [1, 2]. Такие руды перерабатывают по традиционной технологии, включающей флотационное обогащение с получением селективных медных концентратов, направляемых на пиро- или гидрометаллургические переделы [3–5]. При этом до 90 % кобальта переходит в пиритные хвосты обогащения [6], рациональных путей утилизации которых до сих пор не найдено. Известные способы прямой пирометаллургической переработки медно-кобальтовых руд [7] применимы лишь для богатого сырья, геотехнологические методы [8] отличаются малой эффективностью. Наряду с этим до сих пор не решена проблема эффективной переработки окисленных никелевых руд Уральских месторождений. Известные пирометаллургические, гидрометаллургические и комбинированные технологии [9, 10] в настоящий момент не могут обеспечить достаточный уровень рентабельности извлечения из них никеля и кобальта.

Решением указанной проблемы может стать развитие технологий, основанных на принципе совместной переработки руд из месторождений различающихся геолого-промышленных типов [11–14].

Применительно к окисленным никелевым и сульфидным медным рудам это предполагает прямую плавку их смесей с получением медно-никелевого штейна и отвального шлака [15, 16]. Перспективы такого подхода определяются следующими факторами:

- варьированием пропорций компонентов шихты можно будет регулировать выходы и составы продуктов плавки, а также свести к минимуму выделение серы в газовую фазу;

- предварительный частичный окислительный обжиг (с извлечением основной части серы в богатые SO_2 -газы) сульфидной руды позволит вести плавку в сократительном режиме (в нейтральной или слабовосстановительной атмосфере), что будет способствовать концентрированию в штейне не только никеля, меди и драгоценных металлов, но и кобальта;

- окисленная руда выступит в роли флюса;

- в голове схемы будут получены медно-никелевый штейн, пригодный для переработки известными способами [10, 17], и отвальный шлак;

- присутствие в штейне меди снизит потери никеля и кобальта со шлаками [7].

Значительно сократить трудозатраты при экспериментальном опробовании новых технологий позволяет предварительное термодинамическое моделирование с использованием специализированных программных комплексов, в частности пакета прикладных программ HSC Chemistry («Outotec Research Oy», Финляндия) [18, 19]. При-

меры его применения к системам, характерным для технологии цветных металлов, описаны в работах [20–24]. В рамках разработки научных основ нового способа совместной переработки окисленных никелевых и сульфидных медных руд ранее выполнено термодинамическое моделирование фазообразования при нагреве их смесей, созданы расчетные модели, спрогнозированы показатели и обоснован режим плавки [25], а полученные результаты подтверждены лабораторными экспериментами [16]. В то же время применительно к следующему переделу — конвертированию штейна — подобные задачи не решены. Опубликованные результаты компьютерного термодинамического моделирования конвертирования селенидных [26] и сульфидных [27] медных штейнов могут быть приняты во внимание лишь отчасти.

Цель настоящей работы — термодинамическое моделирование конвертирования бедного по цветным металлам штейна совместной плавки окисленной никелевой и сульфидной медной руд, разработка математической модели и оптимизация процесса.

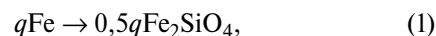
Методика исследований

С использованием модуля Equilibrium Composition программного комплекса HSC Chemistry 6.12 осуществляли расчет равновесного состава многофазных систем при заданных температуре и давлении по алгоритму минимизации суммарной энергии Гиббса [18]. Расчеты выполняли в приближении идеальных молекулярных растворов.

Конденсированную часть исходной системы формировали на основе штейна, полученного при термодинамическом моделировании плавки смеси окисленной никелевой руды, продукта частичного (с десульфуризацией ~78 %) окислительного обжига сульфидной медной руды, оксида кальция и углерода, взятых в массовом соотношении 100 : 60 : 10 : 2 соответственно [25], и кварцсодержащего флюса. Элементный состав штейна, мас. %: 61,5 Fe, 25,9 S, 6,3 Ni, 4,2 Cu, 0,8 Co, 1,2 Zn, 0,1 Pb и 0,006 As (11,3 Ni+Cu+Co). Фазовый состав штейна, мас. %: 65,5 FeS, 19,6 Fe, 5,1 Ni, 1,7 ZnS, 2,5 Cu, 1,7 Cu₂S, 1,4 NiS, 1,1 CuFeS₂, 0,6 Co, 0,5 Ni₃S₂, 0,2 CoS, 0,1 PbS, 0,01 As₂S₃ [25].

Рациональный состав флюса принят на основе состава природных кварцитов, применяемых в практике работы металлургических предприятий, мас. %: 92 SiO₂, 3 Fe₂O₃, 3 Al₂O₃, 2 CaO.

Для имитации продувки расплава воздухом в состав системы включали смесь газов, содержащую 21 об.% O₂ и 79 об.% N₂ (давление газовой фазы принимали равным 0,1 МПа). Потребное количество O₂ и SiO₂ рассчитывали по массе железа и серы в исходной системе в соответствии со схемами



где q — индекс полноты окисления железа и серы, варьируемый в диапазоне 0,9–1,0 с шагом 0,025.

Конденсированная часть исходной системы при указанных соотношениях компонентов включала (на 100 кг штейна при $t = 25^\circ\text{C}$), кг: 65,5 FeS, 19,6 Fe, 5,1 Ni, 1,7 ZnS, 2,5 Cu, 1,7 Cu₂S, 1,4 NiS, 1,1 CuFeS₂, 0,6 Co, 0,5 Ni₃S₂, 0,2 CoS, 0,1 PbS, 0,01 As₂S₃, 32,6–36,2 SiO₂, 1,1–1,2 Fe₂O₃, 1,1–1,2 Al₂O₃, 0,7–0,8 CaO. Объемы газов (при нормальных условиях) составляли, м³: 28,9–32,1 O₂, 108,6–120,7 N₂. Температуру в системе изменяли в интервале 1100–1300 °C с шагом 50 °C.

Цикл моделирования включал расчет количеств соединений, термодинамически устойчивых при заданных значениях температуры, давления и индекса полноты окисления железа и серы (q). Соединения разделили на три группы:

1) газы: N₂, SO₂, SO₃, S₂, Zn, H₂O, O₂, As₂S₃, As₂O₃, As₄S₄, PbS;

2) простые и сложные оксиды в конденсированном состоянии: Al₂O₃, Al₄Mg₂Si₅O₁₈, Al₂Si₂O₇, Al₂SiO₅, CaAl₂SiO₆, (CaFe)_{0,5}SiO₃, Ca₃Mg(SiO₄)₂, CaMgSiO₄, CaMgSi₂O₆, Ca₃SiO₅, CaO, Ca₂Fe₂O₅, CaAl₂Si₂O₈, CaAl₂SiO₆, SiO₂, CuFe₂O₄, ZnFe₂O₄, CaSiO₃, CaFeSiO₄, Fe₂SiO₄, FeSiO₃, FeO, Fe₂O₃, Fe₃O₄, MgO, MgAl₂O₄, MgFe₂O₄, MgSiO₃, Mg₂SiO₄, As₂O₃, As₂O₅, CoO, NiO, ZnO, CuO, Cu₂O, PbO;

3) сульфиды, находящиеся в конденсированном состоянии: FeS, Ni₃S₂, NiS, CuS, Cu₂S, Cu₅FeS₄, CuFeS₂, As₂S₃, As₄S₄, CaS, ZnS, PbS, CoS, FeS₂, и металлы Fe, Ni, Cu, Co.

При этом соединения из группы сульфидов и металлов относили к файнштейну, а из группы оксидов — к шлаку. Для каждой группы определяли массовые доли соединений, затем с помощью модуля Mineralogy Iteration (HSC Chemistry 6.12) составы пересчитывали на элементы. На основе полученных данных оценивали показатели процесса конвертирования. Извлечение ($\varepsilon_{\text{Me}}^{\text{фшт}}$, %) цветных

металлов (Me — Ni, Cu, Co) в файнштейн рассчитывали по формуле

$$\varepsilon_{\text{Me}}^{\text{фшт}} = 100 \frac{m^{\text{фшт}} \beta_{\text{Me}}^{\text{фшт}}}{m^{\text{шт}} \beta_{\text{Me}}^{\text{шт}}}, \quad (3)$$

где $m^{\text{фшт}}$ и $m^{\text{шт}}$ — массы файнштейна и штейна, кг; $\beta_{\text{Me}}^{\text{фшт}}$ и $\beta_{\text{Me}}^{\text{шт}}$ — содержания металлов в файнштейне и штейне соответственно, мас. %.

Выходы файнштейна ($\gamma^{\text{фшт}}$, %) и конвертерного шлака ($\gamma^{\text{кшл}}$, %) от массы шихты (штейна и флюса) определяли по выражению

$$\gamma^{\text{фшт(кшл)}} = 100 \frac{m^{\text{фшт(кшл)}}}{m^{\text{шт}} + m^{\text{фл}}}, \quad (4)$$

где $m^{\text{кшл}}$ и $m^{\text{фл}}$ — массы конвертерного шлака и флюса соответственно, кг.

Степень металлизации файнштейна (α , %) находили как отношение суммы содержаний в нем металлов в элементном виде ($\beta_{\text{Ni}}^{\text{мет}}$, $\beta_{\text{Cu}}^{\text{мет}}$, $\beta_{\text{Co}}^{\text{мет}}$, $\beta_{\text{Fe}}^{\text{мет}}$, мас. %) к их общему суммарному содержанию ($\beta_{\text{Ni}}^{\text{фшт}}$, $\beta_{\text{Cu}}^{\text{фшт}}$, $\beta_{\text{Co}}^{\text{фшт}}$, $\beta_{\text{Fe}}^{\text{фшт}}$, мас. %):

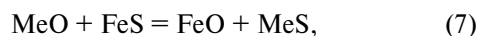
$$\alpha = 100 \frac{\beta_{\text{Ni}}^{\text{мет}} + \beta_{\text{Cu}}^{\text{мет}} + \beta_{\text{Co}}^{\text{мет}} + \beta_{\text{Fe}}^{\text{мет}}}{\beta_{\text{Ni}}^{\text{фшт}} + \beta_{\text{Cu}}^{\text{фшт}} + \beta_{\text{Co}}^{\text{фшт}} + \beta_{\text{Fe}}^{\text{фшт}}}. \quad (5)$$

Степень десульфуризации (D_S , %) оценивали по уравнению

$$D_S = 100 \frac{m^{\text{г}} \beta_S^{\text{г}}}{m^{\text{шт}} \beta_S^{\text{шт}}}, \quad (6)$$

где $m^{\text{г}}$ — масса газовой фазы, кг; $\beta_S^{\text{г}}$ и $\beta_S^{\text{шт}}$ — содержания серы в газовой фазе и штейне соответственно, мас. %.

Условные константы равновесия ($K_{\text{Me/Fe}}$) обменных реакций между файнштейном и шлаком (Me — Ni, Co):



определяли по формуле [7]

$$K_{\text{Me/Fe}} = \frac{\beta_{\text{Me}}^{\text{кшл}} \beta_{\text{Fe}}^{\text{фшт}}}{\beta_{\text{Fe}}^{\text{кшл}} \beta_{\text{Me}}^{\text{фшт}}}, \quad (8)$$

где $\beta_{\text{Me}}^{\text{фшт}}$ и $\beta_{\text{Me}}^{\text{кшл}}$ — содержания металлов в файнштейне и конвертерном шлаке соответственно, мас. %.

Статистическую обработку полученных данных выполняли с использованием методики математического планирования эксперимента, изложенной в работе [28]. Изучаемыми факторами выбрали температуру (X_1) и индекс полноты окисления железа и серы (X_2), функциями отклика — безразмерные функционалы, характеризующие усредненное извлечение целевых металлов в файнштейн (Y_ε) и суммарное содержание этих металлов в файнштейне (Y_β), определяемые выражениями

юющие усредненное извлечение целевых металлов в файнштейн (Y_ε) и суммарное содержание этих металлов в файнштейне (Y_β), определяемые выражениями

$$Y_\varepsilon = 0,01 \sqrt[3]{\varepsilon_{\text{Ni}}^{\text{фшт}} \varepsilon_{\text{Cu}}^{\text{фшт}} \varepsilon_{\text{Co}}^{\text{фшт}}}, \quad (9)$$

$$Y_\beta = 0,01 (\beta_{\text{Ni}}^{\text{фшт}} + \beta_{\text{Cu}}^{\text{фшт}} + \beta_{\text{Co}}^{\text{фшт}}). \quad (10)$$

Матрица соответствующего двухфакторного ($l = 1, 2$, где l — число факторов) теоретического эксперимента на пяти уровнях ($p = 1 \div 5$) представлена в табл. 1. Для каждого X_l рассчитывали среднее арифметическое значений экспериментальных функций отклика $Y_{\varepsilon,l}(X_l)_p$ ($Y_{\beta,l}(X_l)_p$), соответствующее каждому p , по полученным парам чисел методом наименьших квадратов получали уравнение регрессии, представляющее собой частную функцию отклика $Y_{\varepsilon,l}(X_l)$ ($Y_{\beta,l}(X_l)$), и затем вычисляли ее теоретическое (расчетное) значение ($Y_{\varepsilon,l}(X_l)_p$ ($Y_{\beta,l}(X_l)_p$)) для каждого p . Обобщенные функции отклика ($Y_{\varepsilon,\text{п}}(X_1, X_2)$ и $Y_{\beta,\text{п}}(X_1, X_2)$) находили по выражениям

$$Y_{\varepsilon,\text{п}}(X_1, X_2) = \frac{Y_{\varepsilon,1}(X_1) Y_{\varepsilon,2}(X_2)}{Y_{\varepsilon,\text{ср}}}, \quad (11)$$

$$Y_{\beta,\text{п}}(X_1, X_2) = \frac{Y_{\beta,1}(X_1) Y_{\beta,2}(X_2)}{Y_{\beta,\text{ср}}}, \quad (12)$$

где $Y_{\varepsilon,\text{ср}}$ и $Y_{\beta,\text{ср}}$ — общие средние частных функций отклика.

Статистическую значимость (для доверительной вероятности $P = 95$ %) функций отклика оценивали по величине коэффициента корреляции (R) и его уровню значимости (t_R) по уравнениям [28]

$$R = \sqrt{1 - \frac{(N-1) \sum_{j=1}^N (Y_j - Y_p)^2}{(N-K-1) \sum_{j=1}^N (Y_j - Y_{\text{ср}})^2}}, \quad (13)$$

$$t_R = \frac{R \sqrt{N-K-1}}{1-R^2}, \quad (14)$$

где N — число описываемых точек, K — число действующих факторов, $Y_{\text{ср}}$ — среднее экспериментальное значение функции.

Ошибку обобщенных функций (σ , абс. %) вычисляли по формуле

$$\sigma = \frac{\sum_{j=1}^N (Y_j - Y_p)^2}{N-K-1}. \quad (15)$$

Результаты и их обсуждение

Результаты термодинамического моделирования (рис. 1 и табл. 1) показывают, что продувка штейна воздухом при заданных режимных параметрах ($t = 1100\div 1300$ °C, $q = 0,9\div 1,0$) ведет к формированию трех продуктов: файнштейна, конвертерного шлака и газа. Выход файнштейна составляет 5,16–11,30 % от массы шихты. В нем содержится, мас. %: 25,6–36,9 Ni, 27,1–53,5 Cu, 0,3–1,1 Co, 1,5–9,1 Fe и 19,0–26,3 S. Степень металлизации демонстрирует значительные колебания ($\alpha = 1,4\div 21,3$), однако в целом находится на невысоком уровне. Извлечение в файнштейн целевых металлов меняется в широких пределах: 29,0–82,3 % для никеля, 91,4–98,7 % для меди и 2,9–20,9 % для кобальта. Остатки металлов переходят в конвертерный шлак (87,9–98,4 % от шихты), содержащий, мас. %:

0,9–3,5 Ni, 0,04–0,3 Cu, 0,5–0,6 Co. Близость соотношения $\beta_{\text{SiO}_2}^{\text{кшл}} : \beta_{\text{Fe}}^{\text{кшл}}$ к 0,5 ($\beta_{\text{SiO}_2}^{\text{кшл}} : \beta_{\text{Fe}}^{\text{кшл}} = 0,53\div 0,58$) указывает на то, что вязкость и температура плавления шлака будут отвечать требованиям к аналогичным промышленным продуктам [7]. Условные константы равновесия ($K_{\text{Ni/Fe}} = 0,004\div 0,005$, $K_{\text{Co/Fe}} = 0,056\div 0,099$) во всех вариантах моделирования близки к их идеальным значениям ($K_{\text{Ni/Fe}} = 0,004$, $K_{\text{Co/Fe}} = 0,070$) [7].

Статистическая обработка результатов термодинамического моделирования в границах плана теоретического эксперимента, представленного в табл. 1 (табл. 2–4 и рис. 2), показала, что частные функции отклика можно описать полиномами первого порядка:

$$Y_{\varepsilon,1}(X_1) = -0,0004X_1 + 0,7985, \quad (16)$$

$$Y_{\varepsilon,2}(X_2) = -2,8132X_2 + 3,0437, \quad (17)$$

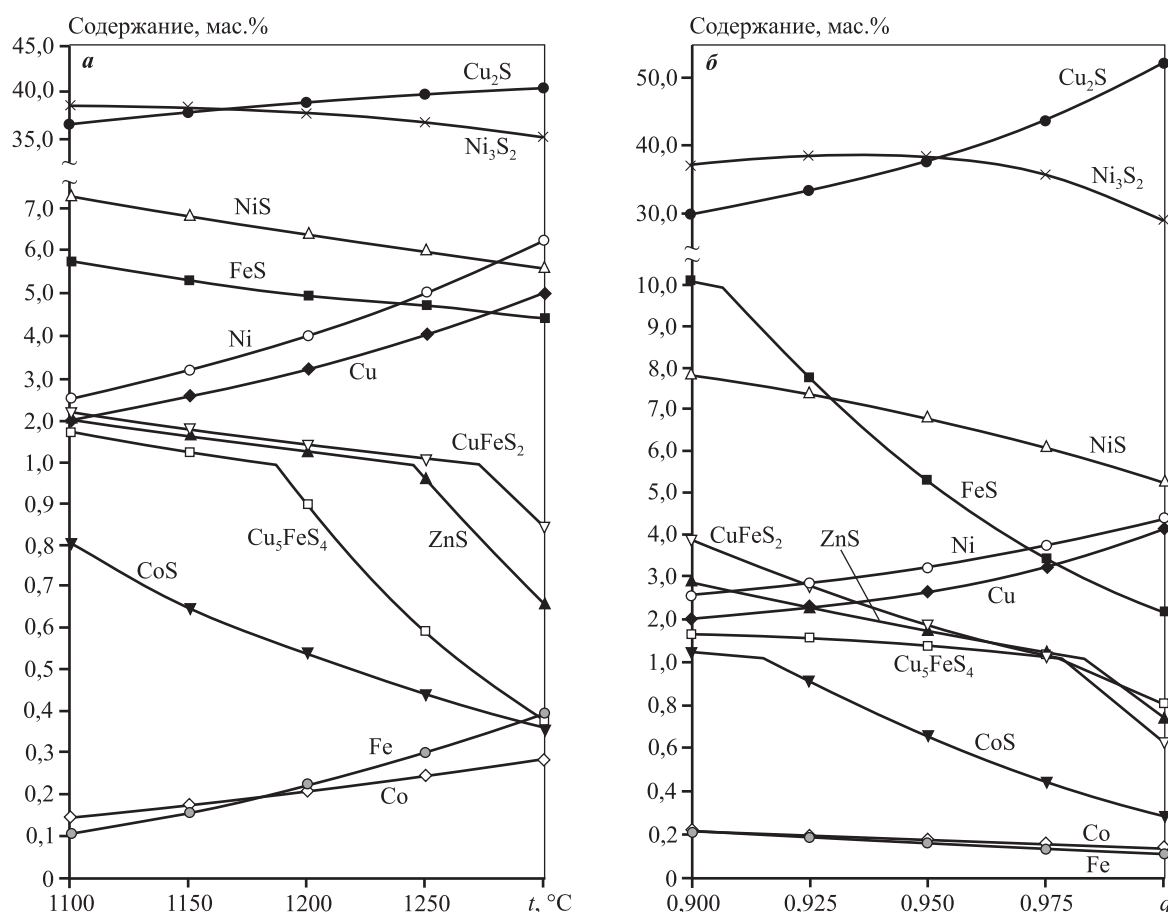


Рис. 1. Изменение состава модельного файнштейна в зависимости от температуры ($q = 0,950$) (а) и индекса полноты окисления железа и серы ($t = 1150$ °C) (б)

Fig. 1. Change in the model low-iron matte content as a function of temperature ($q = 0,950$) (а) and iron and sulfur oxidation completeness level ($t = 1150$ °C) (б)

$$Y_{\beta,1}(X_1) = 0,0003X_1 + 0,4148, \quad (18)$$

$$Y_{\beta,2}(X_2) = 1,1732X_2 - 0,3989. \quad (19)$$

Равенство нулю индексов R и t_R для функций $Y_{\epsilon,1}(X_1)$ и $Y_{\beta,1}(X_1)$ (табл. 4) позволяет сделать вывод о статистической незначимости последних. В связи с этим обобщенные функции отклика $Y_{\epsilon,\Pi}(X_1, X_2)$ и $Y_{\beta,\Pi}(X_1, X_2)$ вырождаются в частные функции $Y_{\epsilon,2}(X_2)$ и $Y_{\beta,2}(X_2)$ соответственно:

$$Y_{\epsilon,\Pi}(X_1, X_2) = Y_{\epsilon,2}(X_2) = -2,8132X_2 + 3,0437, \quad (20)$$

$$Y_{\beta,\Pi}(X_1, X_2) = Y_{\beta,2}(X_2) = 1,1732X_2 - 0,3989. \quad (21)$$

Таблица 1. Матрица двухфакторного теоретического эксперимента на пяти уровнях (5^2)

Table 1. Matrix of two-factor theoretical experiment on five levels (5^2)

№ варианта	X_1	X_2	$Y_{\epsilon,\epsilon}$	$Y_{\epsilon,\Pi}$	$Y_{\beta,\epsilon}$	$Y_{\beta,\Pi}$
1	1/1100	1/0,900	0,55	0,51	0,62	0,65
2	1/1100	3/0,950	0,42	0,38	0,69	0,72
3	1/1100	2/0,925	0,49	0,45	0,66	0,69
4	1/1100	5/1,000	0,25	0,23	0,75	0,77
5	1/1100	4/0,975	0,34	0,30	0,72	0,75
6	3/1200	1/0,900	0,50	0,51	0,66	0,65
7	3/1200	3/0,950	0,37	0,38	0,72	0,72
8	3/1200	2/0,925	0,44	0,45	0,69	0,69
9	3/1200	5/1,000	0,23	0,23	0,77	0,77
10	3/1200	4/0,975	0,30	0,30	0,75	0,75
11	2/1150	1/0,900	0,52	0,51	0,64	0,65
12	2/1150	3/0,950	0,39	0,38	0,71	0,72
13	2/1150	2/0,925	0,46	0,45	0,67	0,69
14	2/1150	5/1,000	0,24	0,23	0,76	0,77
15	2/1150	4/0,975	0,32	0,30	0,74	0,75
16	5/1300	1/0,900	0,47	0,51	0,68	0,65
17	5/1300	3/0,950	0,34	0,38	0,74	0,72
18	5/1300	2/0,925	0,41	0,45	0,71	0,69
19	5/1300	5/1,000	0,20	0,23	0,79	0,77
20	5/1300	4/0,975	0,27	0,30	0,77	0,75
21	4/1250	1/0,900	0,48	0,51	0,67	0,65
22	4/1250	3/0,950	0,36	0,38	0,74	0,72
23	4/1250	2/0,925	0,42	0,45	0,70	0,69
24	4/1250	5/1,000	0,21	0,23	0,78	0,77
25	4/1250	4/0,975	0,29	0,30	0,76	0,75

Статистические характеристики моделей (табл. 4): $R = 0,9970$, $t_R = 15,2$ ($t_R > 2$), $\sigma = 2,98$ абс.% — для уравнения (20); $R = 0,9142$, $t_R = 5,7$ ($t_R > 2$), $\sigma = 1,87$ абс.% — для уравнения (21). Это позволяет квалифицировать обобщенные функции как значимые, а полученные математические модели как пригодные для оптимизации процесса.

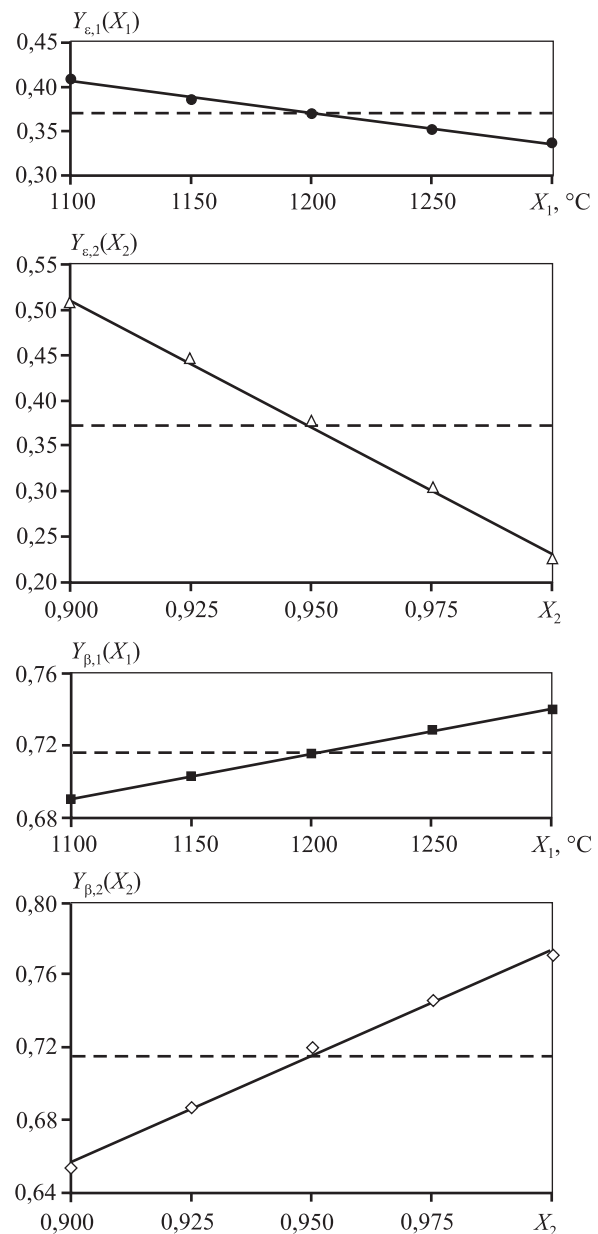


Рис. 2. Экспериментальные значения (точки) и результаты аппроксимации (сплошные линии) частных функций отклика
Штриховая линия — общее среднее

Fig. 2. Experimental values (points) and approximation results (solid lines) of partial response functions
Dashed line — overall mean value

Таблица 2. Экспериментальные и расчетные значения частных функций отклика $Y_{\epsilon,1}(X_1)$ и $Y_{\epsilon,2}(X_2)$ Table 2. Experimental and calculated values of partial response functions $Y_{\epsilon,1}(X_1)$ and $Y_{\epsilon,2}(X_2)$

X_1	$Y_{\epsilon,1}(X_1)$		X_2	$Y_{\epsilon,2}(X_2)$	
	$Y_{\epsilon,1}(X_1)_{\text{э}}$	$Y_{\epsilon,1}(X_1)_{\text{р}}$		$Y_{\epsilon,2}(X_2)_{\text{э}}$	$Y_{\epsilon,2}(X_2)_{\text{р}}$
1/1100	0,41	0,36	1/0,900	0,51	0,51
2/1150	0,39	0,34	2/0,925	0,45	0,44
3/1200	0,37	0,32	3/0,950	0,38	0,37
4/1250	0,35	0,30	4/0,975	0,30	0,30
5/1300	0,34	0,28	5/1,000	0,23	0,23
$Y_{\epsilon,\text{cp}}$	0,37	0,32	$Y_{\epsilon,\text{cp}}$	0,37	0,37

Таблица 3. Экспериментальные и расчетные значения частных функций отклика $Y_{\beta,1}(X_1)$ и $Y_{\beta,2}(X_2)$ Table 3. Experimental and calculated values of partial response functions $Y_{\beta,1}(X_1)$ and $Y_{\beta,2}(X_2)$

X_1	$Y_{\beta,1}(X_1)$		X_2	$Y_{\beta,2}(X_2)$	
	$Y_{\beta,1}(X_1)_{\text{э}}$	$Y_{\beta,1}(X_1)_{\text{р}}$		$Y_{\beta,2}(X_2)_{\text{э}}$	$Y_{\beta,2}(X_2)_{\text{р}}$
1/1100	0,69	0,74	1/0,900	0,65	0,66
2/1150	0,70	0,76	2/0,925	0,69	0,69
3/1200	0,72	0,77	3/0,950	0,72	0,72
4/1250	0,73	0,79	4/0,975	0,75	0,74
5/1300	0,74	0,80	5/1,000	0,77	0,77
$Y_{\beta,\text{cp}}$	0,72	0,77	$Y_{\beta,\text{cp}}$	0,72	0,72

Таблица 4. Статистические характеристики функций отклика ($P = 95\%$)Table 4. Statistical performance of response functions ($P = 95\%$)

Функция	N	K	R	t_R
$Y_{\epsilon,1}(X_1)$	5	1	0	0
$Y_{\epsilon,2}(X_2)$	5	1	0,9980	423,4
$Y_{\beta,1}(X_1)$	5	1	0	0
$Y_{\beta,2}(X_2)$	5	1	0,9969	278,9
$Y_{\epsilon,\Pi}(X_1, X_2)$	25	5	0,9970	15,2
$Y_{\beta,\Pi}(X_1, X_2)$	25	5	0,9142	5,7

Характер зависимостей $Y_{\epsilon,\Pi}(X_1, X_2)$ и $Y_{\beta,\Pi}(X_1, X_2)$ отражает противоречивость условий окислительной продувки медно-никелевых штейнов в отношении решения задач перевода никеля, меди и кобальта в фاینштейн и обеспечения суммы содержаний в нем этих металлов на уровне ~ 72 мас. % [7, 10, 29]. Математически это выражается в том, что максимум одной функции соответствует ми-

нимуму другой. В связи с этим для достижения оптимального сочетания высоких показателей извлечения и суммы содержаний цветных металлов в фاینштейне уровни факторов должны обеспечить значения обобщенных функций, близкие к общим средним последних ($Y_{\epsilon,\Pi}(X_1, X_2) = 0,37$, $Y_{\beta,\Pi}(X_1, X_2) = 0,72$), т.е. $X_1 = 1 \div 5$ ($t = 1100 \div 1300$ °C); $X_2 = 3$ ($q = 0,950$). Исходя из независимости обобщенных функций от температуры конвертирования значение параметра X_1 зафиксировали на уровне 1150 °C ($X_1 = 2$), отвечающем практике работы действующих производств [7].

По результатам термодинамического моделирования конвертирования при этих условиях (вариант 12 в табл. 1) выполнен прогноз показателей процесса и характеристик продуктов.

Первым продуктом конвертирования будет фاینштейн (выход — 8,7 % от массы шихты), при $t = 1150$ °C в его состав войдут следующие соединения, мас. %: 37,9 Cu₂S, 38,5 Ni₃S₂, 6,8 NiS, 3,2 Ni, 5,3 FeS, 2,6 Cu, 1,8 CuFeS₂, 1,6 ZnS, 1,3 Cu₅FeS₄, 0,7 CoS, 0,2 Fe, 0,2 Co и 0,1 PbS. Эти данные пересчитаны на химические элементы, мас. %: 35,8 Ni,

34,3 Cu, 0,6 Co, 1,1 Zn, 0,1 Pb, 4,2 Fe 24,0 S (70,7 Ni+Cu+Co). Показатели извлечения в файнштейн никеля, меди и кобальта составят 67,9, 97,9 и 9,1 % соответственно.

Вторым продуктом будет шлак (89,1 % от массы шихты), содержащий, мас. %: 28,3 Fe₃O₄, 13,9 Fe₂SiO₄, 15,3 FeO, 16,6 FeSiO₃, 15,1 SiO₂, 3,2 Fe₂O₃, 2,1 NiO, 1,9 (CaFe)_{0,5}SiO₃, 0,9 Al₂O₃, 0,8 ZnO, 0,7 CoO, 0,7 ZnFe₂O₄, 0,3 CaSiO₃, 0,2 CuFeO₂, 0,1 CaAl₂Si₂O₈. Химический состав шлака, мас. %: 1,7 Ni, 0,1 Cu, 0,6 Co, 0,8 Zn, 50,0 Fe, 27,9 SiO₂, 0,9 Al₂O₃, 0,6 CaO и 17,5 O ($\beta_{\text{SiO}_2}^{\text{килл}} : \beta_{\text{Fe}}^{\text{килл}} = 0,56$).

Условные константы равновесия обменных реакций между файнштейном и шлаком составят: $K_{\text{Ni/Fe}} = 0,0039$, $K_{\text{Co/Fe}} = 0,0820$, что хорошо согласуется с данными [7].

Третий продукт — газ ($p = 0,1$ МПа, $t = 1150$ °C), образующийся в количестве 188 кг на 100 кг штейна; его состав, об. %: 87,9 N₂, 11,9 SO₂, 0,2 S₂ и 0,01 Zn. Десульфуризация при конвертировании достигнет 88,8 %.

Результаты прогнозирования указывают на то, что конвертирование штейна совместной плавки окисленных никелевых и сульфидных медных руд в оптимальном режиме позволит достичь приемлемых технико-экономических показателей. Несколько сниженный уровень извлечения в файнштейн никеля и кобальта можно объяснить незначительной металлизацией ($\alpha = 8,2$ %) [7].

Следует отметить, что при моделировании не учтены применяющиеся на практике специальные меры по сохранению кобальта в файнштейне, например промывка богатых шлаков перед сливом неравновесным по отношению к ним рудным штейном [7]. Кроме того, конвертерные шлаки подлежат обязательному обеднению с последующим возвратом полученного штейна на конвертирование или выводом его на переработку для выделения кобальта. Теоретические расходные коэффициенты воздуха и флюса (в пересчете на SiO₂) составляют 145,1 м³ (при нормальных условиях) и 34,4 кг на 100 кг штейна соответственно. Их величина соответствует данным практики конвертирования медно-никелевых штейнов [10, 29, 30].

Прогнозируемый выход конвертерного шлака (~89 %) лишь на ~10 % превышает аналогичный показатель промышленного конвертирования никелевых штейнов, составляющий ~80 % от массы шихты [30]. Это не окажет значительного негативного влияния на рентабельность будущего произ-

водства. Достаточно высокий уровень содержания в отходящих газах SO₂ (~12 об. %) позволит направить их на серно-кислотное производство.

Выводы

1. По результатам термодинамического моделирования конвертирования ($t = 1100\div 1300$ °C, $q = 0,9\div 1,0$) медно-никелевого штейна (11,3 мас. % Ni+Cu+Co) совместной плавки окисленной никелевой и сульфидной медной руд показана возможность выделения файнштейна, конвертерного шлака и газовой фазы. Оценки условных констант равновесия обменных реакций между файнштейном и шлаком ($K_{\text{Ni/Fe}} = 0,004\div 0,005$, $K_{\text{Co/Fe}} = 0,056\div 0,099$) близки к идеальным значениям.

2. Полученные математические модели пригодны для оптимизации процесса конвертирования. Наилучшие показатели могут быть достигнуты при $t = 1150$ °C и $q = 0,950$: файнштейн будет содержать 70,7 мас. % Ni+Cu+Co. При выходе 8,7 % от массы шихты уровни извлечения в него никеля, меди и кобальта составят 67,9, 97,9 и 9,1 % соответственно. Предполагаемые расходы воздуха (145,1 м³ (при нормальных условиях) на 100 кг штейна) и SiO₂ (34,4 кг на 100 кг штейна), а также выход шлака (89,1 % от массы шихты) близки к действующим нормативам конвертирования, что предварительно может свидетельствовать о рентабельности будущего производства.

3. После экспериментальной проверки в реальных условиях результаты исследования могут быть использованы при разработке схем автоматизации конвертерных отделений действующих и проектируемых производств.

Работа выполнена

по Государственному заданию ИМЕТ УрО РАН (№ госрегистрации темы: 122020100404-2).

Acknowledgments: *This research was carried out under the Government Task of the Institute of Metallurgy, Ural Branch of the RAS (Topic State Registration No.: 122020100404-2).*

Литература/References

1. *Зайков В.В., Мелекесцева И.Ю.* Кобальт-медноколчеданные месторождения в ультрамафитах аккреционной призмы Западно-Магнитогорской палеоостровной дуги. *Литосфера*. 2005. No. 3. С. 73—98.
Zaikov V.V., Melekestseva I.Yu. Cobalt-copper-pyrite deposits in ultramafic accretionary prism of the West

- Magnitogorsk paleo-island arc. *Litosfera*. 2005. No. 3. P. 73—98 (In Russ.).
2. Селиванов Е.Н., Гуляева Р.И., Ключников А.М. Исследование структуры и фазового состава медно-кобальтовых сульфидных руд Дергамышского месторождения. *Цветные металлы*. 2016. No. 3 (879). С. 13—17. DOI: 10.17580/tsm.2016.03.02.
Selivanov E.N., Gulyaeva R.I., Klyushnikov A.M. Study of structure and phase composition of copper-cobalt sulfide ores of Dergamyshskoe deposit. *Tsvetnye Metally*. 2016. No. 3. P. 13—17 (In Russ.).
 3. *Schlesinger M., Sole K., Davenport W.* Extractive metallurgy of copper. 5th ed. Oxford: Elsevier, 2011.
 4. *Shamsuddin M., Sohn H.Y.* Constitutive topics in physical chemistry of high-temperature nonferrous metallurgy — A review: Pt. 1. Sulfide roasting and smelting. *JOM*. 2019. Vol. 71. No. 9. P. 3253—3265. DOI: 10.1007/s11837-019-03620-7.
 5. *Luganov V.A., Shabalin V.I.* Thermal dissociation of pyrite during processing of pyrite-containing raw materials. *Canadian Metallurgical Quarterly*. 1994. Vol. 33. No. 3. P. 169—174. DOI: 10.1179/cm.1994.33.3.169.
 6. Нагаева С.П., Мезенцева О.П., Козорез М.В. Минералогические исследования медных кобальтсодержащих руд Дергамышского месторождения. *Горный журнал*. 2014. No. 11. С. 31—35.
Nagaeva S.P., Mezentseva O.P., Kozorez M.V. Mineralogical research of copper cobalt-containing ores of Dergamysh deposit. *Gornyi zhurnal*. 2014. No. 11. P. 31—35 (In Russ.).
 7. Резник И.Д., Соболев С.И., Худяков В.М. Кобальт. Т. 1. М.: Машиностроение, 1995.
Reznik I.D., Sobol' S.I., Khudyakov V.M. Cobalt. Vol. 1. Moscow: Mashinostroenie, 1995 (In Russ.).
 8. Халезов Б.Д. Кучное выщелачивание медных и медно-цинковых руд. Екатеринбург: РИО УрО РАН, 2013.
Khalezov B.D. Heap leaching of copper and copper-zinc ores. Ekaterinburg: RIO UrO RAN, 2013 (In Russ.).
 9. *Meshram P., Abhilash, Pandey B.D.* Advanced review on extraction of nickel from primary and secondary sources. *Miner. Proces. Extract. Metal. Rev.* 2008. DOI: 10.1080/08827508.2018.1514300.
 10. *Crundwell F.K., Moats M.S., Ramachandran V., Robinson T.G., Davenport W.G.* Extractive metallurgy of nickel, cobalt and platinum-group metals. Oxford: Elsevier, 2011.
 11. *Dunn J.G., Jayaweera S.A.A.* Effect of heating rate on the TG curve during the oxidation of nickel sulphide concentrates. *Thermochimica Acta*. 1983. Vol. 61. P. 313—317.
 12. Кожухметов С.М., Квятковский С.А., Султанов М.К., Тулегенова З.К., Семенова А.С. Переработка окисленных медных руд и сульфидных медных концентратов Актогайского месторождения пирометаллургическими способами. *Комплексное использование минерального сырья*. 2018. No. 3. С. 54—62. DOI: 10.31643/2018/6445.18.
Kozhakhmetov S.M., Kvyatkovskii S.A., Sultanov M.K., Tulegenova Z. K., Semenova A.S. Processing of oxidized copper ores and sulfide copper concentrates from the Aktogay deposit by pyrometallurgical methods. *Kompleksnoe ispol'zovanie mineral'nogo syr'ya*. 2018. No. 3. P. 54—62 (In Russ.).
 13. *Izydorczyk G., Mikula K., Skrzypczak D., Moustakas K., Witek-Krowiak A., Chojnacka K.* Potential environmental pollution from copper metallurgy and methods of management. *Environmental Res.* 2021. Vol. 197. P. 111050. DOI: 10.1016/j.envres.2021.111050.
 14. *Everaert M., Lemmens V., Atia T.A., Spooren J.* Sulfidic mine tailings and marl waste rock as compatible resources in a microwave-assisted roasting process. *J. Clean. Product*. 2020. Vol. 274 122628. DOI: 10.1016/j.jclepro.2020.122628.
 15. Селиванов Е.Н., Ключников А.М., Чумарёв В.М., Гуляева Р.И. Шихта для восстановительно-сульфидирующей плавки окисленных никелевых руд: Пат. 2657267 (РФ). 2018.
Selivanov E.N., Klyushnikov A.M., Chumarev V.M., Gulyaeva R.I. Mixture for reduction-sulfidation smelting of oxidized nickel ores: Pat. 2657267 (RF). 2018 (In Russ.).
 16. Селиванов Е.Н., Ключников А.М., Гуляева Р.И. Применение продуктов окислительного обжига сульфидных медных руд в качестве сульфидизатора при плавке на штейн никелевого сырья. *Металлург*. 2019. No. 8. С. 83—90.
Selivanov E.N., Klyushnikov A.M., Gulyaeva R.I. Application of sulfide copper ores oxidizing roasting products as sulfidizing agent during melting nickel raw materials to matte. *Metallurgist*. 2019. Vol. 63. No. 7—8. P. 867—877.
 17. *Sun Q., Cheng H., Mei X., Liu Y., Li G., Xu Q., Lu X.* Efficient synchronous extraction of nickel, copper, and cobalt from low—nickel matte by sulfation roasting—water leaching process. *Scientific Reports*. 2020. Vol. 10. 9916. DOI: 10.1038/s41598-020-66894-x.
 18. *Roine A.* HSC Chemistry, Version 6.12 for Windows, Outotec Research Oy. Pori, Finland, 1974—2007.
 19. Агеев Н.Г., Набойченко С.С. Металлургические расчеты с использованием пакета прикладных программ HSC Chemistry. Екатеринбург: Изд-во Уральского ун-та, 2016.
Ageev N.G., Naboichenko S.S. Metallurgical calculations using the HSC Chemistry software. Ekaterinburg: Izdatel'stvo Ural'skogo universiteta, 2016 (In Russ.).

20. Yu D., Utigard T.A. TG/DTA study on the oxidation of nickel concentrate. *Thermochimica Acta*. 2012. Vol. 533. P. 56—65. DOI: 10.1016/j.tca.2012.01.017.
21. Souza R., Queiroz C., Brant J., Brocchi E. Pyrometallurgical processing of a low copper content concentrate based on a thermodynamic assessment. *Miner. Eng.* 2019. Vol. 130. P. 156—164. DOI: 10.1016/j.mineng.2018.10.015.
22. Wan X., Shi J., Taskinen P., Jokilaakso A. Extraction of copper from copper-bearing materials by sulfation roasting with $\text{SO}_2\text{—O}_2$ gas. *JOM*. 2020. Vol. 72. No. 10. P. 3436—3446. DOI: 10.1007/s11837-020-04300-7.
23. Wilkomirsky I., Parra R., Parada F., Balladares E., Seguel E., Etcheverry J., Díaz R. Thermodynamic and kinetic mechanisms of bornite/chalcopyrite/magnetite formation during partial roasting of high-arsenic copper concentrates. *Metal. Mater. Trans. B*. 2020. Vol. 51B. P. 1540. DOI: 10.1007/s11663-020-01870-4.
24. Božinović K., Štrbac N., Mitovski A., Sokić M., Minić D., Marković B., Stojanović J. Thermal decomposition and kinetics of pentlandite-bearing ore oxidation in the air atmosphere. *Metals*. 2021. Vol. 11. P. 1364. DOI: 10.3390/met11091364.
25. Ключников А.М., Селиванов Е.Н. Термодинамическое моделирование совместной переработки окисленной никелевой и сульфидной медной руд. *Бутлеровские сообщения*. 2017. Т. 49. No. 1. С. 34—42.
Klyushnikov A.M., Selivanov E.N. Thermodynamic modeling of the joint processing of oxidized nickel ores and sulfide copper-bearing ores. *Butlerovskie soobshcheniya*. 2017. Vol. 49. No. 1. P. 34—42. <https://butlerov.com/files/reports/2019/vol58/5/110/19-58-5-110.pdf> (In Russ.).
26. Swinbourne D.R., Yazawa A., Barbante G.G. Thermodynamic modeling of selenide matte converting. *Metal. Mater. Trans. B*. 1997. Vol. 28. P. 811—819. DOI: 10.1007/s11663-997-0008-4.
27. Swinbourne D.R., Kho T.S. Computational thermodynamics modeling of minor element distributions during copper flash converting. *Metal. Mater. Trans. B*. 2012. Vol. 43. P. 823—829. DOI: 10.1007/s11663-012-9652-4.
28. Малышев В.П. Математическое планирование металлургического и химического эксперимента. Алма-Ата: Наука, 1977.
Malyshev V.P. Mathematical planning of metallurgical and chemical experiment. Alma-Ata: Nauka, 1977 (In Russ.).
29. Warner A.E.M., Diaz C.M., Dalvi A.D., Mackey P.J., Tarasov A.V., Jones R.T. World nonferrous smelter survey. Pt. IV: Nickel: Sulfide. *JOM*. 2007. Vol. 59. P. 58—72. DOI: 10.1007/s11837-007-0056-x.
30. Гудима Н.В., Карасев Ю.А. Кистяковский Б.Б., Колкер П.Е., Равданис Б.И. Технологические расчеты в металлургии цветных металлов. М.: Металлургия, 1977.
Gudima N.V., Karasev Yu.A. Kistyakovskii B.B., Kolker P.E., Ravdanis B.I. Technological calculations in the metallurgy of non-ferrous metals. Moscow: Metallurgiya, 1977 (In Russ.).