

## ПОВЫШЕНИЕ ИЗВЛЕЧЕНИЯ КОБАЛЬТА ПРИ КОНВЕРТИРОВАНИИ НА МЕДНО-НИКЕЛЕВЫЙ ФАЙНШТЕЙН

*Малахов П.В.<sup>1</sup>, Крупнов Л.В.<sup>1</sup>, Пахомов Р.А.<sup>2</sup>, Озеров С.С.<sup>2</sup>, Румянцев Д.В.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>ЗФ ПАО «ГМК «Норильский никель», г. Норильск, Россия

<sup>2</sup>ООО «Институт Гипроникель», г. Санкт-Петербург, Россия

[MalakhovPV@nornik.ru](mailto:MalakhovPV@nornik.ru)

Одним из ключевых тяжелых цветных металлов металлургии Норильского дивизиона ПАО «ГМК «Норильский никель» (далее – НД, Компания соответственно), является кобальт, который совместно с медью и никелем содержится в сульфидных медно-никелевых рудах. Кобальт концентрируется в минералах на основе железа и никеля, таких как пентландит или пирит. После обогатительного передела ЗФ основная часть кобальта поступает в составе никель-пирротинового концентрата Талнахской обогатительной фабрики (НПК ТОФ) и сгущенного никелевого концентрата Норильской обогатительной фабрики (СНК НОФ) на Надеждинский металлургический завод (НМЗ). Извлечение кобальта по НД Компании в медно-ни-

келевый файнштейн (готовая продукция НМЗ) находится на уровне 50 % отн. Таким образом, половина добываемого кобальта с рудой НД Компании уходит в потери с отвальными продуктами, в основном с отвальным шлаком НМЗ (порядка 30-33% отн.).

С учетом увеличения объема продаж (рис.1), прогнозируемом росте потребления и динамики роста цен на кобальт (рис. 2) в НД Компании стоит актуальная задача повышения извлечения кобальта в готовую продукцию [1-3].

Как было сказано ранее, основной объем кобальта поступает с продуктами обогатительных фабрик на НМЗ, в пирометаллургическое производство (ПМП). ПМП НМЗ включает три пере-

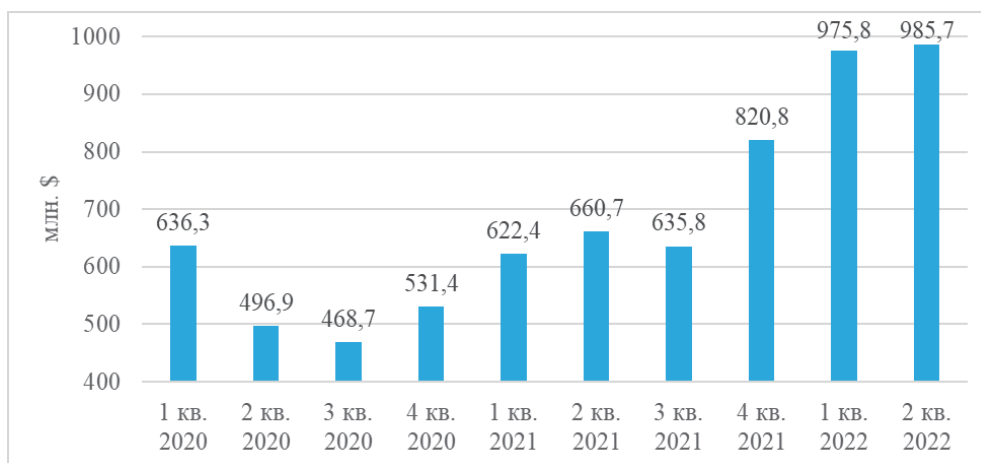


Рисунок 1 – Динамика продаж на мировом рынке кобальта в 2020 - 2022 гг.

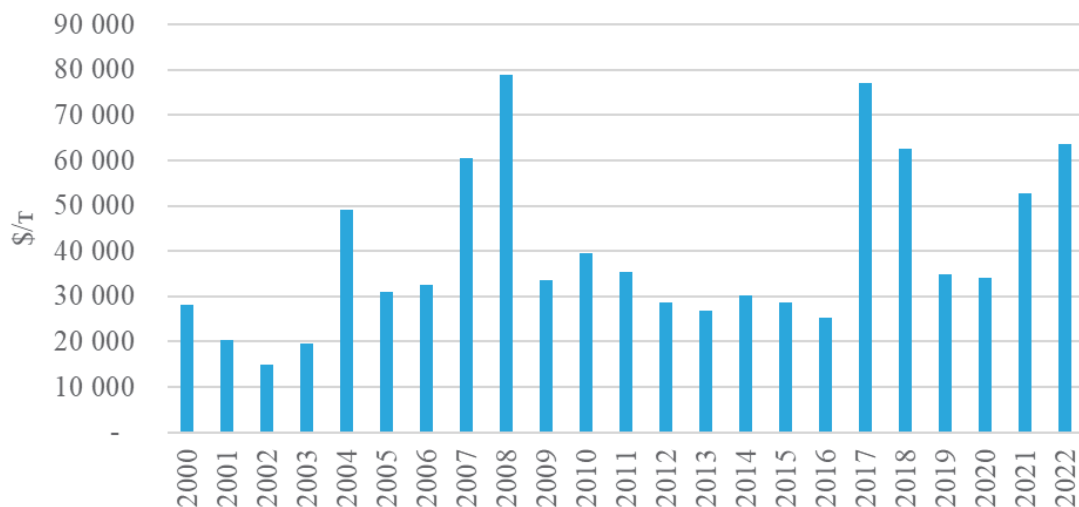


Рисунок 2 – Динамика цены кобальта в 2000 - 2022 гг.

дела: плавка исходного сырья в печах взвешенной плавки (ПВП) с получением богатого штейна (сумма меди и никеля ~50% масс.) и шлака; обеднение шлака в обеднительных электропечах (ОЭП) с получением отвального шлака и бедного штейна; конвертирование богатого штейна ПВП и бедного штейна ОЭП с получением файнштейна и конвертерного шлака. Конвертерный шлак перерабатывается в ОЭП совместно со шлаком ПВП, а файнштейн направляется на переработку в АО «Кольская ГМК» (КГМК). Практически все поступившее с сырьем железо выводится из технологического процесса в виде отвального шлака, а цветные металлы (никель, медь и кобальт) и драгоценные металлы коллектируются в файнштейне, в котором также содержится от 2,5 до 3,7% масс. железа [4].

Литературные данные, практика работы металлургических заводов однозначно показывают высокую корреляцию поведения железа и кобальта в ходе пирометаллургической переработки рудного сырья с получением файнштей-

на [5, 6]. Данная тенденция подтверждается практикой работы конвертерного передела НМЗ (рис. 3). Диаграмма построена на основании статистических данных химического анализа более 33 тыс. плавок файнштейна с 2017 года.

Учитывая высокий окислительный потенциал процесса конвертирования порядка 50% отн. кобальта переходит в конвертерный шлак.

Возможными способами повышения извлечения кобальта на переделе конвертирования штейнов может стать:

- Повышение содержания железа в файнштейне до максимально возможного уровня. Согласно определенной зависимости ( $y = 0,0941x + 0,8566$ ) с достаточной достоверностью ( $R^2 = 0,9745$ ) установлено, что увеличение доли плавок с ростом содержания файнштейна на каждые 0,5% масс. приведет к повышению содержания кобальта в файнштейне на 0,047% масс. Однако в условиях ограничения мощности передела железоочистки гидromеталлургической переработки никелевого концентрата от разделе-

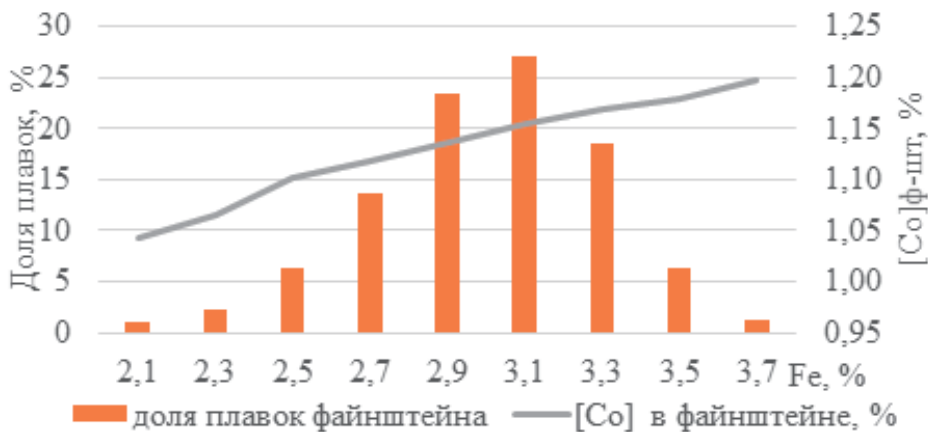


Рисунок 3 – Динамика содержания кобальта в файнштейне от содержания железа в файнштейне

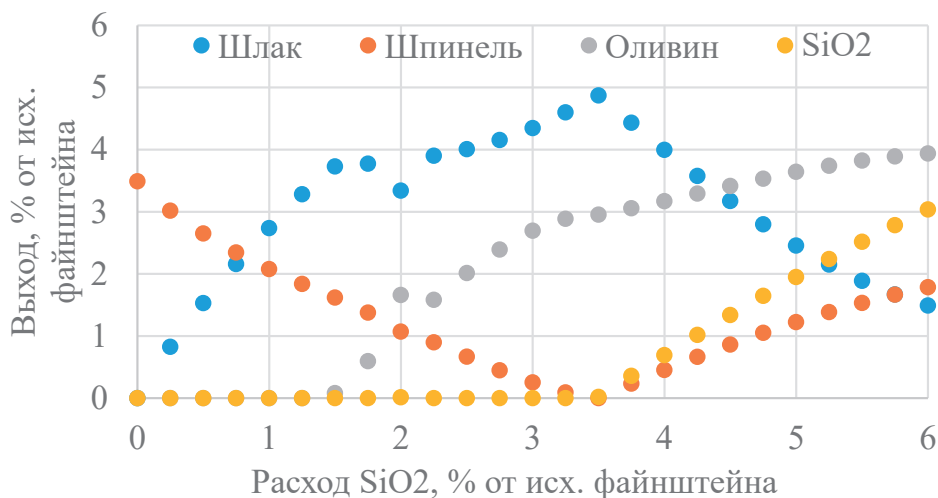


Рисунок 4 – Зависимости содержания фаз магнетита, фаялита и диоксида кремния в смеси файнштейн-кварц от расхода SiO<sub>2</sub>

ния файнштейна АО «КГМК» данное предложение в настоящее время не применимо.

- Снижение потерь кобальта с конвертерным шлаком (и далее с отвальным шлаком ОЭП) за счет его промывки штейном ОЭП. Традиционно считается, что промывка конвертерного шлака штейном ОЭП эффективно обедняет по цветным металлам, и по кобальту в частности. Эффективность промывки конвертерного шлака штейном ОЭП обусловлена пониженным содержанием в нем растворенного кислорода и

высокой «металлизацией» железа (содержание металлизированного железа 22-28 % отн.). В условиях ограниченного парка конвертеров на НМЗ возможное выполнение данного предложения ограничено.

- «Свертывание» варочного шлака при подаче избыточного количества диоксида кремния, что способствует извлечению из файнштейна растворенного кислорода и железа непосредственно перед передачей расплава файнштейна на розлив.

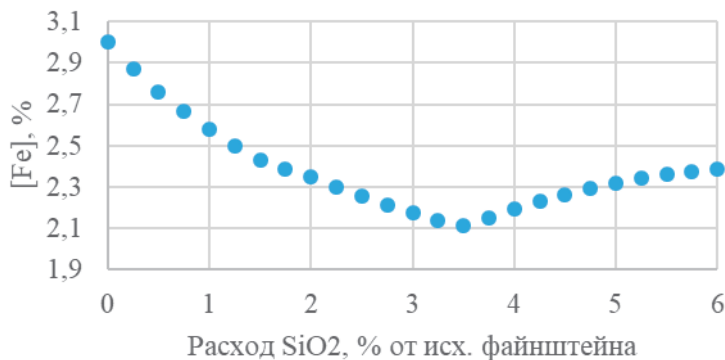


Рисунок 5 – Зависимость содержания железа в файнштейне от расхода кварцевого флюса (без дополнительной продувки)

Рассмотрим предложение по свертыванию варочного шлака более подробно. В первую очередь был выполнен анализ статистических данных и термодинамическое моделирование мероприятия в программном комплексе FactSage. Предварительно, перед тестированием процесса на действующем производстве, были проведены исследования в лабораторных условиях.

Как показано на рисунке 3 основное количество плавок было с содержанием железа 2,9-3,1% масс. Химический анализ файнштейна отражает общее содержание железа в нем, без отдельного учёта железа сульфидов и железа магнетита, содержание которого в файнштейне может достигать первых процентов, а на поверхности охлаждённых слитков в шлако-пенном слое – 10-15% масс. Как отмечалось ранее, магнетит может быть выведен из файнштейна в шлак при сворачивании варочного шлака кварцевым флюсом. Операция аналогична «свёртыванию» варочного шлака оборотами, при этом обороты заменяются на крупнокусковой кварцевый флюс. Таким образом, получение файнштейна с несколько повышенным содержанием железа позволит снизить потери кобальта, а дальнейшее использование кварцевого флюса – вывести железо магнетита в шлак и получить кондиционный по содержанию железа файнштейн.

### Термодинамическое моделирование

Рассмотрим результаты термодинамического моделирования операции промывки файнштейном кварцевого флюса (взаимодействия файнштейна с SiO<sub>2</sub>).

Расчётное равновесное содержание магнетита в файнштейне как отдельной фазы (модель FactSage для шпинелей) составило около 0,7% масс. Далее в расчётную систему вводилось SiO<sub>2</sub> и отслеживалось изменение фазового состава смеси. Зависимости содержания фаз магнетита, фаялита и диоксида кремния в смеси файнштейн-кварц от расхода SiO<sub>2</sub> показаны на рисунке 4.

Видно, что по мере поступления в систему SiO<sub>2</sub> шпинельная фаза (магнетит) переходит в оливиную (фаялит).

Представленные оценки выполнены для содержания магнетита в файнштейне на уровне 0,7% масс, что соответствует приблизительно 0,19% масс кислорода в файнштейне. Реальное содержание кислорода в файнштейне может достигать, как было отмечено: выше, 0,5-0,8% масс и, соответственно, прогнозное снижение содержания железа в результате промывки файнштейном кварцевого флюса будет превышать 25% отн.

На рисунке 5 представлена зависимость содержания железа в файнштейне от расхода SiO<sub>2</sub>.

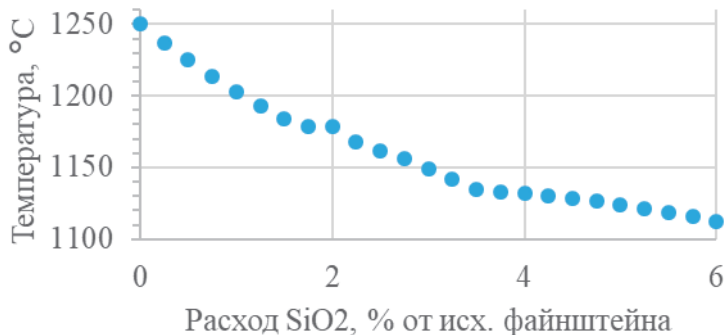


Рисунок 6 – Зависимость температуры системы (расплава в конвертере) от расхода кварцевого флюса

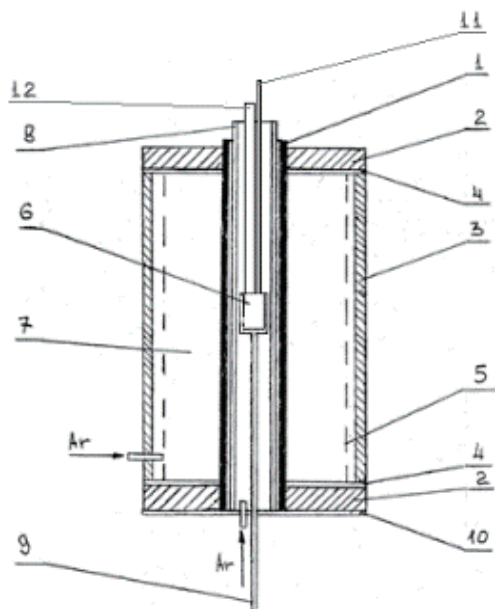


Рисунок 7 – Схема экспериментальной установки  
 1 – графитовая труба – нагреватель;  
 2 – медные водоохлаждаемые токоподводы;  
 3 – водоохлаждаемый кожух;  
 4 – электроизоляторы;  
 5 – тепловой экран;  
 6 – тигель с расплавом;  
 7 – теплоизолятор;  
 8 – керамический (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) реактор;  
 9 – чехол с термопарой (термопара системы автоматического управления температурного режима печи);  
 10 – нижний кожух,  
 11 – трубка подачи Ar;  
 12 – корундовая трубка (использовалась для загрузки огарка)

Оценим расход кварцевого флюса, необходимого для «свертывания» конвертерного шлака.

За начальное состояние для расчёта процесса «свертывания» шлака целесообразно принять результат продувки обогащённого штейна (6% масс Fe) без флюса до флюса (3% масс Fe), при температуре 1250°C. В такой системе, по результатам термодинамического моделирования, присутствуют сульфидная и шпинельная фазы. Расчёт температуры системы при добавлении SiO<sub>2</sub>-содержащего флюса выполнен, исходя из усло-

вия ΔH=0. Результаты расчёта показаны на рисунке 6.

Как видно из представленных данных, для снижения температуры ванны до принятого в технологии НМЗ уровня температуры выдачи флюса (1160-1240 °C,) в конвертер необходима разовая загрузка кварцевого флюса, масса которого составляет до 2,5-3,5% от массы флюса конвертера.

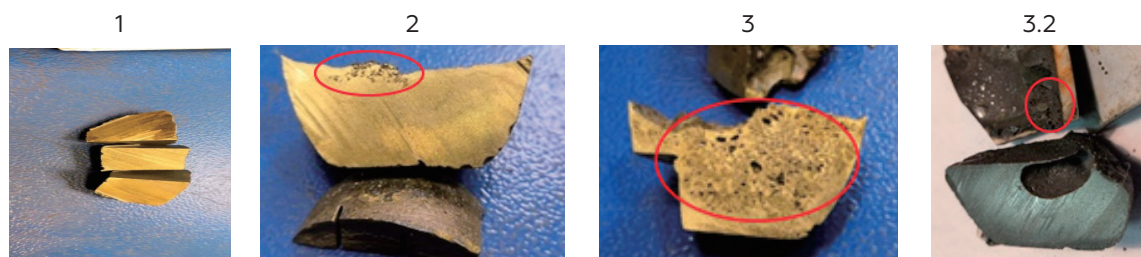
На основании полученных расчетных данных проведены последующие лабораторные испытания.

Таблица 1 – Содержание (% масс) основных компонентов в файнштейне

Номер экс-перимента	Количество добавляемых компонентов, % от массы файнштейна исх.		Содержание, % масс					В составе «Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> », % от массы файнштейна	
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Ni	Cu	Co	Fe	S	Fe	O
1	0	0	50,8	20,8	1,13	2,18	23,9	0,00	0,00
2	1,58	0	50,5	19,5	1,12	2,87	23,5	1,11	0,47
3	12,8	0	49,9	19,5	1,03	4,23	22,9	8,92	3,83
3.1	12,8	0	50,1	19,8	1,00	4,20	22,7	8,92	3,83
4.1	19,2	0	49,3	19,2	0,94	5,66	21,9	13,43	5,77
3.2*	12,8	4,82	50,7	19,5	1,09	3,04	23,4	8,95	3,80

\*SiO<sub>2</sub> вводился после насыщения файнштейна оксидом железа

Таблица 2 – Фотографии разрезов слитков файнштейна по номерам экспериментов



### Лабораторные испытания

При выполнении исследований использовалась вертикальная лабораторная печь с графитовым нагревателем (рисунок 7). Установка позволяет реализовывать пирометаллургические опытные исследования, предусматривающие барботаж расплавов газовыми агентами.

Подготовленные образцы исходных веществ и продуктов плавок исследовались методами аппаратной аналитической химии (атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой), растровой электронной микроскопии (РЭМ) и рентгеноспектраль-

ного микроанализа (РСМА). Использован растровый электронный микроскоп Tescan 5130MM с системой микроанализа INCA (Oxford Instruments, UK) на базе энергодисперсионного спектрометра. Подробное описание оборудования и методик исследования представлено в работах [7-9]

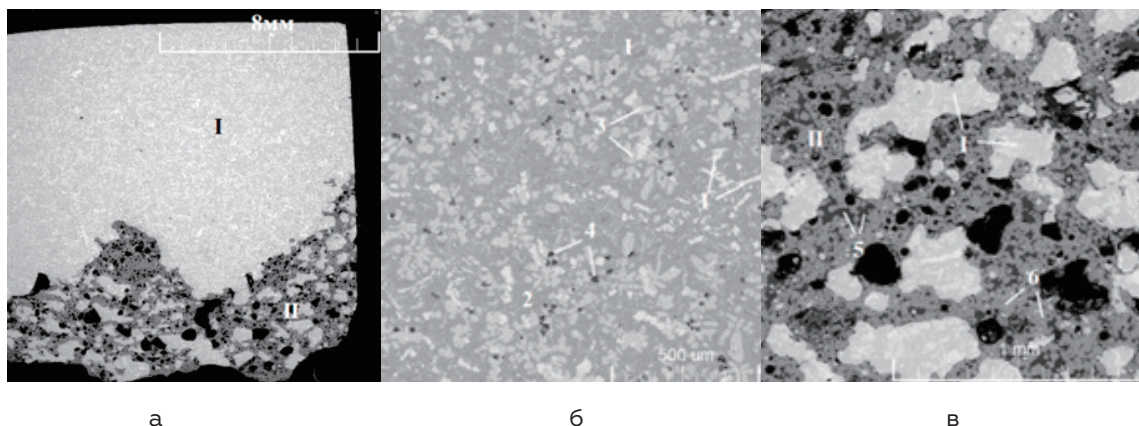
Для моделирования файнштейна, полученного в конвертере и не подвергнутого охлаждению с выделением оксидной «шубы», на первом этапе серии проводилось исследование возможного уровня насыщения файнштейна кислородом. Насыщение осуществлялось



добавлением к расплаву файнштейна синтетического гематита, близкого по составу  $Fe_2O_3$ . В разогретую до  $1300^{\circ}C$  печь загружался измельченный файнштейн с добавкой от 0 до 19,2 % от массы файнштейна гематита. По прошествии десятиминутной выдержки и периодического перемешивания расплава, исследуемые объекты извлекались и ох-

лаждались на воздухе. Образовавшаяся на поверхности файнштейна «шуба» и часть однородной поверхности файнштейна подготавливались для исследования методами РЭМ-РСМА. (опыты № 1, 2, 3, 3.2, таблица 1).

На следующем этапе использовался насыщенный оксидами железа файнштейн (эксперимент 3). Расплав ука-



I – области первого типа (сульфидная масса, файнштейн),  
 II – области второго типа («шуба»), 1 – мет фаза, 2 – сульфид никеля, 3 – сульфид меди, 4 – оксидные фазы файнштейна (магнетит), 5 – силикатные составляющие «шубы», 6 – магнетит «шубы»,  
 Рисунок 8 – Общий вид (а) и строение (б-в) пробы №2

**Таблица 3 – Средний состав сульфидной массы образцов**

Состав (№ эксперимента)	Составляющая	Содержание, % масс.					
		S	Fe	Co	Ni	Cu	O
Проба "0" (№ 1, 2)	средний состав	23,1	2,1	1,1	51,9	21,1	1
	Магнетит	0,1	64,2	1,6	6,2	0,6	27
Образец 12,8 $Fe_2O_3$ (№ 3)	средний состав	22,5	3,3	1,0	50,3	21,8	1-2
	Магнетит	0,2	66,9	1,0	4,1	0,6	27
Образец 12,8 $Fe_2O_3$ , 4,8% $SiO_2$ (№ 3.2)	средний состав	22,2	3,7	0,9	51,0	21,0	1-2
	Магнетит	0,7	66,5	1,1	5,1	1,0	25

**Таблица 4 – Средний состав составляющих «шубы»**

Состав (№ эксперимента)	Составляющая	Содержание, % масс.										
		Na	Mg	Al	Si	S	Ca	Fe	Co	Ni	Cu	O
Образец 12,8 $Fe_2O_3$ (№ 3)	средний состав «шубы»	0,1	-	-	0,2	3,9	0,3	56,5	-	13,4	3,6	22
	Магнетит	-	-	0,1	-	0,1	-	66,8	1,3	4,5	0,1	27

занного файнштейна приводился во взаимодействие с кварцевым песком, задача которого – извлечение окисленного железа из расплава файнштейна (эксперимент 3.2). После расплавления файнштейна и насыщения его кислородом при 1300°C, температура процесса снижалась до 1150°C, после чего на расплав подавался кварцевый песок и производилась температурная выдержка в течении 15 минут. В этот же период выполнялось кратковременное перемешивание расплава аргоном. По окончании выдержки тигель с веществом извлекался из печи, охлаждался на воздухе, полученный шлак отделялся от файнштейна, а продукты подвергались исследованию.

Эксперименты 3.1 и 4.1 выполнены в высоких тиглях для получения более четкой картины распределения магнетита по высоте слитка. Масса файнштейна этих плавов составляла 40 грамм. Остальные образцы выполнены в широких тиглях, масса файнштейна этих плавов составляла 100 грамм.

В таблице 2 представлены фотографии разрезов полученных слитков файнштейна, охлажденных от температуры плавки со скоростью около 50 град/мин.

Как видно из представленных результатов исследований, введение в расплав файнштейна гематита («Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>»), трансформирующегося в условиях плавки в магнетит, приводит к образованию шлако-пенного слоя (отмеченного на фотографиях красным цветом), схожего по своему строению с аналогичным слоем, формирующемся на поверхности слитков файнштейна. При этом, при введении в систему 12,8% от массы файнштейна «Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>», шлако-пенный слой распространяется на значительную

часть слитков.

Введенный в систему диоксид кремния способствует извлечению оксида железа в формирующийся шлаковый расплав. Поверхностное натяжение расплава файнштейна увеличивается (меняется угол смачивания файнштейном тигля). Состав файнштейна при этом практически возвращается к исходному маложелезистому составу – таблица 1.

Проведенный анализ методом РСМА образцов 1, 2, 3 и 3.2 (таблица 2) показал, что образцы, в которые вводили Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> резко неоднородны по своему составу и возможно выделить две области: сульфидная масса файнштейна и «окисленная шуба». Типичное изображение двух областей представлено на рисунке 8.

Основная сульфидная масса (Тип I) по составу и строению соответствует типичному файнштейну. Так, основными компонентами являются: сульфид никеля (состава хизлеводитового твердого раствора), сульфид на основе меди (халькозин-борнитовый твердый раствор с типичной «паркетной» структурой раскристаллизации), металлическая фаза на основе никеля. Также в подчиненном и сугубо подчиненном объеме представлены: сульфиды на основе никеля-железа и микронные фазы меди металлической. Ориентировочная объемная доля магнетита, в котором сосредоточена основная доля кислорода файнштейна, составляет – 1-1,5% об. В целом, содержание кислорода в файнштейне находится на уровне 1-2% масс (средний состав приведен в таблица 4).

Область «окисленная шуба» (Тип II) резко неоднородна по составу и строению и отличается от основной массы файнштейна (ориентировочный средний состав приведен в таблице 4).



Основными компонентами являются: гранулы магнетита, силикатные составляющие нестабильного состава, включения файнштейна (как целыми многофазными областями, так и отдельными структурными составляющими файнштейна).

### **Выводы**

Результаты лабораторных исследований подтвердили, что использование операции свертывания варочного шлака кварцевым флюсом перед выдачей товарного файнштейна – эффективная операция, позволяющая снизить содержание железа в файнштейне приблизительно на 1 % масс. Следовательно, целевой файнштейн конвертирования может «недодуваться», что положитель-

но скажется на сохранении кобальта в составе файнштейна. При этом избыток железа и обеспечение его товарного содержания реализуется промывкой файнштейна кварцевым флюсом.

Получение такого файнштейна, обедненного оксидами металлов, а, следовательно, и массой оксидного слоя при охлаждении файнштейна, благоприятным образом скажется на показателях последующего флотационного разделения файнштейна.

Согласно вышеизложенному рекомендовано проведение опытно-промышленных испытаний применения кварцевого флюса на операции охлаждения медно-никелевого файнштейна в условиях действующего производства НМЗ.

### **Список литературы**

- 1 [https://www.metalresearch.ru/cobalt\\_market.html?ysclid=ley2tvfag8573621720](https://www.metalresearch.ru/cobalt_market.html?ysclid=ley2tvfag8573621720) Рынок кобальта 2022 (metalresearch.ru)
- 2 [www.lme.com](http://www.lme.com)
- 3 Cobalt institute fact sheet 2023 (cobaltinstitute.org)
- 4 Цемехман Л. Ш., Фомичев В. Б., Ерцева Л. Н., Н. Г. Кайтмазов, С. М. Козырев, В. И. Максимов, Шнеерсон Я. М., Дьяченко В. Т. Атлас минералогического сырья, технологических продуктов и товарной продукции ЗФ ОАО ГМК «Норильский никель». – М.: Издательский дом руда и металлы, 2010. – 336 с.
- 5 Резник И.Д., Соболев С.И., Худяков В.М. – Кобальт. В 2 т. Т.1: Исторический очерк. Сырьевые источники кобальта. Пирометаллургия кобальта. - М.: Машиностроение, 1995.
- 6 Бровкин В. Г., Пиотровский В. К. // Переработка жидких конверторных шлаков. Москва. «Металлургия», 1978. 104 с
- 7 Кристал М. М., Ясников И. С., Полуниин В. И., Филатов А. М., Ульянинков А. Г. Сканирующая электронная микроскопия и рентгеноспектральный микроанализ в примерах практического применения. – М.: Техносфера, 2009. 208 с.
- 8 Савинова Ю.А., Румянцев Д.В., Мишина О.Ю., Банникова С.А., Сомов П.А. Исследование вещественного состава и морфологии тонкодисперсных металлургических пылей методами сканирующей электроно-ионной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа. В сб. тезисов докладов XXVIII Российской конференции по электронной микроскопии, 2020. 5-10 сентября 2020, Черногоровка
- 9 Савинова Ю.А. Разработка технологии переработки рудных сульфидных концентратов цветных металлов с применением окислительного обжига в печах кипящего слоя.: дис. канд. тех. наук: 05.16.02 / Савинова Юлия Александровна. –Санкт-Петербург, 2018. 155 с.

# INCREASE OF COBALT RECOVERY DURING CONVERTING OF Cu-Ni FEED TO OBTAIN HIGH-GRADE MATTE

*Malakhov P.V.<sup>1</sup>, Krupnov L.V.<sup>1</sup>, Pakhomov R.A.<sup>2</sup>, Ozerov S.S.<sup>2</sup>, Rumyantsev D.V.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>PJSC «MMC «Norilsk Nickel», Norilsk, Russia

<sup>2</sup>Gipronickel Institute, Saint Petersburg, Russia

[MalakhovPV@nornik.ru](mailto:MalakhovPV@nornik.ru)

Cobalt is one of the main heavy non-ferrous metals involved in metallurgical processes of Norilsk Division of PJSC «MMC «Norilsk Nickel» (ND, the Company). Copper-nickel sulfide ore contains cobalt in combination with copper and nickel. Cobalt occurs in iron- and nickel-based minerals such as pentlandite and pyrite. Bulk of cobalt comes to Nadezhda Metallurgical Plant (NMP) from the Polar Division Concentrators as part of nickel-pyrrhotite concentrate of Talnakh Concentrator and thickened nickel concentrate of Norilsk Concentrator. ND recovers 50 rel.% of cobalt into copper-nickel converter matte (NMP final product), i.e. a half of cobalt mined at ND is lost with dump wastes mainly with dump slag of NMP (approximately 30 – 33 rel.%).

In a context of sales increase (Figure 1), forecasted consumption growth and cobalt price trends (Figure 2), ND has an urgent task to increase cobalt recovery to the final products [1-3].

As it was mentioned, the bulk of cobalt goes to NMP pyrometallurgical line as part of the Concentrators products. Pyrometallurgical line of NMP comprises three sections: smelting of raw material in flash smelting furnaces (FSF) to produce high-grade matte (~50 wt % of Cu+Ni) and slag; slag depletion in slag-cleaning furnaces (SCF) to obtain dump slag and low-grade matte; converter smelting of FSF high-grade matte and SCF low-grade matte to produce converter matte and converter slag. Converter slag is co-treated with FSF slag in SCF, while converter matte is sent to JSC “Kola MMC” (Kola) for further processing. Bulk of iron fed with raw material is removed from the process as dump slag while non-ferrous (nickel, copper and cobalt) and precious metals are accumulated in the converter matte which contains 2,5-3,7 wt % of iron as well [4].

Literature data and smelting practices clearly demonstrate strong correlation

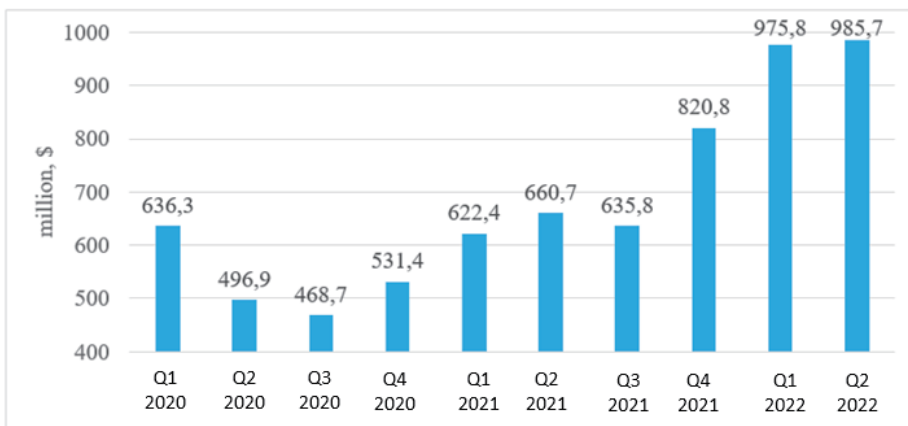


Figure 1 – Global cobalt market dynamics 2020-2022.

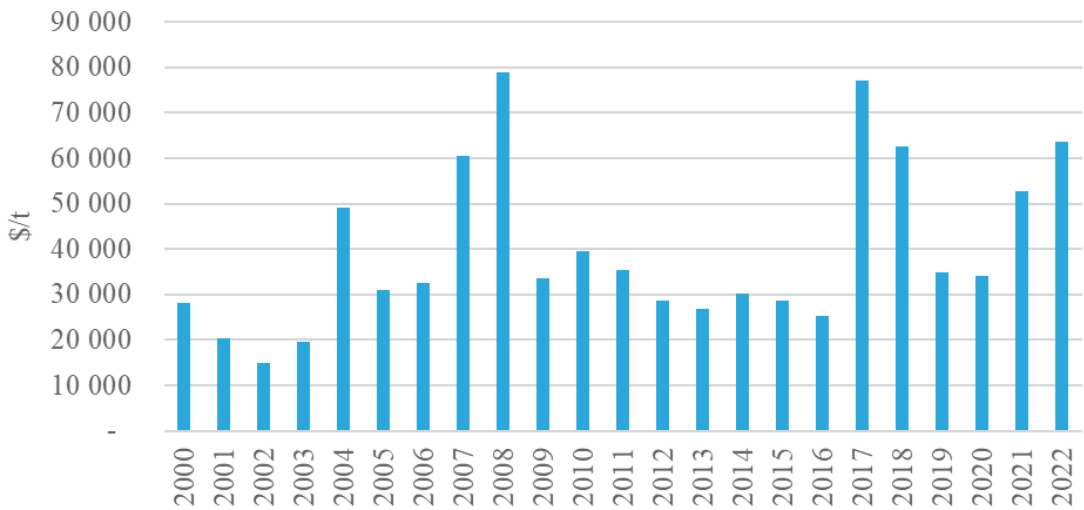


Figure 2 – Cobalt price trends 2000 - 2022.

between iron and cobalt behavior during pyrometallurgical processing of ore feed to produce converter matte [5, 6]. The operational practices of the NMP converter section illustrate this tendency (Figure 3). The chart is based on chemical analysis statistical data obtained since 2017 for 33 thousand smelts of converter matte.

As a result of high oxidation potential of converting about 50 rel.% of cobalt transfer to the converter slag.

The following methods can be used to increase cobalt recovery at matte converting section:

- To increase iron content of the converter matte to the highest possible level. Based on a defined relation ( $y = 0,0941x + 0,8566$ ), it was determined at sufficient level of confidence ( $R^2 = 0,9745$ ) that 0,5 wt % increase of iron content of converter matte brings 0,047 wt % of cobalt content therein. However, it is currently inapplicable because of limited iron removal capacity at a section of hydrometallurgical processing of nickel concentrate obtained from classification of the Kola converter matte.

- To reduce cobalt losses to converter slag (and subsequently to dump slag) by cleaning it with SCF matte in converters for depletion. It is commonly considered that converter slag depletion using SCF matte effectively reduces non-ferrous metal content, particularly, cobalt. Efficiency of converter slag depletion using SCF matte comes from reduced content of dissolved oxygen and high iron metallization (22-28 rel.% of metallized iron). The limited number of converters at NMP complicates application of this technique.
- To «coagulate» the slag formed at the second stage of converting (2<sup>nd</sup> stage converter slag) by excessive silica addition to remove dissolved oxygen and iron from the converter matte prior to tapping molten converter matte.

To study an option of slag coagulation, we started with the statistical data review and thermodynamic simulation of the process using FactSage software package. Laboratory tests preceded on-site pilot trials of the process.

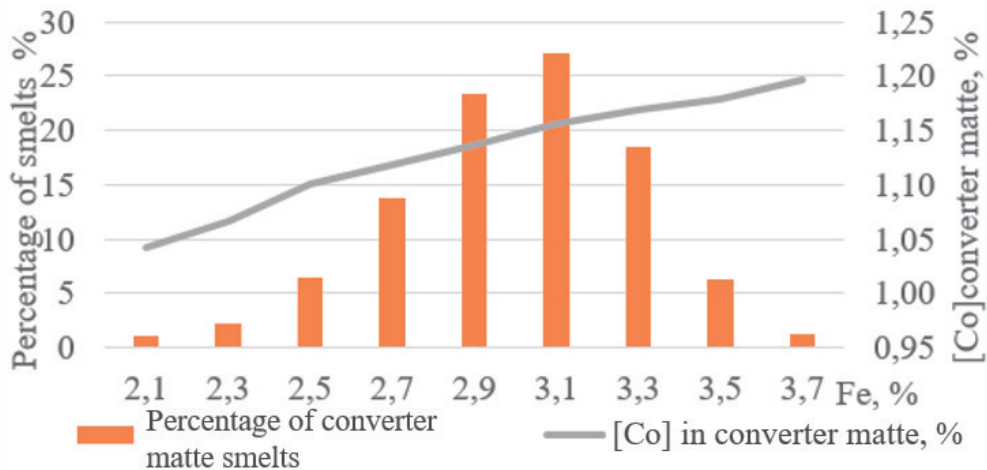


Figure 3 – Cobalt vs. iron content in the converter matte

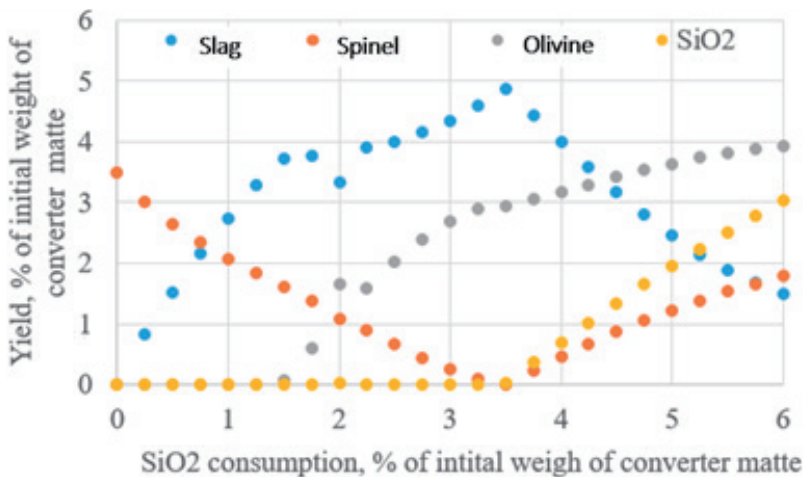


Figure 4 – Content of magnetite, fayalite and silica phases in a converter matte – silica mixture vs consumption SiO<sub>2</sub>

Figure 3 shows that in most of the smelts the iron content was 2,9-3,1 wt %. Chemical assays of the converter matte provide its overall iron content without breakdown for iron contained in sulphide and magnetite, which can be as high as 1-3% in converter matte and 10-15 wt % on a surface slag-foam layer of cooled ingots. As it was already mentioned, magnetite can be removed from converter matte to slag during coagulation of the 2<sup>nd</sup> stage converter slag using silica flux. This process is similar to the 2<sup>nd</sup> stage converter slag “coagulation” with reverts additions but using coarse silica flux instead

of reverts. Thus, some increase of iron in the converter matte will reduce cobalt losses while subsequent addition of silica flux will result in transfer of magnetite iron to slag and production of the converter matte with required iron content.

### Thermodynamic simulation

This section describes thermodynamic simulation of silica flux additions to the converter matte (interaction between converter matte and SiO<sub>2</sub>).

Estimated equilibrium content of magnetite as a separate phase of converter

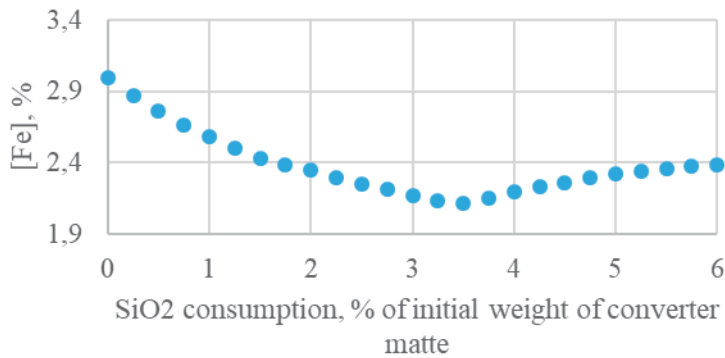


Figure 5 – Iron content of the converter matte vs silica flux (no extra blowing)

matte was approximately 0.7 wt % (FactSage model parameters for spinel). Then, SiO<sub>2</sub> was introduced into calculations and change in the mixture phase composition was monitored. Figure 4 shows a content of magnetite, fayalite and silica phases in matte-silica mixture vs. consumption of SiO<sub>2</sub>.

It is obvious that as SiO<sub>2</sub> enters the system, spinel phase (magnetite) transforms into olivine (fayalite).

Given estimations were made for 0,7 wt % of magnetite in the converter matte, that corresponds to the oxygen content of the converter matte of approximately 0,19 wt %. As it was mentioned, the actual oxygen content in the converter matte can exceed 0,5 – 0,8 wt %, giving the forecasted decrease of iron content after addition of silica flux to converter matte over 25 rel. %.

Figure 5 shows iron content of the converter matte vs SiO<sub>2</sub> consumption.

Silica flux consumption required for «coagulation» of the converter slag was determined as follows:

The results of blowing of enriched matte (6 wt % Fe) to produce converter matte without flux additions at 1250 °C were assumed as the initial condition for calculation of «coagulation» process. Based on thermodynamic simulation results such system contains sulphide and spinel phases. A temperature of the system with SiO<sub>2</sub> flux

additions was calculated based on  $\Delta H=0$ . Figure 6 shows the calculation results.

The presented data indicate that in order to reduce the bath temperature to the process level adopted at NMP for matte tapping (1160-1240 °C), a converter needs a single load of silica flux in amount equal to 2.5-3.5% of the converter matte weight.

The calculation results were used for laboratory study.

### Laboratory study

The study was performed in vertical laboratory furnace equipped with a graphite heater (Figure 7). The installation allows for pyrometallurgical studies involving gas bubbling of the melt.

Prepared samples of feed and products of smelting were studied using instrumental analytical chemistry (inductively coupled plasma–atomic emission spectroscopy, ICP-AES), scanning electron microscopy (SEM) and electron microprobe analysis (EMPA). Scanning electron microscope Tescan 5130MM with an INCA microanalysis system (Oxford Instruments, UK) based on an energy dispersive spectrometer was employed. A detailed description of the equipment and research methods is presented in [7-9].

At the first stage of testing series the possible levels of converter matte saturation with oxygen was studied for the purpose of



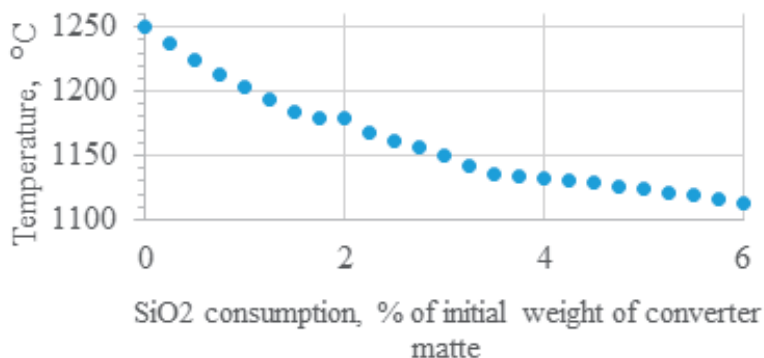


Figure 6 – Temperature of the system (melt inside a converter) vs silica flux consumption

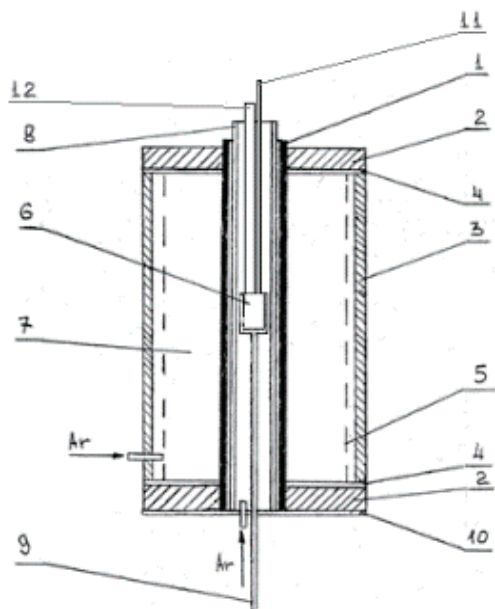


Figure 7 – Experimental setup  
 1 – graphite tube heater;  
 2 – copper water-cooled current conductors;  
 3 – water jacket;  
 4 – electrical insulators;  
 5 – heat shield;  
 6 – crucible with melt;  
 7 – heat insulator;  
 8 – ceramic (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) reactor;  
 9 – thermocouple envelope (thermocouple of the furnace automatic temperature control);  
 10 – bottom casing,  
 11 – Ar feeding tube;  
 12 – corundum tube (employed for calcine feeding)

simulation of high-grade matte obtained in a converter and not subjected to cooling with formation of oxide «coat». Saturation was performed by introducing synthetic hematite similar in composition to Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> to the converter matte melt. Crushed converter matte was loaded into a furnace preheated to 1300°C with addition of hematite in amount of 0 - 19,2 % of matte weight. The melt was hold for 10 minutes periodically stirred, and then the test specimens were unloaded and left for air-cooling. Samples of the converter matte homogeneous surface and «coat» deposited on the surface were prepared for SEM-EMPA analysis (Table 1, Tests No. 1, 2, 3, 3.2).

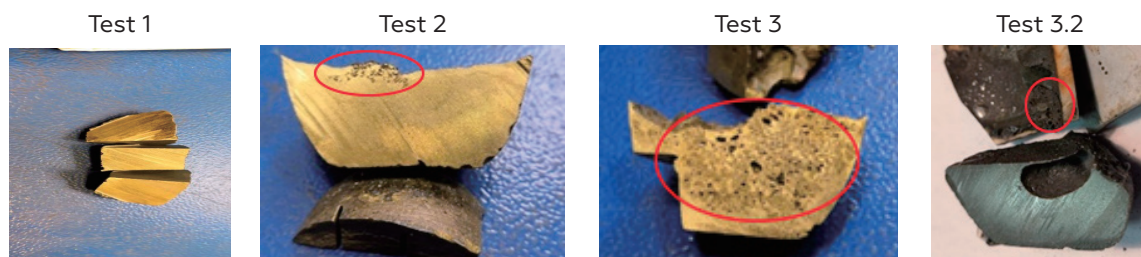
Next stage involved usage of the converter matte saturated with iron oxides (Test No.3). The silica sand was added during converter matte smelting aimed at removal of iron oxides from molten converter matte (Test No.3.2). After the converter matte was smelted and saturated with oxygen at 1300° C, a process temperature was reduced to 1150° C, then silica sand was introduced onto the melt, and the material was hold at the temperature during 15 minutes. At the same time short-term argon stirring of the melt was performed. After 15 minutes of holding, the crucible with the melt was removed from the furnace and air-cooled,

**Table 1 – Major components of converter matte, wt %**

Test No	Amount of additions, % of initial converter matte weight.		Content, wt %					Content of «Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> » components, % of converter matte weight	
			Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Ni	Cu	Co	Fe	S
1	0	0	50,8	20,8	1,13	2,18	23,9	0,00	0,00
2	1,58	0	50,5	19,5	1,12	2,87	23,5	1,11	0,47
3	12,8	0	49,9	19,5	1,03	4,23	22,9	8,92	3,83
3.1	12,8	0	50,1	19,8	1,00	4,20	22,7	8,92	3,83
4.1	19,2	0	49,3	19,2	0,94	5,66	21,9	13,43	5,77
3.2*	12,8	4,82	50,7	19,5	1,09	3,04	23,4	8,95	3,80

\*SiO<sub>2</sub> introduced after converter matte saturation with iron oxide

**Table 2 – Sections of converter matte ingots**



the slag was separated from the converter matte and the products were studied.

Tests 3.1 and 4.1 were carried out in high crucibles to get clear understanding of ingot in-depth distribution of magnetite. A weight of converter matte obtained during these tests amounted to 40 grams. Other tests were conducted in wide crucibles, and the weight of produced converter matte was 100 grams.

Table 2 shows images of converter matte sections after cooling at a about 50 degree/min.

Investigation results indicated, that introduction of hematite («Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>») into the molten converter matte, which transformed into magnetite under smelting conditions caused formation of slag-foam layer (highlighted in red) similar in structure to the layer that forms at surface of converter matte ingots. At the same time addition of «Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>» in amount of 12,8% by weight of converter matte caused distribution of slag-foam layer over large portion of the ingot.

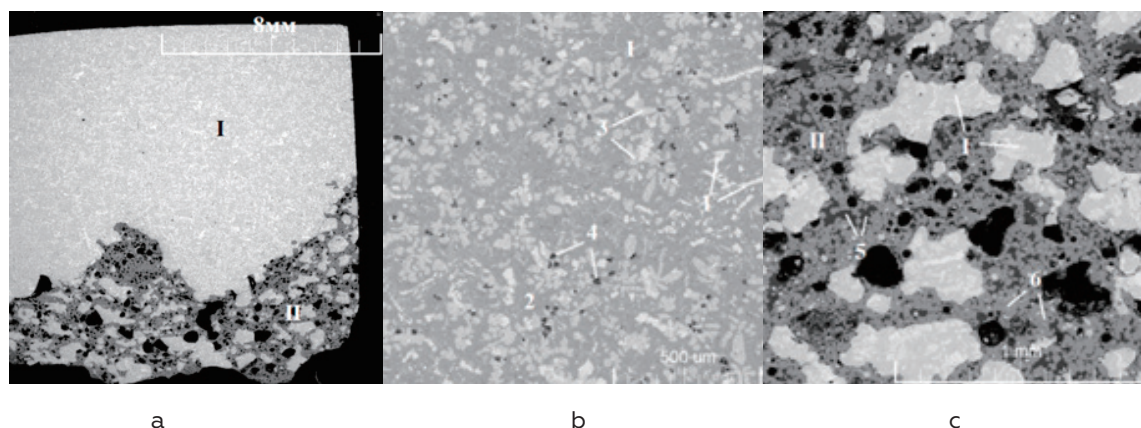
Silica additions promote removal of iron oxide into forming slag melt. Surface tension of converter matte melt increases

(contact angle between converter matte and crucible changes) and converter matte almost restores its initial low-iron composition (Table 1).

Based on EMPA analysis of samples 1, 2, 3 и 3.2 (Table 2), the composition of the samples obtained with Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> additions is highly heterogeneous with two clearly distinguished zones: sulphides (converter

matte) and «oxidized coat». Typical image of two zones are presented in Figure 8.

Composition and structure of the main sulphide zone (Type 1) corresponds to typical converter matte. The main components are nickel sulphide (heazlewoodite solid solution), copper-based sulphide (chalcocite-bornite solid solution with typical hexagonal crystalline structure), Ni-



I – Type 1 zone (sulphides, converter matte),  
 II – Type II zone («coat»); 1 – metallic phase, 2 – nickel sulphide, 3 – copper sulphide, 4 – converter matte oxide phase (magnetite), 5 – silicate component of the «coat», 6 – magnetite component of the «coat»,  
 Figure 8 – Sample No.2: general view (a) and structure (c)

**Table 3 – Average composition of the sulphide zones**

Composition	Component	Content, wt %					
		S	Fe	Co	Ni	Cu	O
Blank sample (No.1, 2)	Average composition	23,1	2,1	1,1	51,9	21,1	1
	Magnetite	0,1	64,2	1,6	6,2	0,6	27
12,8 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Test 3)	Average composition	22,5	3,3	1,0	50,3	21,8	1-2
	Magnetite	0,2	66,9	1,0	4,1	0,6	27
12,8 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 4,8% SiO <sub>2</sub> (Test 3.2)	Average composition	22,2	3,7	0,9	51,0	21,0	1-2
	Magnetite	0,7	66,5	1,1	5,1	1,0	25

**Table 4 – Average «coat» composition**

Composition	Component	Content, wt %										
		Na	Mg	Al	Si	S	Ca	Fe	Co	Ni	Cu	O
12,8 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Test 3)	Average composition	0,1	-	-	0,2	3,9	0,3	56,5	-	13,4	3,6	22
	Magnetite	-	-	0,1	-	0,1	-	66,8	1,3	4,5	0,1	27

based metallic phase. Traces of nickel-iron sulphides and micron phases of metallic copper are also presented. Volume fraction of magnetite, which accumulates the major oxygen content of the converter matte, amounts to approximately 1-1,5 vol. %. Overall oxygen content of the converter matte is about 1-2 wt %. Table 3 provides average composition of the converter matte.

«Oxidized coat» zone (Type II) with highly heterogeneous composition and structure differs from main sulphide zone of converter matte. Table 4 shows its approximate average composition. Major components are magnetite granules, silicate components with varying composition, and converter matte inclusions both in form of multiphase zones and as separate structural components.

## Conclusion

Based on laboratory study, a process of coagulation of the 2<sup>nd</sup> stage converter slag with silica flux additions prior to converter matte tapping proved its efficiency in reducing the iron content of converter matte by approximately 1 wt %. Therefore, the target converter matte can be «underblown» to keep cobalt inside of converter matte. The iron excess and required iron content are achieved by additions of silica flux to converter matte.

Such converter matte low in metal oxides and, thus, with reduced oxide layer, will facilitate downstream floatation separation.

Based on the study results it is recommended to conduct on-site pilot testing of silica flux additions during Cu-Ni converter matte cooling at Nadezhda Metallurgical Plant.

## References

- 1 [https://www.metalresearch.ru/cobalt\\_market.html?ysclid=ley2tvfag8573621720](https://www.metalresearch.ru/cobalt_market.html?ysclid=ley2tvfag8573621720) Cobalt market 2022 (metalresearch.ru)
- 2 [www.lme.com](http://www.lme.com)
- 3 Cobalt institute fact sheet 2023 (cobaltinstitute.org)
- 4 Tsemekhman L.Sh., Fomichev V.B., Ertseva L.N., Kaitmazov N.G., Kozyrev S.M., Maksimov V.I., Shneerson Ya.M., Dyachenko V.T. Atlas of mineral raw materials, process products and marketable products of the Polar Division of OJSC "MMC "Norilsk Nickel". - M.: Ore and Metals Publishing, 2010. – p. 336.
- 5 Reznik I.D., Sobol S.I., Khudyakov V.M. Cobalt. Vol. 1: Historical essays. Cobalt mineral sources. Cobalt pyrometallurgy. – M.: Mashinostroenie, 1995.
- 6 Brovkin V.G., Piotrovsky V.K. Processing of liquid converter slags. Moscow. Metallurgia, 1978, p. 104.
- 7 Krishtal M.M., Yasnikov I.S., Polunin V.I., Filatov A.M., Ulyaninkov A.G. Scanning electron microscopy and X-ray spectral microanalysis: examples of practical application. – M.: Technosfera, 2009, p. 208.
- 8 Savinova Yu.A., Rumyantsev D.V., Mishina O.Yu., Bannikova S.A., Somov P.A. Study of material composition and morphology of fine metallurgical dusts by focused ion beam scanning electron microscopy and X-ray spectral microanalysis. XXVIII Russian Conference on Electron Microscopy, September 5-10, 2020, Chernogolovka. Book of abstracts, 2020.
- 9 Savinova Yu.A. Process development for treatment of sulfide ore concentrates of non-ferrous metals by oxidative roasting in fluidized-bed furnace. Ph.D. thesis in Engineering Science 05.16.02 / Savinova Yulia Aleksandrovna. Saint Petersburg, 2018, p.155.