

УДК 669.2, 669.046.584

<https://doi.org/10.17073/0021-3438-2025-2-5-18>

Научная статья

Research article



Изучение свойств атипичного продукта – «промежуточного слоя» печей Ванюкова, при переработке шихты с высоким содержанием техногенных продуктов

Л.В. Крупнов^{1,3}, Р.А. Пахомов², А.В. Каверзин³, Я.И. Косов², П.В. Малахов¹

¹ Заполярный филиал ПАО «ГМК «Норильский никель»
663302, Россия, Красноярский кр., г. Норильск, пл. Гвардейская, 2

² ООО «Институт Гипроникель»
195220, Россия, г. Санкт-Петербург, Гражданский пр-т, 11

³ Заполярный университет им. Н.М. Федоровского
663310, Россия, Красноярский кр., г. Норильск, ул. 50 лет Октября, 7

✉ Леонид Владимирович Крупнов (KrupnovLV@nornik.ru)

Аннотация: Современные требования, определяющие необходимость рециклинга, а также снижение объемов качественных рудных концентратов привели к вовлечению в переработку на головных плавильных агрегатах ранее накопленного техногенного сырья – металлургических шлаков, илов прудов-отстойников систем оборотного водоснабжения и т.п. Доля такого сырья в загрузке плавильных агрегатов достигает уже ~25 %, что обусловило серьезные технологические сбои в устойчивом ведении процесса на головных автогенных плавильных агрегатах. Для печей Ванюкова это появление наряду с типичными продуктами плавки (штейна и шлака) нового атипичного продукта – так называемого промежуточного слоя, образование которого приводит к негативным последствиям, которые выражаются в запечатывании перетоков из горна печи в шлаковый и штейновый сифоны с последующей полной остановкой агрегата. Изучение такого аномального продукта, отобранного на промышленном агрегате в период отклонения от устойчивого ведения технологического процесса, методами дифференциально-сканирующей калориметрии, термогравиметрического и дифференциального термического анализа позволило определить температурные интервалы фазовых преобразований компонентов, входящих в состав промежуточного слоя. Полученные результаты помогут определить желаемые параметры устойчивого ведения процесса плавки и предложить технические решения, препятствующие неблагоприятным условиям настыеобразования.

Ключевые слова: шихта, техногенные продукты, низкоэнергетическое сырье, печь плавки в жидкой ванне, печь Ванюкова, штейн, шлак, продукты плавки, оксисульфидная фаза, рентгеноспектральный микроанализ (РСМА), дифференциальный термический анализ (ДТА).

Благодарности: Авторы благодарят сотрудников R&D Центра «Норникель» Института цветных металлов Сибирского федерального университета, принявших участие в работе: С.А. Сильянова, Б.М. Лобастова, Н.В. Нелюбина, А.С. Самойло.

Для цитирования: Крупнов Л.В., Пахомов Р.А., Каверзин А.В., Косов Я.И., Малахов П.В. Изучение свойств атипичного продукта – «промежуточного слоя» печей Ванюкова, при переработке шихты с высоким содержанием техногенных продуктов. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2025;31(2):5–18. <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2025-2-5-18>

Characterization of an atypical intermediate layer formed in Vanyukov furnaces during smelting of charges with a high content of technogenic materials

L.V. Krupnov^{1,3}, R.A. Pakhomov², A.V. Kaverzin³, Ya.I. Kosov², P.V. Malakhov¹

¹ Polar Division of PJSC “MMC “Norilsk Nickel”

2 Gvardeyskaya sq., Norilsk 663302, Russia

² LLC GiproNickel Institute

11 Grazhdansky Prosp., Saint-Petersburg 195220, Russia

³ N.M. Fedorovsky Polar State University

7 50-Let Oktyabrya Str., Norilsk 663310, Russia

✉ Leonid V. Krupnov (KrupnovLV@nornik.ru)

Abstract: The growing need for recycling, along with the depletion of high-grade ore concentrates, has led to the inclusion of previously accumulated technogenic materials — such as metallurgical slags, sludge from settling ponds of recirculating water systems, and similar waste — into the charge of primary smelting units. The share of such feedstock in the furnace charge now reaches approximately 25 %, which has resulted in serious technological disruptions to the stable operation of primary autogenous smelting units. In Vanyukov furnaces, this is manifested by the appearance — alongside the typical smelting products (matte and slag) — of a new atypical phase, the so-called intermediate layer. The formation of this layer leads to adverse effects, including the obstruction of flow paths from the furnace hearth to the slag and matte siphons, ultimately causing a complete shutdown of the unit. A sample of this abnormal product, collected from an industrial furnace during a period of process instability, was analyzed using differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetric analysis (TGA), and differential thermal analysis (DTA). These methods allowed the determination of temperature ranges corresponding to phase transformations of the components comprising the intermediate layer. The results obtained can be used to define optimal parameters for stable smelting operation and to develop technical solutions that prevent conditions favorable for the formation of refractory accretions.

Key words: charge, technogenic feedstock, low-energy-value feedstock, liquid-bath smelting furnace, Vanyukov furnace, matte, slag, smelting products, oxysulfide phase, energy-dispersive X-ray microanalysis (EDS), differential thermal analysis (DTA).

Acknowledgments: The authors express their gratitude to the staff of the Norilsk Nickel R&D Center at the Institute of Non-Ferrous Metals, Siberian Federal University, who participated in the study: S.A. Silyanova, B.M. Lobastova, N.V. Nelyubina, A.S. Samoilo.

For citation: Krupnov L.V., Pakhomov R.A., Kaverzin A.V., Kosov Ya.I., Malakhov P.V. Characterization of an atypical intermediate layer formed in Vanyukov furnaces during smelting of charges with a high content of technogenic materials. *Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy*. 2025;31(2):5–18. <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2025-2-5-18>

Введение

В Заполярном филиале ПАО «ГМК «Норильский никель» (ЗФ НН) на медном пирометаллургическом производстве осуществляется переработка медного сульфидного сырья с получением медных анодов, которые передаются на электролиз с целью получения катодной меди. Одним из компонентов шихты, вовлекаемых в переработку, является техногенное сырье, необходимость применения которого обусловлена снижением качественного сырья и осуществлением экологических программ. [1] Технология включает в себя несколько последовательно расположенных пирометаллургических агрегатов, головным переделом является печь Ванюкова, или плавка в жидкой ванне. Это один из современных и высокопроизводительных пирометаллургических агрегатов, которые пере-

рабатывают медное сульфидное сырье. Мировыми аналогами печи Ванюкова являются такие пирометаллургические агрегаты, как печи с донной продувкой (Bottom blowing smelting), с верхним погружным дутьем (Isasmelt), а также с многочисленными непогружными верхними фурмами (Mitsubishi), плавками во взвешенном состоянии (Flash Smelting Process) и др. [2–5].

Для наведения шлаков в медном производстве ЗФ НН используют флюсы, богатые диоксидом кремния. Мировая производственная практика достаточно активно использует железосиликатные шлаки при переработке сульфидного медного и медно-никелевого сырья. К таким производствам относятся заводы Olympic Dam (Австралия), Zhong Tiao Shan's Houma smelter (Китай), Konkola

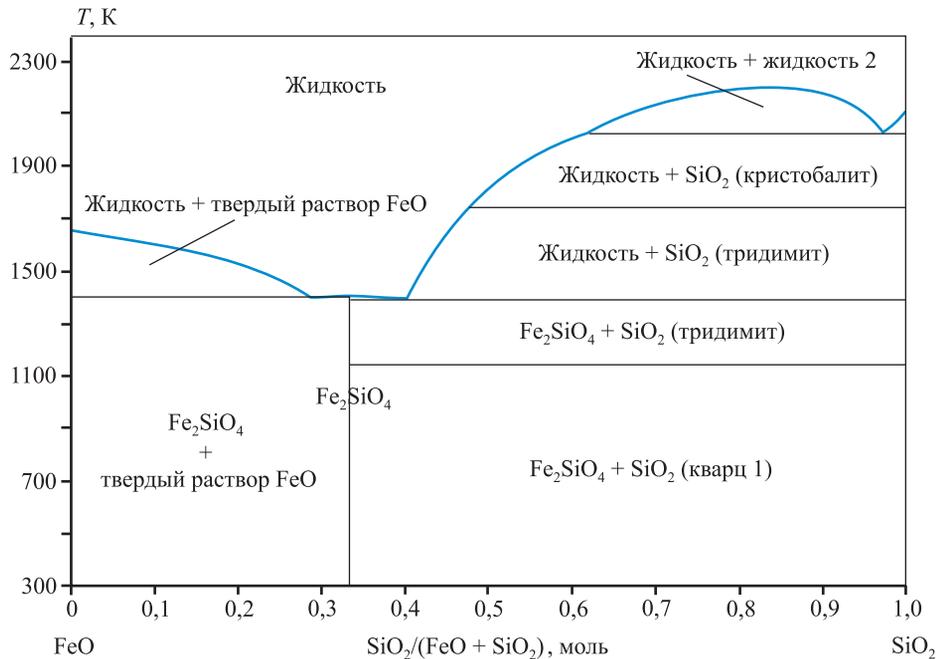


Рис. 1. Диаграмма состояния двойной системы FeO–SiO₂

Fig. 1. Binary phase diagram of FeO–SiO₂ system

Copper Mines (Замбия) и др. [6–8]. Использование диоксида кремния в качестве флюсующей добавки существенно облегчает процесс окислительной продувки сульфидного сырья ввиду формирования шлаков с достаточно низкой температурой плавления. Двухкомпонентная диаграмма FeO–SiO₂ представлена на рис. 1.

Однако изменение состава шихты при сохранении окислительного потенциала системы, нарушение режимов технологического процесса, увеличение количества окислителя, дефицит природного газа, подаваемого для компенсации тепла, и прочее могут приводить к образованию тугоплавких соединений в печном пространстве пирометаллургического агрегата, которые представлены шпинелями вариативного состава, содержащими цветные металлы [9; 10].

Начиная с 2019 г. в ЗФ НН на фоне существенного изменения состава шихты, перерабатываемой в печи Ванюкова на Медном заводе (МЗ), наблюдаются существенные технологические нарушения в нормальном ходе плавки [11; 12], одним из которых было ухудшение протока расплавов по причине уменьшения площади сечения переточного отверстия. Причиной снижения сечения протока явилось появление в составе продуктов плавки нового атипичного продукта — так называемого промежуточного слоя, образующего отдельную

оксидную фазу с включениями сульфидной фазы, которая занимает промежуточное положение на границе шлака и штейна [13]. Ее состав имел неясную природу, что потребовало его изучения и условий возникновения этой фазы.

Аналогичные ситуации складывались и при эксплуатации самого распространенного плавильного процесса для переработки сульфидных медных и никелевых концентратов — плавки во взвешенном состоянии [14–18]. Образованный промежуточный слой по мере насыщения магнетитом приводил к формированию твердой фазы с последующим ее выпадением на подине печи и в ее шлаковом торце. При модернизации процесса с целью управления рисками образования настывы был реализован комплекс мер технологического и технического характера, а также ряд изменений как по аппаратному оформлению процесса, так и по технологии его ведения. В частности, на никелевом заводе Kalgoorlie компании WMC (Австралия) для снижения температуры плавления и повышения жидкотекучести шлака в шихту добавляли негашеную известь, повышали температуру процесса и шлака до 1360 °С, совмещали процесс плавки и обеднения в одном агрегате за счет установки в отстойной зоне 6 электродов [19–22].

Цель настоящей работы состояла в определении механизма и условий образования промежу-

точного гетерогенного слоя в процессе плавки в печах Ванюкова Медного завода ЗФ НН и разработке рекомендаций для стабильной работы этой стадии производства.

Методика исследований

Для проведения исследований использовался образец промежуточного слоя, отобранный в октябре 2023 г. Его формирование в этот период было обусловлено ухудшением состава перерабатываемой шихты. Образец представлял собой окисульфидный продукт (рис. 2), в котором условно выделены разновидности оксидной и сульфидной частей промежуточного слоя. В рамках настоящей работы обе фазы изучали по отдельности.

Исследования атипичного продукта плавки проводились при использовании термогравиметрического (ТГА), дифференциально-термического (ДТА) методов, дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК), рентгенофазового анализа (РФА) [23–25], растровой электронной микроскопии (РЭМ) и рентгеноспектрального микро-

анализа (РСМА). Стоит отметить, что набор данных методов широко применяется в решении задач, связанных с рециклингом техногенного сырья и переработки шлаков цветной металлургии [26–32].

Исследования методом РФА проводились на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD7000 (Япония), термический анализ (ДТА и ТГА) — при использовании термогравиметрических анализаторов Setsys Evolution-1750 (Setaram) и NETZCH STA 409 PC/PG (Германия), РЭМ и РСМА — на растровом электронном микроскопе Tescan 5130MM, оснащенный энергодисперсионным детектором (Oxford Instruments) с системой микроанализа INCA Energy и YAG-кристаллом в качестве детектора отраженных электронов. При анализе веществ методами аналитической химии использовались атомно-эмиссионные спектрометры iCAP 6500 Duo SSEA и iCAP 7600 Radial фирмы Thermo Scientific (США). Термодинамическое моделирование осуществлялось с помощью программного пакета FactSage (версия 6.4.1, 2012 г.).

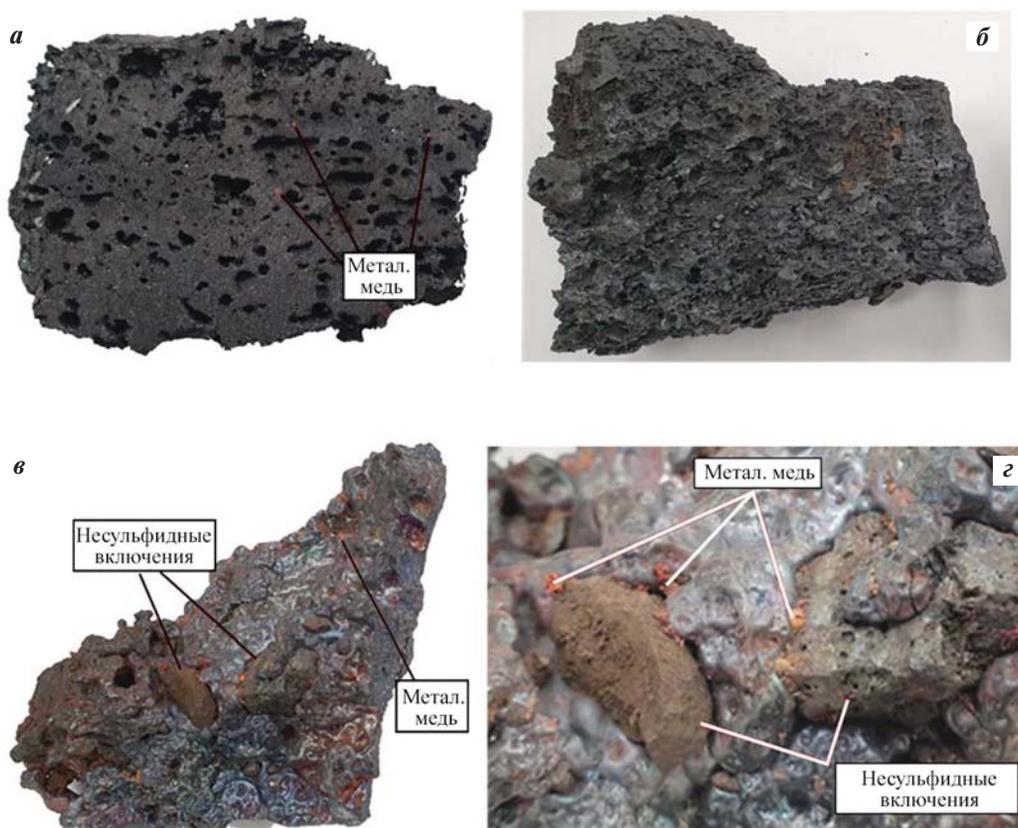


Рис. 2. Общий вид атипичного продукта плавки – промежуточного слоя: оксидной (а, б) и сульфидной (в, г) фаз
Fig. 2. General view of the atypical smelting product – intermediate layer: oxide phase (a, b) and sulfide phase (v, z)

Таблица 1. Элементный состав исследуемых проб

Table 1. Elemental composition of the analyzed samples

Наименование	Содержание, мас. %												
	Fe	Ni	Si	Cu	Al	Ti	Mg	Zn	Na	Ca	Co	K	S
Оксидная часть	31,77	8,87	7,96	3,59	2,38	2,34	2,29	0,79	0,75	0,62	0,54	0,21	0,18
Сульфидная часть	0,32	5,19	0,49	59,27	0,29	0,13	0,15	–	0,2	–	–	–	33,74

Содержания основных элементов в сульфидной и оксидной частях промежуточного слоя представлены в табл. 1.

Результаты исследования сульфидной фазы

Исследования элементного состава (см. табл. 1), результаты РФА (рис. 3), РЭМ и РСМА (рис. 4) сульфидной фазы показали, что она близка к типичному составу медного штейна. Результаты валового анализа проб (табл. 1) находятся в соответствии с данными об их фазовом составе, получен-

ными методами РФА, РЭМ и РСМА. Основными компонентами сульфидной части промежуточного слоя являются Cu (59,27 %¹) и S (33,74 %), также отмечено высокое содержание Ni (5,19 %). Концентрации остальных элементов не превышают 0,5 %. По данным РФА основным компонентом сульфидной части является халькозин (Cu_2S) (рис. 3). Данные РЭМ и РСМА дополняют минералогический состав пробы следующими фазами: металлические фазы растворов на основе Cu–Ni-сплава

¹ Здесь и далее имеются в виду масс. %, если не указано иное.

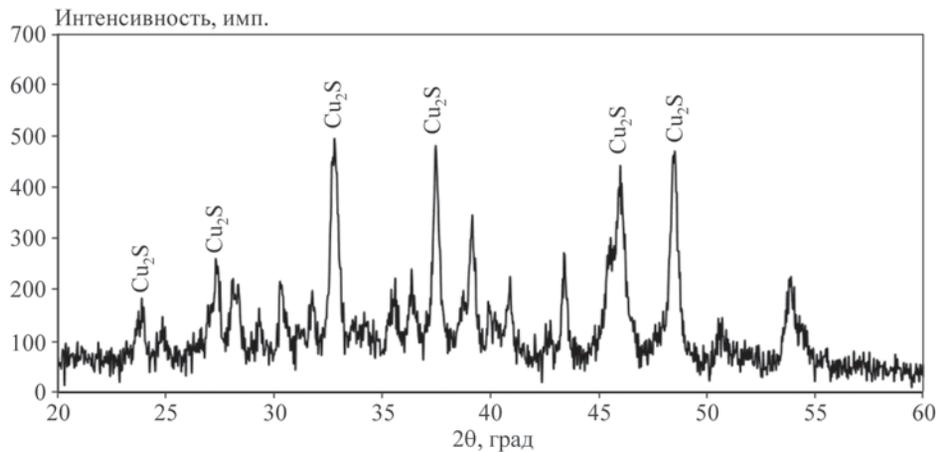


Рис. 3. Рентгенограмма сульфидной части (промежуточного слоя)

Fig. 3. X-ray diffraction pattern of the sulfide portion of the intermediate layer

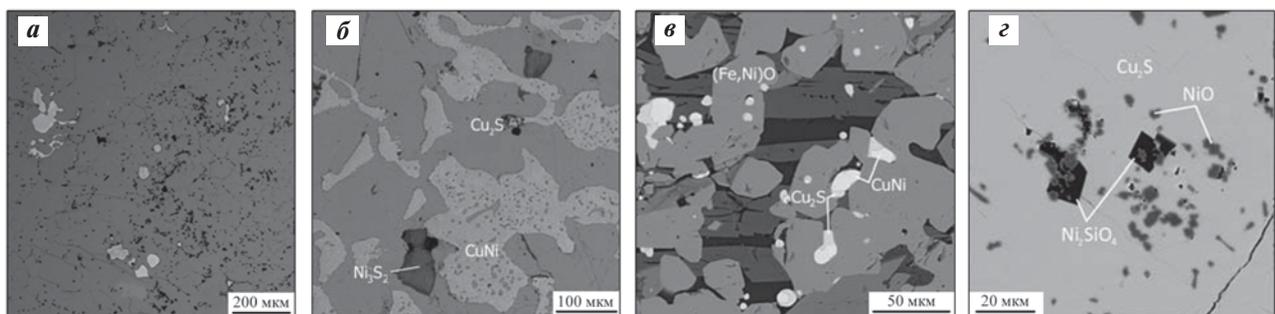


Рис. 4. Общий вид проб сульфидной части (а) и распределение фаз (б–г) в исследуемой пробе

Fig. 4. General view of the sulfide sample (a) and phase distribution (b–z) in the analyzed material

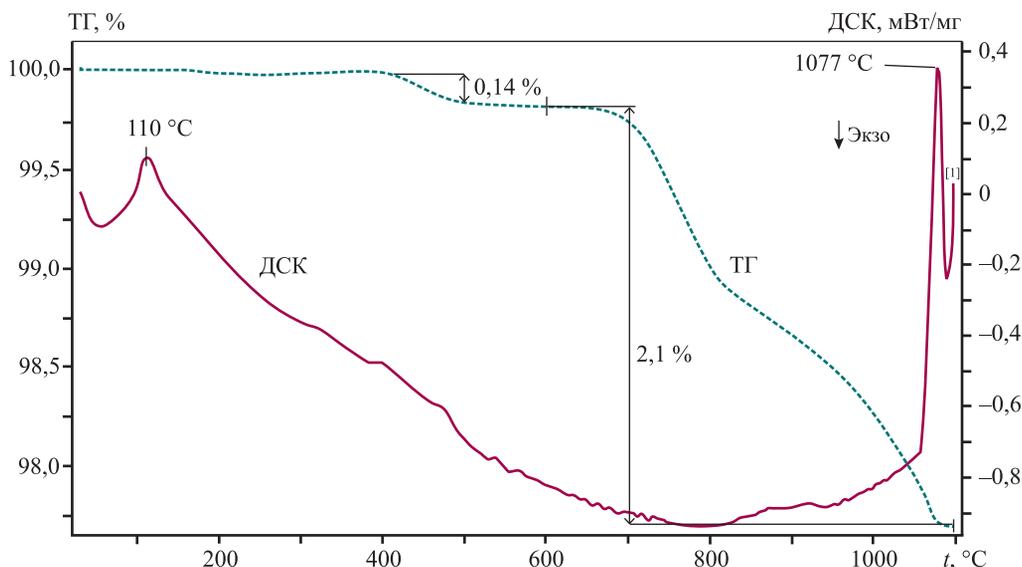


Рис. 5. Общий вид результатов ТГА и ДСК для сульфидной части промежуточного слоя

Fig. 5. Thermogravimetric and differential scanning calorimetry (DSC) results for the sulfide portion of the intermediate layer

(рис. 4, в), скелетные кристаллы бунзенита (NiO) (рис. 4, в, з), более редкие минералы группы оливина — либенбергит (Ni_2SiO_4) (рис. 4, з) и хизлеудит (Ni_3S_2) (см. рис. 4, б).

Проведенное исследование сульфидной части промежуточного слоя показало, что она представляет собой самостоятельные фазы сульфидов и металлов в структуре тугоплавкой оксидной фазы.

ТГА и ДТА сульфидной фазы выполнены в инертной среде аргона при скорости нагрева образца $30^\circ\text{C}/\text{мин}$ до температуры 1100°C . Полученная термограмма представлена на рис. 5. Из его данных видно, что, начиная с температуры 400°C , происходит постепенное уменьшение массы образца, которое ускоряется при $t > 700^\circ\text{C}$. Это может быть связано с выделением серы из Cu_2S (дигенит) в результате перехода из β -формы в δ -форму Cu_2S или же с диссоциацией δ -формы Cu_2S с дальнейшим переходом серы в газовую фазу. Кажущийся эндотермический эффект при $t = 110^\circ\text{C}$ может быть связан с большой массой навески (101 мг), что привело к сильному смещению базовой линии ДСК. При $t = 1077^\circ\text{C}$ и 1100°C отмечены эндотермические эффекты, обусловленные фазовым переходом и последующим плавлением Cu_2S ($t = 1067^\circ\text{C}$ и 1105°C на диаграмме) [33].

Результаты исследования оксидной фазы

В оксидной части промежуточного слоя основными элементами являются Fe (31,77 %) и O (37,35 %).

В подчиненном количестве отмечены Ni и Si (~8 %), Cu, Al, Ti, Mg (~2+3 %), содержание остальных элементов не превышает 1 %.

Результаты исследования оксидной фазы методом РФА (рис. 6) показывают, что проба состоит из шпинельной фазы (магнетит), делафоссита, куприта, тетрагональной модификации SiO_2 и форстерита. РЭМ и РСМА дополнительно выявили, что она однородна по составу и строению. Основа пробы представлена оксидными фазами вариантного состава, а суммарное их содержание в пробе ~80+95 об. %. Помимо указанных выше в пробе присутствуют следующие фазы: сложная силикатная составляющая в количестве 10–15 об. % (пироксен, клинопироксен), корольки на основе металлической меди с небольшим содержанием железа крупностью до 160 мкм, объемная доля которых не превышает 0,1 об. % и металлическая медь с включениями оксида меди (I).

Изображения микроструктур оксидной фазы представлены на рис. 7.

Дополнительные исследования объекта, как и в случае с сульфидной частью, проводились при использовании методов ТГА и ДТА. Исследования образца оксидной части выполнялись в двух средах: инертной (Ar) и окислительной (O_2). Скорость нагрева до температуры 1450°C в обоих случаях составляла $15^\circ\text{C}/\text{мин}$, охлаждения — $30^\circ\text{C}/\text{мин}$. Термограмма оксидной части пробы промежуточного слоя представлена на рис. 8. Анализ показал, что ее масса в инертной атмосфере не изменяется. Вместе с тем можно отметить два эндотермических

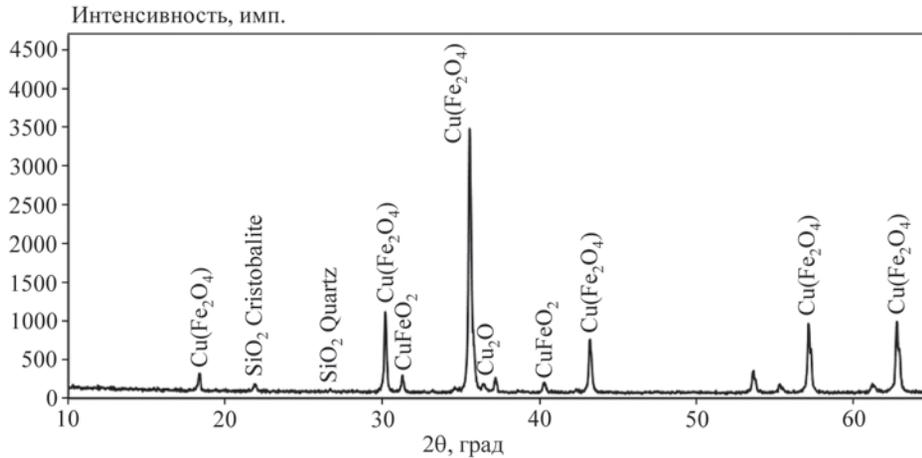


Рис. 6. Рентгенограмма оксидной части промежуточного слоя

Fig. 6. X-ray diffraction pattern of the oxide portion of the intermediate layer

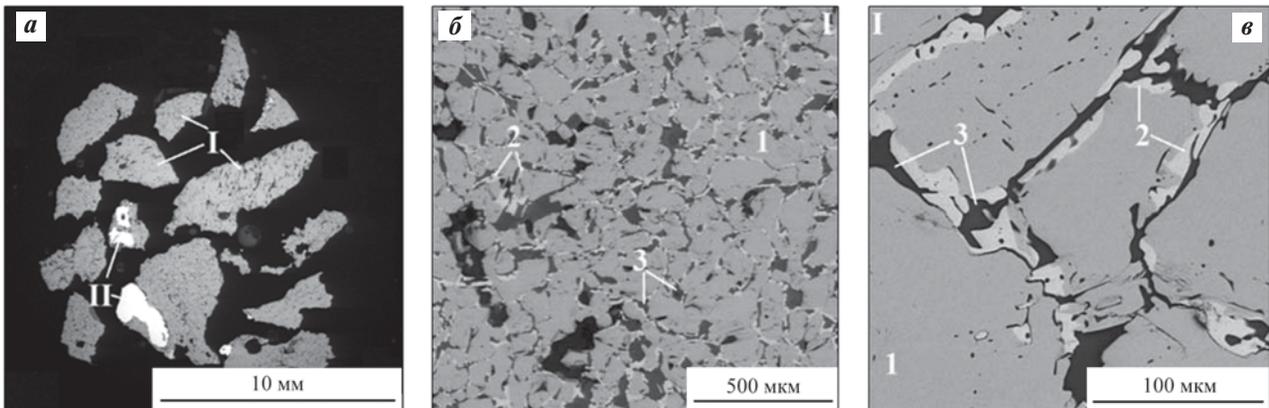


Рис. 7. Общий вид проб оксидной части (а) и распределение фаз (б, в) в исследуемой пробе

а: I – шлаковые частицы, II – донная фаза

б, в: 1 – оксид железа, 2 – оксид железа-меди, 3 – силикатная составляющая

Fig. 7. General view of the oxide sample (a) and phase distribution (б, в) in the analyzed material

а: I – slag particles, II – bottom phase

б, в: 1 – iron oxide, 2 – copper-iron oxide, 3 – silicate phase

эффекта, которые начинаются при температурах 1057 °C (пик при 1110 °C) и 1355 °C. Пик второго эффекта не был определен ввиду недостаточно высокой температуры эксперимента (1450 °C) из-за ограничений в работе оборудования. Первый эффект свидетельствует о плавлении металлической меди, которая присутствует в промежуточном слое. Второй эффект можно отнести к началу плавления магнетита, однако полноценное плавление его основной фазы при этих температурах не наблюдалось, что подтверждается, в том числе, и литературными данными [34; 35], где температура плавления магнетита превышает 1590 °C.

В случае окислительной атмосферы на рис. 8, в, г наблюдаются 2 экзотермических эффекта,

которые сопровождаются набором массы, что может быть обусловлено частичным окислением металлической, или 1-валентной меди (Cu_2O , CuFeO_2) и последующим разложением при $t > 1000$ °C до 2-валентного оксида меди.

Как видно из представленных данных, сформированная при высокой температуре фаза на основе магнетита не может быть разрушена без дополнительных мер и изменения рабочего процесса, так как характеризуется высокой температурой плавления. С другой стороны, высокоокислительный потенциал системы, в котором реализуется переработка сульфидов руды или концентратов в печах Ванюкова, не позволит восстановить ранее образовавшиеся переокисленные упорные оксиды

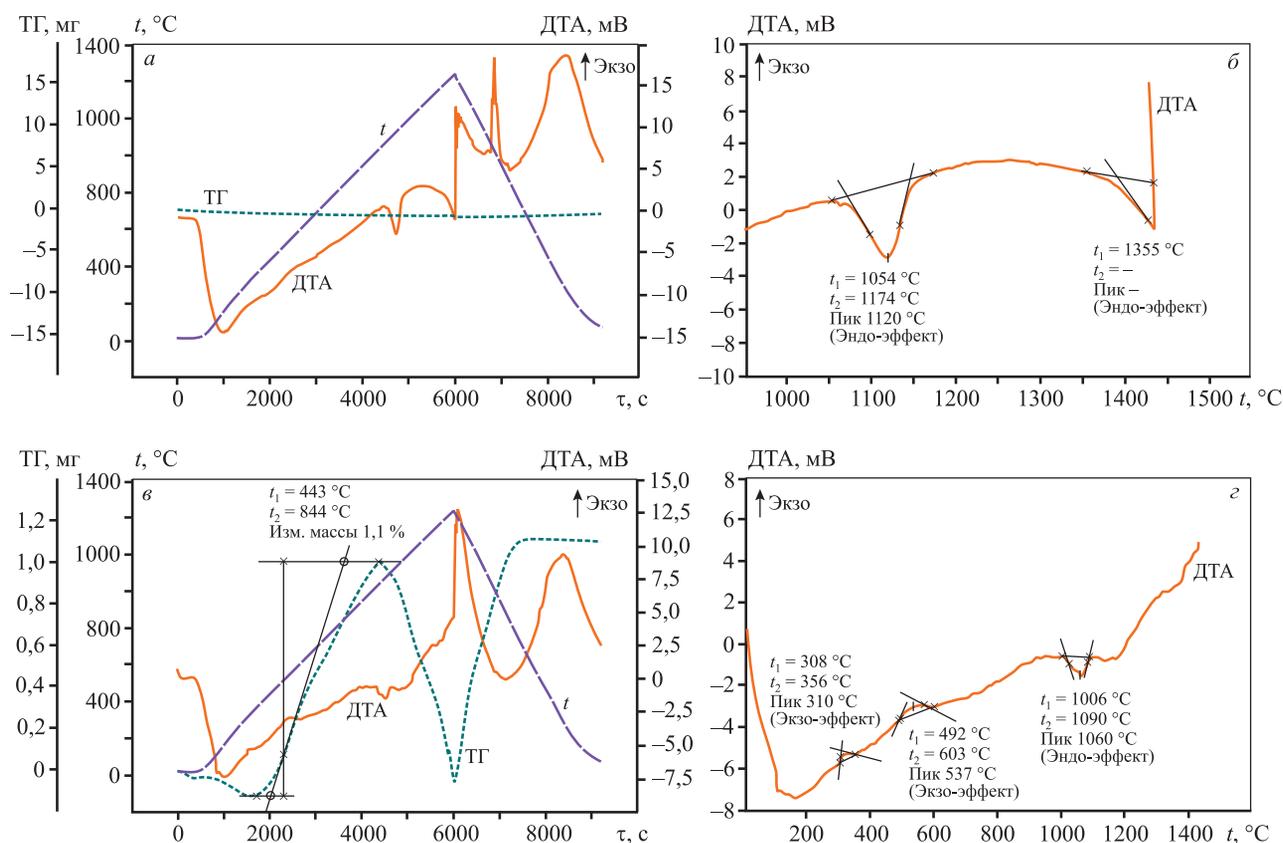


Рис. 8. Общий вид результатов ТГА и ДТА для оксидной части промежуточного слоя в атмосфере аргона (а, б) и кислорода (в, г)

Fig. 8. TGA and DTA results for the oxide portion of the intermediate layer in argon (a, б) and oxygen (в, г) atmospheres

на основе железа. Причиной формирования промежуточного слоя является в первую очередь нарушение режима работы печного агрегата, когда коэффициент расхода кислорода не соответствует составу перерабатываемой шихты.

В связи с этим были выполнены термодинамические расчеты, которые позволяют оценить условия формирования твердой фазы для составов, близких к режимным параметрам работы печи Ванюкова на МЗ.

Термодинамические расчеты окисления медного сульфидного сырья

В табл. 2 представлены исходные составы веществ, участвующих в термодинамических расчетах, близких к исходным веществам, которые используются на Медном заводе ЗФ НН. Расчеты выполнены при использовании программного комплекса FactSage [36].

Расчеты проводились в 4 этапа. На первом — определяли параметры процесса при $t = 1300$ °C

для получения штейнов заданного состава (Fe ~15 %) и содержания диоксида кремния в шлаке на уровне 30 %, что близко к продуктам, получаемым на медном производстве ЗФ НН. Важным условием этой стадии являлось отсутствие формирования твердых фаз в рассматриваемой системе. На втором этапе фиксировали полученные данные и изменяли температуру с целью определения граничных условий, при которых формируются тугоплавкие соединения. На третьем этапе оценивали влияние добавки медного концентрата, полученного при флотационном разделении никелевого шлака медного производства, на формирование твердой фазы в рассматриваемой системе при $t = 1250$ °C, содержании железа в штейне на уровне 15 % и SiO_2 в шлаке порядка 30 % в «базовой» точке, т.е. без добавления медного концентрата от разделения никелевого шлака. На четвертом этапе для шлака первого этапа, у которого отсутствует твердая фаза, выполняли расчет по оценке влияния окислительного потенциала системы (добавка кислорода) на фор-

Таблица 2. Содержание основных компонентов в исходных веществах

Table 2. Content of major components in the input feedstock materials

Наименование	Содержание, мас. %									
	Ni	Cu	Co	Fe	S	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	O ₂
Металлсодержащая шихта	2,04	24,46	0,11	34,16	21,77	4,65	1,02	1,08	1,45	3,84
Флюс	—	—	—	2,51	0,16	78	2,46	5,41	1,46	0,96
Медный концентрат флотации никелевого шлака	10,44	53,25	0,167	12,95	10,5	4,35	1,10	0,59	1,26	4,4
Окислитель	—	—	—	—	—	—	—	—	—	100

мирование твердой фазы при фиксированной температуре 1250 °С.

Таким образом, на первом этапе были проведены термодинамические расчеты и определены условия формирования донной фазы, содержащей ~15 % железа, при этом концентрация диоксида кремния в шлаке составляет ~30 %. Результаты получены при следующих условиях: добавки кислорода и кварцита составляли 14,8 и 17 отн. % от металлсодержащей шихты, температура процесса — 1300 °С.

На основании определенных первоначальных параметров осуществлялись расчеты 2–4-го этапов настоящей работы. При этом использовались твердые растворы, существующие в базах данных программного обеспечения: шпинель вида AB_2O_4 или A_3O_4 (степень окисления 2+ и 3+), монооксид вида A_xO , клинопироксен $(A,B)_2SiO_6$, ортопироксен $(Mg,Fe)_2Si_2O_6$, волластонит $CaSiO_3$, силикат кальция Ca_2SiO_4 , оливин $(Mg,Fe)[SiO_4]$, кордирит $Al_4Fe_2Si_5O_{18}$ и муллит $Al_6Si_2O_{13}$. На рис. 9 и 10 представлены результаты расчетов с наиболее стабильными фазами в рассматриваемом температурном диапазоне. Как видно, для текущих условий расчета и составов (см. табл. 2) активное формирование твердой фазы начинается при $t < 1225$ °С. Она состоит из фазы магнетита (шпинели), в основе которой ~25 отн. % Fe_3O_4 , а также фазы группы клинопироксенов, которые состоят из железных, магниевых и железокальциевых силикатов $xFeSi_2O_6$ (где $x = Mg, Ca, Fe, Fe^{3+}$), содержание которых составляет ~75 отн. %.

На рис. 9, б представлены результаты расчетов по влиянию добавки медного концентрата флотационного разделения никелевых шлаков медного производства на формирование тугоплавких фаз. Полученный продукт, согласно данным табл. 2, характеризуется пониженным содержанием серы, наличием шлакообразующих компонентов

и оксидов цветных металлов и железа. Согласно представленным данным, при $t = 1250$ °С добавка медного концентрата от флотационного разделе-

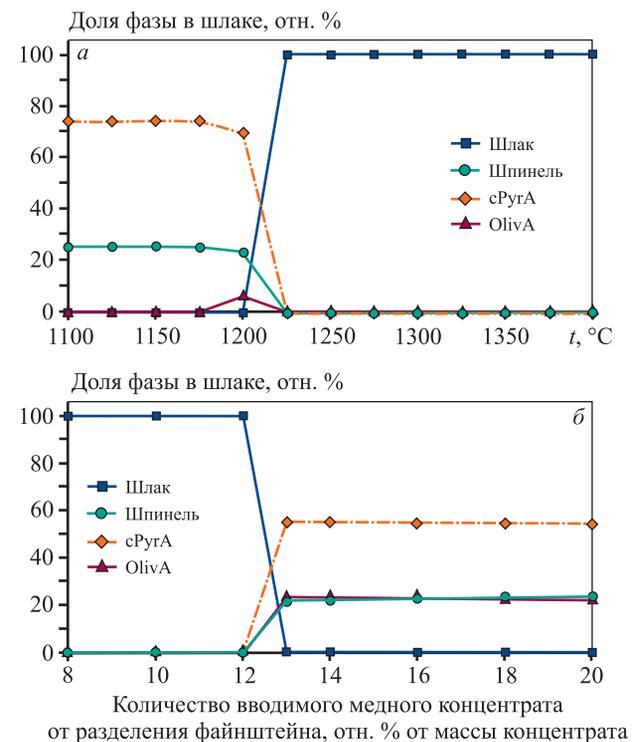


Рис. 9. Формирование твердой фазы в шлаке в зависимости от температуры процесса при окислении медной металлсодержащей сульфидной шихты (а) и от количества вводимого медного концентрата от разделения фэйнштейна (б)

Шпинель вида AB_2O_4 или A_3O_4 (степень окисления 2+ и 3+); cPyгA – клинопироксен вида $(A,B)_2SiO_6$; OlivA – оливин $(Mg,Fe)[SiO_4]$; A и B – Fe, Fe^{3+} , Mg, Ca, Al и др.

Fig. 9. Solid phase formation in slag as a function of (a) process temperature during oxidation of a copper-bearing sulfide charge and (б) the amount of copper concentrate (from white metal slag flotation) added to the charge

ния никелевого шлака второго периода медного конвертирования в количестве более чем 13 отн. % от массы перерабатываемой металлосодержащей шихты приводит к формированию тугоплавких фаз, которые негативно влияют на процесс переработки сырья.

Далее в работе рассматривалось поведение шлака, полученного в заданных условиях при увеличении кислородного потенциала системы. Согласно данным, представленным на рис. 10, введение в систему более 1 отн. % кислорода от количества шлака приводит к нарушению равновесия и формированию железной шпинели, близкой по составу к анализируемой в первой части работы. С ростом окислительного потенциала системы доля шпинели растет, что будет затруднять процесс плавки и приводить к формированию промежуточного слоя, богатого включениями сульфидной фазы.

Таким образом, проведенные расчеты показывают, что отклонение работы пирометаллургического агрегата от нормированных показателей как при изменении состава шихты и сохранении окислительного потенциала, так и при увеличении окислительного потенциала при стабильном составе шихты приводят к формированию тугоплавких соединений, которые не могут быть разрушены в текущих условиях переработки и, как следствие, нарушают работу печи. Разрушение тугоплавких фаз, формирующихся при высокой температуре в печном агрегате, возможно за счет

химического взаимодействия при работе на бедных по содержанию меди штейнах или применения металлизированных и углеродсодержащих продуктов. Подходы к разрушению тугоплавких соединений в печах взвешенной плавки были рассмотрены в работах [37; 38].

Заключение

Проведенные исследования позволили определить содержание атипичного продукта печей Ванюкова и фазовый состав сульфидной и оксидной частей промежуточного слоя. Основу сульфидной фазы составляет халькозин (Cu_2S), а оксидная часть состоит из шпинельной фазы, делафоссита (CuFeO_2), куприта (Cu_2O), клинопироксена состава $W_{1-p}(X,Y)_{1+p}[Z_2O_6]$, где W – Na, Ca; X – Mg, Fe^{2+} , Mn, Ni, Li; Y – Al, Fe^{3+} , Cr, Ti; Z – Si, Al.

Проведенные исследования методами ТГА и ДТА показали, что масса сульфидной части при нагреве в инертной атмосфере снижается на 2 % отн. за счет удаления серы из $\text{Cu}_2\text{S}_{1+x}$ до стехиометрического Cu_2S . При $t = 1077$ и 1100 °C отмечаются эндотермические эффекты, которые связаны с фазовым переходом и последующим плавлением Cu_2S ($t = 1067$ и 1105 °C на диаграмме рис. 5). Полученные результаты показывают, что данная фаза в условиях плавки в печи Ванюкова находится в жидком состоянии, а ее присутствие в промежуточном слое обусловлено механическим видом потерь в более тугоплавкой фазе.

Оксидная часть в инертной атмосфере не меняет своей массы. При этом можно отметить 2 эндотермических эффекта при $t = 1057$ °C (пик 1110 °C) и 1355 °C, что соответствует началу плавления оксидов металлов железа, богатых оксидами никеля и меди.

Стабильное ведение технологического процесса по переработке шихты текущего состава в печи Ванюкова, исключающее образование тугоплавких шпинелей, ограничивается следующими факторами:

- температурой шлакового расплава не менее 1225 °C;
- долей медного концентрата от разделения никелевого шлака в составе шихты печи Ванюкова не более 13 отн. %;
- отсутствием избыточного окислительного потенциала системы шлакового расплава (не более 1 отн. % кислорода).

Полученные результаты показывают, что только регулированием температуры процесса плавки

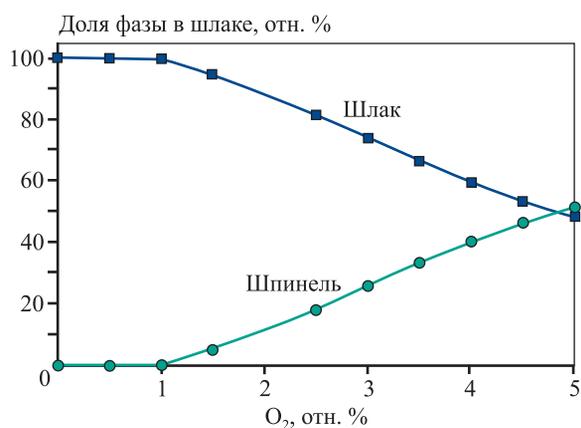


Рис. 10. Формирование твердой фазы в шлаке в зависимости количества окислителя, поступающего в систему

Шпинель вида AB_2O_4 или A_3O_4 (степень окисления 2+ и 3+)

Fig. 10. Solid phase formation in slag as a function of oxidant addition to the system

Spinel-type phase AB_2O_4 or A_3O_4 (oxidation states 2+ and 3+)

удаление промежуточного слоя из печи невозможно, так как процессы в печи Ванюкова ведутся при более низких ее значениях (до 1350 °С).

Таким образом, наиболее рациональным способом борьбы с такого рода атипичными продуктами является контроль состава шихты и общих параметров ведения процесса. В случае образования промежуточного слоя наиболее эффективными способами его разрушения будут химическое взаимодействие с бедными штейнами, металлизированными и углеродсодержащими продуктами, а также работа на бедных штейнах для снижения окислительного потенциала процесса.

Результаты настоящей работы легли в основу рекомендаций по стабильному ведению процесса плавки в печах Ванюкова Медного завода в условиях изменяющейся номенклатуры перерабатываемого сырья.

Список литературы/References

1. Вурдова Н.Г., Голубев О.В., Неделин С.В., Петелин А.Л., Полулях Л.А., Черноусов П.И. Рециклинг: Учебник. М.: МИСИС, 2020. 746 с.
2. Kandalam A, Reuter MA, Stelter M, Reinmöller M, Gräbner M, Richter A, et al. A review of top-submerged lance (TSL) processing. Part I: Plant and reactor engineering. *Metals*. 2023;13(10):1728. <http://dx.doi.org/10.3390/met13101728>
3. Kandalam A, Reuter MA, Stelter M, Reinmöller M, Gräbner M, Richter A, et al. A Review of top submerged lance (TSL) processing. Part II: Thermodynamics, slag chemistry and plant flowsheets. *Metals*. 2023;13(10):1742. <http://dx.doi.org/10.3390/met13101742>
4. Liu Z, Xia L. The practice of copper matte converting in China. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*. 2018;128(1-2):117–124. <http://dx.doi.org/10.1080/25726641.2018.1543147>
5. Shibasaki T, Hayashi M. Top-blown injection smelting and converting: The Mitsubishi process. *JOM*. 1991;43(9):20–26. <http://dx.doi.org/10.1007/bf03222230>
6. Swinbourne D.R., West R.C., Reed M.E., Sheeran A. Computational thermodynamic modelling of direct to blister copper smelting. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*. 2011;120(1):1–9. <http://dx.doi.org/10.1179/1743285510y.0000000003>
7. Chen Ch., Zhang L., Jahanshahi Sh. Application of MPE model to direct-to-blister flash smelting and development of minor elements. In: *Copper International Conference: Proceeding of Copper 2013* (Santiago, Chile, 2013). P. 857–871. <https://doi.org/10.13140/2.1.4067.1360>
8. Taskinen P., Kojo I. Fluxing options in the direct-to-blister copper smelting. In: *Proceedings of the VIII International Conference on Molten Slags, Fluxes and Salt — Molten 2009*. (Santiago, Chile, 2009). P. 1139–1151.
9. Sun Y.Q., Chen M., Cui Z.X., Contreras L., Zhao B.J. Phase equilibria of ferrous-calcium silicate slags in the liquid/spinel/white metal/gas system for the copper converting process. *Metallurgical and Materials Transactions: B*. 2020;5(51):2012–2020. <https://doi.org/10.1007/s11663-020-01887-9>
10. Xie S., Zhao B.J. Phase equilibrium studies of nonferrous smelting slags: A review. *Metals*. 2024;14(278): 1–19. <https://doi.org/10.3390/met14030278>
11. Крупнов Л.В., Мидюков Д.О., Малахов П.В. Направления поддержания сырьевой базы медно-никелевой подотрасли. *Обогащение руд*. 2022;2:37–41. <https://doi.org/10.17580/or.2022.02.06>
Krupnov L. V., Midyukov D. O., Malakhov P. V. Ways to cover the raw material demand in the copper-nickel sector. *Obogashchenie rud*. 2022;2:37–41. (In Russ.). <https://doi.org/10.17580/or.2022.02.06>
12. Крупнов Л.В., Цымбулов Л.Б., Малахов П.В., Озеров С.С. Работа автогенных агрегатов в Заполярном филиале компании «Норникель» при переработке сырья с пониженным энергетическим потенциалом. *Цветные металлы*. 2022;2:40–48. <https://doi.org/10.17580/tsm.2022.02.05>
Krupnov L.V., Tsybulov L.B., Malakhov P.V., Ozerov S.S. Operation of autogenous units in the Polar Division of Norilsk Nickel during processing of raw materials with reduced energy potential. *Tsvetnyye metally*. 2022;2:40–48. (In Russ.). <https://doi.org/10.17580/tsm.2022.02.05>
13. Крупнов Л.В., Румянцев Д.В., Попов В.А., Малахов П.В., Каверзин А.В. Технические решения по улучшению условий эксплуатации печей Ванюкова при переработке техногенного сырья. *Металлург*. 2024;4:106–111. https://doi.org/10.52351/00260827_2024_4_106
Krupnov L.V., Rumyantsev D.V., Popov V.A., Malakhov P.V., Kaverzin A.V. Technical solutions to improve operating conditions of Vanyukov furnace while processing technogenic feed. *Metallurg*. 2024;4:106–111. (In Russ.). https://doi.org/10.52351/00260827_2024_4_106
14. Taskinen P, Jokilaakso A. reaction sequences in flash smelting and converting furnaces: An in-depth view. *Metallurgical and Materials Transactions: B*. 2021; 52(5):3524–3542. <http://dx.doi.org/10.1007/s11663-021-02283-7>

15. Крупнов Л.В. Механизм образования тугоплавкой настыви в печах взвешенной плавки и способы ее устранения: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. СПб, Национальный минерально-сырьевой ун-т «Горный», 2015. 19 с.
16. Kaur R., Nexhip C., Krippner D., George-Kennedy D., Routledge M. “Double Flash” technology after 16 years. In: *Papers to be presented at the thirteenth International Flash Smelting Congress (2–8 October 2011, Zambia)*. Livingstone, Africa, 2011. 13 p.
17. Jiménez F., Ramos M., Pérez I. A review of recent improvements to control weak acid production at the Huelva smelter. In: *Papers to be presented at the thirteenth International Flash Smelting Congress (2–8 October 2011, Zambia)*. Livingstone, Africa, 2011. 22 p.
18. Crundwell F.K., Moats M.S., Ramachandran V., Robinson T.G., Davenport W.G. Flash smelting of nickel sulfide concentrates. *Extractive Metallurgy of Nickel, Cobalt and Platinum Group Metals*. 2011;215–232. <http://dx.doi.org/10.1016/b978-0-08-096809-4.10018-8>
19. Zhao B., Hayes P., Jak E. Effects of CaO, Al₂O₃ and MgO on liquidus temperatures of copper smelting and converting slags under controlled oxygen partial pressures. *Journal of Mining and Metallurgy, Section B: Metallurgy*. 2013;49(2):153–159. <http://dx.doi.org/10.2298/jmmb120812009z>
20. Xie S., Yuan X., Liu F., Zhao B. Control of copper content in flash smelting slag and the recovery of valuable metals from slag. *A Thermodynamic Consideration Metals*. 2023;13(1):153. <http://dx.doi.org/10.3390/met13010153>
21. Kojó I., Storch H. Copper production with Outokumpu flash smelting: an update. In: *International Symposium on Sulfide Smelting 2006. Vol. 8: Sohn International Symposium. Advanced Processing of Metals and Materials. The Minerals, Metals & Materials Society*. San Diego, California, USA, 2006. P.225–238.
22. Wang G., Cui Y., Li X., Shi R., Yang J., Yang S. et al. Structure and adaptability of Fe_xO–SiO₂–MgO–15 wt. % CaO–0.026 wt. % NiO slag with the Fe/SiO₂ mass ratio of 1.2 in flash matte smelting. *Ceramics International*. 2023;49(2):2531–2539. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.09.232>
23. Якимов И.С. Система рентгенофазовой идентификации существенно многофазных материалов. *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2007;11(73):32–37.
Yakimov I.S. System of X-ray phase identification of essentially multiphase materials. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov*. 2007;11(73):32–37. (In Russ.).
24. Якимов И.С., Дубинин П.С., Пиксина О.Е. Регуляризованный мультирефлексный метод сы-
лочных интенсивностей для количественного рентгенофазового анализа поликристаллических материалов. *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2009;12(76):71–80.
Yakimov I.S., Dubinin P.S., Piksina O.E. Regularized multireflex method of reference intensities for quantitative X-ray phase analysis of polycrystalline materials. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov*. 2009;12(76):71–80. (In Russ.).
25. Пиксина О.Е., Ружников С.Г., Дубинин П.С. Рентгеновский спектральный анализ: Методические указания. Материаловедение и технология новых материалов. Красноярск: СибФУ, 2012. 43 с.
26. Kolesnikov A.S. Kinetic investigations into the distillation of nonferrous metals during complex processing of waste of metallurgical industry. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*. 2015;56(1):1–5. <https://doi.org/10.3103/S1067821215010113>
27. Kolesnikov A.S., Serikbaev B.E., Kenzhibayeva G.S., Botabaev N.E., Shapalov S.K., Kolesnikova O.G., Izt-leuov G.M., Suigenbayeva A.A., Asylbekova D.D., Ashirbaev K.A., Kolesnikova V.A., Zolkin A.L., Isaev G.I., Alchinbayeva O.Z., Kutzhanova A.N. Processing of non-ferrous metallurgy waste slag for its complex recovery as a secondary mineral raw material. *Refractories and Industrial Ceramics*. 2021;62(4):375–380. <https://doi.org/10.1007/s11148-021-00611-7>
28. Kolesnikov A.S., Kenzhibayeva G.S., Botabaev N.E., Kutzhanova A.N., Izt-leuov G.M., Suigenbayeva A.Z., Ashirbaev K.A., Kolesnikova O.G. Thermodynamic modeling of chemical and phase transformations in a waelz process-slag – carbon system. *Refractories and Industrial Ceramics*. 2021;61(3):289–292. <https://doi.org/10.1007/s11148-020-00474-4>
29. Kolesnikov A., Fediuk R., Amran M., Klyuev S., Klyuev A., Volokitina I., Naukenova A., Shapalov S., Utebayeva A., Kolesnikova O., Bazarkhankyzy A. Modeling of non-ferrous metallurgy waste disposal with the production of iron silicides and zinc distillation. *Materials*. 2022;15(7):1–14. <https://doi.org/10.3390/ma15072542>
30. Zhanikulov N., Kolesnikov A.S., Taimasov B.T., Zhakip-bayev B.Y., Shal A.L. Influence of industrial waste on the structure of environmentally friendly cement clinker. *Complex Use of Mineral Resources*. 2022;4(323):84–91. <https://doi.org/10.31643/2022/6445.44>
31. Kolesnikov A.S. Thermodynamic simulation of silicon and iron reduction and zinc and lead distillation in zincoligonite ore-carbon systems. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*. 2014;55(6):513–518. <https://doi.org/10.3103/S1067821214060121>
32. Donayev A., Kolesnikov A., Shapalov Sh., Sapargaliyeva B., Ivakhniyuk G. Studies of waste from the mining and me-

- tallurgical industry, with the determination of its impact on the life of the population. *News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan. Series of Geology and Technical Sciences*. 2022;4(454):55–68.
<https://doi.org/10.32014/2022.2518-170x.200>
33. Sharma R.C., Chang Y.A. A thermodynamic analysis of the copper-sulfur system. *Metall Transactions: B*. 1980;11:575–583. <https://doi.org/10.1007/BF02670137>
34. Банных О.А., Будберг П.Б., Алисова С.П., Дриц М.Е. Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа: Справочник. М.: Металлургия, 1986. 440 с.
35. Levin M., Robbins C.R., McMurdie H.F. Phase diagrams for ceramists. The American Ceramic Society. Columbus, Ohio. 1964. 601 p.
36. Bale C. W., Bélisle E., Chartrand P., Decterov S. A., Eriksson G., Gheribi A.E., Hack K., Jung I.H., Kang Y.B., Melançon J., Pelton A.D., Petersen S., Robelin C., Sangster J., Spencer P., Van Ende M-A. FactSage thermochemical software and databases 2010–2016. *Calphad*. 2016;54:35–53.
<https://doi.org/10.1016/j.calphad.2016.05.002>
37. Крупнов Л.В., Старых Р.В., Петров А.Ф. Механизм формирования тугоплавкой настывли в печах взвешенной плавки Надеждинского металлургического завода. *Цветные металлы*. 2013;(2):46–49.
Krupnov L.V., Starykh R.V., Petrov A.F. Mechanism of formation of refractory crust in flash smelting furnaces of Nadezhda metallurgical plant. *Tsvetnye metally*. 2013;(2):46–49. (In Russ.).
38. Крупнов Л.В., Пахомов Р.А., Каверзин А.В., Косов Я.И., Малахов П.М. Изучение свойств промежуточного слоя печей Ванюкова при переработке медного никельсодержащего сырья. В сб.: *Сборник докладов 12-го международного конгресса Цветные Металлы и Минералы — 2024*. (Красноярск, 09–13 сентября 2024 г.). Красноярск: Научно-инновационный центр, 2024. С. 883–888.

Информация об авторах

Леонид Владимирович Крупнов — к.т.н., гл. металлург, начальник управления технологического планирования и контроля научно-технического департамента, Заполярный филиал ПАО «ГМК «Норильский никель»; доцент кафедры металлургии цветных металлов, Заполярный государственный университет им. Н.М. Федоровского.
<https://orcid.org/0009-0008-7451-9610>
E-mail: KrupnovLV@nornik.ru

Роман Александрович Пахомов — к.т.н., ст. науч. сотрудник департамента по исследованиям и разработкам лаборатории пирометаллургии, ООО «Институт Гипроникель».
<https://orcid.org/0000-0002-9099-8059>
E-mail: Pakhomovra@gmail.com

Антон Викторович Каверзин — ст. преподаватель кафедры металлургии цветных металлов, Заполярный государственный университет им. Н.М. Федоровского.
<https://orcid.org/0009-0001-4985-0044>
E-mail: KaverzinAV@norvuz.ru

Ярослав Игоревич Косов — к.т.н., науч. сотрудник департамента по исследованиям и разработкам лаборатории пирометаллургии, ООО «Институт Гипроникель».
<https://orcid.org/0000-0001-7993-2799>
E-mail: KosovYaI@nornik.ru

Павел Вячеславович Малахов — гл. инженер Центра инженерного сопровождения производства, Заполярный филиал ПАО «ГМК «Норильский никель».
<https://orcid.org/0009-0006-7189-5616>
E-mail: MalakhovPV@nornik.ru

Information about the authors

Leonid V. Krupnov — Cand. Sci. (Eng), Chief Metallurgist, Head for Process Planning and Monitoring at the Science and Technology Department, Polar Division of PJSC «MMC «Norilsk Nickel»; Associate Professor at the Department of Non-Ferrous Metallurgy, N.M. Fedorovsky Polar State University.
<https://orcid.org/0009-0008-7451-9610>
E-mail: KrupnovLV@nornik.ru

Roman A. Pakhomov — Cand. Sci. (Eng), Senior Researcher of the Department of Research and Development of the Pyrometallurgy laboratory, LLC Gipronikel Institute.
<https://orcid.org/0000-0002-9099-8059>
E-mail: Pakhomovra@gmail.com

Anton V. Kaverzin — Senior Lecturer, Department of Non-Ferrous Metallurgy, N.M. Fedorovsky Polar State University.
<https://orcid.org/0009-0001-4985-0044>
E-mail: KaverzinAV@norvuz.ru

Yaroslav I. Kosov — Cand. Sci. (Eng), Researcher, Department of Research and Development of the Pyrometallurgy laboratory, LLC Gipronikel Institute.
<https://orcid.org/0000-0001-7993-2799>
E-mail: KosovYaI@nornik.ru

Pavel V. Malakhov — Main Engineer, Center for Engineering Support of Production, Polar Division of PJSC «MMC «Norilsk Nickel».
<https://orcid.org/0009-0006-7189-5616>
E-mail: MalakhovPV@nornik.ru

Вклад авторов

Л.В. Крупнов – формирование основной концепции, научное руководство, постановка цели и задачи исследования, подготовка текста, формулировка выводов.

Р.А. Пахомов – осуществление расчетов, курирование проведения экспериментальных исследований (ТГА и ДТА, РЭМ и РСМА и др.), подготовка текста статьи.

А.В. Каверзин – подготовка и проведение экспериментов, выполнение расчетов, анализ результатов исследований.

Я.И. Косов – корректировка и оформление текста, анализ результатов исследований, корректировка выводов.

П.В. Малахов – обеспечение ресурсами, подготовка и проведение экспериментов, формирование основной концепции, постановка цели и задачи исследования, подготовка текста, формулировка выводов.

Contribution of the authors

L.V. Krupnov – development of the main concept, scientific supervision, formulation of the research goals and objectives, preparation of the manuscript, formulation of conclusions.

R.A. Pakhomov – thermodynamic modeling, supervision of experimental studies (TGA, DTA, SEM, EPMA, etc.), contribution to manuscript preparation.

A.V. Kaverzin – experiment setup and execution, thermodynamic calculations, analysis of experimental results.

Ya.I. Kosov – text editing and formatting, analysis of research results, refinement of conclusions.

P.V. Malakhov – resource support, planning and execution of experiments, contribution to the conceptual framework, formulation of research goals and objectives, manuscript writing, and conclusion development.

Статья поступила в редакцию 23.08.2024, доработана 20.11.2024, подписана в печать 25.11.2024

The article was submitted 23.08.2024, revised 20.11.2024, accepted for publication 25.11.2024