

УДК 669.173:622.78

## ИЗУЧЕНИЕ ТВЕРДОЖИДКОФАЗНОГО КАРБОТЕРМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ НИКЕЛЯ ИЗ РУДОУГОЛЬНЫХ БРИКЕТОВ

**Бут Е.А.**, ассистент кафедры «Металлургия стали, новых производственных технологий и защиты металлов» (katerina\_booth@mail.ru)

**Павлов А.В.**, д.т.н., профессор кафедры «Металлургия стали, новых производственных технологий и защиты металлов» (pav-gnts@isis.ru)

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»  
(119049, Россия, Москва, Ленинский пр., 4)

**Аннотация.** В настоящее время наблюдается сложная ситуация в производстве ферроникеля – запасы богатых никелевых руд заканчиваются, а хорошо отработанные и налаженные классические схемы производства не обеспечивают экономически эффективную переработку бедных окисленных никелевых руд. Представляется перспективным применение для такого сырья новых высокоэффективных и экономичных процессов получения первичного металла, использующих рудоугольные брикеты, например, процесс ITMK3 или процесс плавки в кислородном реакторе. Для изучения применимости процесса твердожидкофазного карботермического восстановления рудоугольных брикетов для бедной окисленной никелевой руды в лабораторных экспериментах были выбраны условия, максимально имитирующие промышленные – сброс брикета промышленного размера (диаметр 24 мм, высота 30 – 35 мм, масса 20 – 30 г) в горячую зону печи с температурой 1500 °С. Температуру поверхности брикета измеряли с помощью тепловизора «Pyrovision M9000», а анализ газовой фазы осуществляли с помощью хроматографа «Газохром-3101». Экспериментально установлено, что температура брикета изменяется по одному и тому же логарифмическому закону. При принятых допущениях – логарифмическое увеличение скорости нагрева образца от времени и образование в результате восстановления в газовой фазе только оксида углерода – методика эксперимента позволяет определить скорость и степень восстановления в зависимости от времени, полное время восстановления, составы полученных металла и шлака, порядок реакции, энергию активации и лимитирующую стадию процесса. Проведены эксперименты с различными типами восстановителя и разными составами брикетов при варьировании температуры процесса и размера образца. Показано, что процесс протекает в смешанном режиме при одновременном контроле внутренним массопереносом и химической реакцией. Установлены оптимальные условия по проведению процесса твердожидкофазного карботермического восстановления окисленной никелевой руды: тип восстановителя – полукокс, концентрация восстановителя в брикете 5 %; фракции компонентов – менее 1 мм; температура процесса 1500 °С; время восстановления 12 мин. За счет варьирования содержания восстановителя в брикете возможно получение ферроникеля с концентрацией никеля от 5 до 22 %.

**Ключевые слова:** окисленная никелевая руда; твердожидкофазное карботермическое восстановление; рудоугольные брикеты; степень превращения; энергия активации; порядок реакции.

DOI: 10.17073/0368-0797-2018-2-120-127

В настоящее время сложилась непростая ситуация в производстве ферроникеля – заканчиваются запасы богатых никелевых руд, а хорошо отработанные и налаженные классические схемы производства этого ферросплава из бедных окисленных никелевых руд не обеспечивают экономическую эффективность в нынешних рыночных условиях [1 – 11]. Для такого вида сырья представляется перспективным применение новых высокоэффективных и экономичных внедоменных процессов получения первичного металла, использующих рудоугольные брикеты [12 – 19].

Возможность применения никелевых рудоугольных брикетов для твердожидкофазного карботермического восстановления изучали в условиях действующих в промышленности агрегатов с определением оптимальных условий проведения процесса – типа восстановителя, его концентрации, фракции компонентов (менее 1 мм) и времени выдержки для достижения степени восстановления не менее 0,90 – 0,98 % при температуре 1500 °С.

Применимость никелевой руды для процесса твердожидкофазного карботермического восстановления оценивается по форме получаемой металлической фазы, ее химическому составу, количеству шлака, степени извлечения никеля из руды, температуре процесса и некоторым другим факторам. Для бедных окисленных руд возникновению единого королька восстановленного металла может препятствовать избыточное количество твердого углерода, равно как и недостаток его.

В экспериментах использовали бедную окисленную никелевую руду Буруктадьского месторождения РФ с содержанием 1,1 % никеля и 32 % железа. Было изготовлено девять типов разных по составу брикетов. Варьировали тип восстановителя с разной реакционной способностью (древесный уголь (ДУ), шубаркульский уголь (ШУ) и полукокс (ПК)) и содержание восстановителя – 3, 5 и 10 %. Изменением типа, количества, фракционного состава восстановителя подбирали наиболее подходящий состав брикета для реализации процесса.

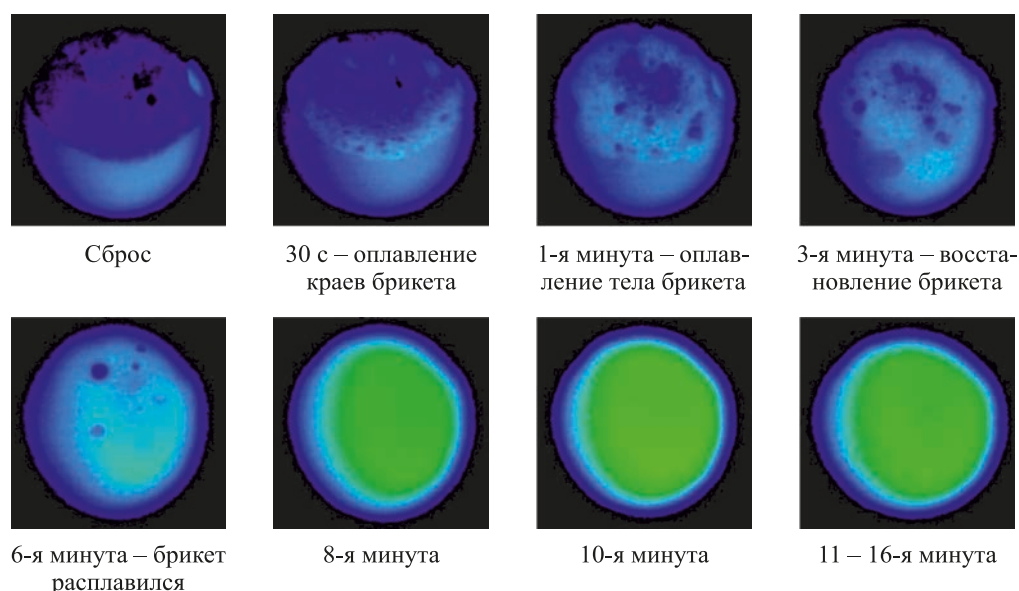


Рис. 1. Стадии восстановления рудугольного брикета

Fig. 1. Reduction steps of ore-coal briquette

Из смеси компонентов шихты (руда, восстановитель, флюс ( $\text{CaCO}_3$ ), который вводился для достижения необходимых свойств расплава шлака – температуры и вязкости, и связующее – меласса (отходы сахарного производства)) изготавливали брикеты диам. 24 мм, высотой 30 – 35 мм, массой 15 – 30 г, что соответствовало промышленным образцам. Готовые брикеты для ускоренного набора прочности выдерживали в сушильном шкафу при  $110^\circ\text{C}$  в течение 1 ч.

Эксперименты по восстановлению рудугольных брикетов проводили в лабораторной электропечи сопротивления с вертикальным расположением графитового нагревателя внутренним диам. 65 мм в контролируемой атмосфере. В изотермической зоне нагревателя располагали высокий алундовый тигель диам. 60 мм для защиты атмосферы рабочего тигля от графитового нагревателя, внутри которого устанавливали сменный алундовый рабочий тигель. Температуру процесса измеряли термопарой ВР(А) 5/20, расположенной внутри нагревателя и опущенной сверху в алундовый тигель. В ходе эксперимента осуществляли контроль состава газовой фазы на содержание оксида углерода и водорода с помощью хроматографа «Газохром-3101» с частотой отбора проб один раз в минуту. Такое время пробоотбора выбрано в связи с тем, что инерционность газовой схемы по результатам расчетов и тестовых экспериментов составляет 0,5 мин.

Перед началом экспериментов печь с установленным в ней сменным алундовым тиглем откачивали форвакуумным насосом до остаточного давления 0,1 Па и заполняли аргоном марки ВЧ. Затем открывали сброс газа в атмосферу и устанавливали расход аргона через печь 400 мл/мин. Включали нагрев печи, достигали и стабилизировали температуру на уровне  $1500^\circ\text{C}$ , после

чего через шлюз-дозатор в рабочий тигель сбрасывали испытуемый рудугольный брикет. Момент сброса считали началом эксперимента. Время выдержки образца было в пределах 15 – 20 мин. После этого печь разгерметизировали, тигель с продуктами плавки извлекали и закачивали на воздухе, в печь устанавливали новый рабочий тигель, а в дозатор – следующий брикет. Печь закрывали, промывали аргоном и после установления требуемой температуры экспериментальный цикл повторяли.

В ходе плавки вели тепловизионную съемку при помощи тепловизора «Pyrovision M9000» (производство фирмы «Micron» US). Этот прибор показывает температуру в каждой точке каждого кадра.

Практически полное формирование единого королька металла заканчивалось, как правило, к 10 – 12 минуте при конечной температуре  $1500^\circ\text{C}$ . Последовательность стадий восстановления была одинаковой для всех образцов независимо от типа восстановителя и концентрации в исходном брикете (рис. 1).

Остывшие продукты плавки – капли металла (рис. 2) – анализировали для определения химического состава на оптическом эмиссионном анализаторе фирмы «OBLF» (Швейцария), шлаковую фазу – на рентгенофлюоресцентном анализаторе «Магний-1» (РФ).

Анализ полученного металла показал, что при низких концентрациях восстановителя (3 % в исходном брикете) содержание никеля в металле находится на уровне 15 – 23 %, металл мелкодисперсный, это осложняет его отделение от шлака. При содержании восстановителя в брикете 5 % концентрация никеля в полученном металле находится на уровне 11 – 14 %. При этом получаемый металл сливается в единую каплю. При высоком содержании восстановителя (10 %) наб-



Рис. 2. Внешний вид продуктов восстановления с разными видами и концентрацией восстановителя в брикете

Fig. 2. Appearance of products of reduction with different types and concentration of the reducing agent in the briquette

людается его переизбыток – на поверхности расплава плавал непрореагировавший восстановитель, который помешал отдельным каплям металла слиться в единую каплю. Содержание никеля в металле снижается при этом до 4,6 – 5,8 %, что связано с развитием процесса восстановления железа из руды и разбавлением сплава по содержанию никеля.

Разобщающее действие избыточного остающегося неизрасходованным восстановителя приводит к появлению эффекта кажущегося снижения степени извлечения никеля в металл. Так степень извлечения никеля в металл при применении полукокса в качестве восстановителя в количестве 3 и 5 % находится на уровне 97 %, а при 10 % составляет только 75 %. Это связано с большой сложностью отделения мелких частиц металла от шлака и остатков углеродистого восстановителя.

Рис. 3 демонстрирует результаты экспериментов по изучению состава отходящих газов в зависимости от состава брикетов. Состав отходящих газов определен с помощью газохроматографического анализа. Эти данные использованы для определения кинетических констант процесса.

Традиционным способом изучения кинетики подобных процессов является метод термогравиметрического анализа (ТГА) с непрерывным линейным нагревом

с постоянной скоростью. В этом методе используется навеска 0,01 – 1,0 г, температура которой в ходе эксперимента из-за малой тепловой инерции образца равна температуре печи. По полученным данным можно определить кинетические константы протекающих восстановительных процессов – порядок реакции  $n$ , константу скорости  $A$  и энергию активации  $E$ . Но традиционная методика обладает существенным недостатком – полученные данные сложно использовать для объектов промышленного масштаба. Если же применять образцы большей массы, то температура образца становится отличной от температуры печи и изменяется нелинейно.

Экспериментально установлено, что температура образца массой порядка 30 г при сбросе его в печь всегда изменяется по одному и тому же логарифмическому закону (рис. 4). Коэффициенты уравнения зависят от температуры печи и массы образца:

$$T = C \ln \tau + d, \quad \frac{dT}{d\tau} = \frac{C}{\tau},$$

где  $T$  – температура, К;  $\tau$  – время, мин;  $C$  и  $d$  – коэффициенты.

Для проверки адекватности методики экспериментов и метода обработки полученных первичных экспериментальных данных были использованы два независимых друг от друга способа: расчет степени превращения по результатам газового анализа ( $\alpha_{CO}$ ) и расчет степени превращения по массе и составу полученного металла ( $\alpha_{Me}$ ).

Выражение для степени превращения в общем виде имеет вид

$$\alpha_0 = \frac{m_0(\tau)}{\Sigma m_0}. \quad (1)$$

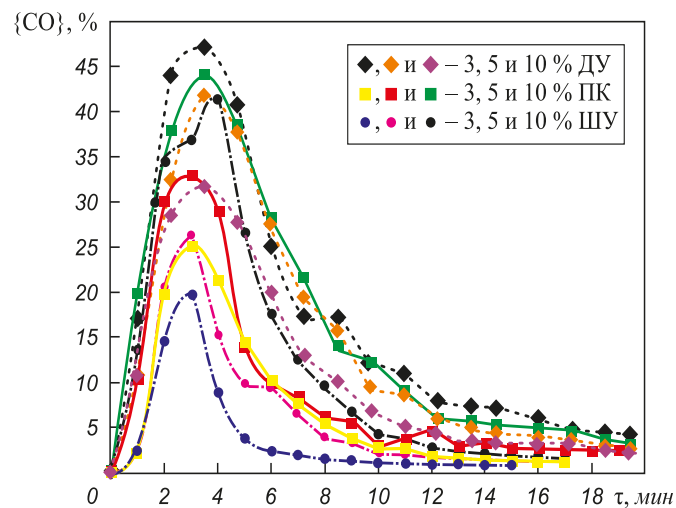


Рис. 3. Состав отходящих газов (% об.) в опытах с рудоугольными брикетами различного состава

Fig. 3. Composition of waste gases (% vol.) in experiments with ore-coal briquettes of different composition

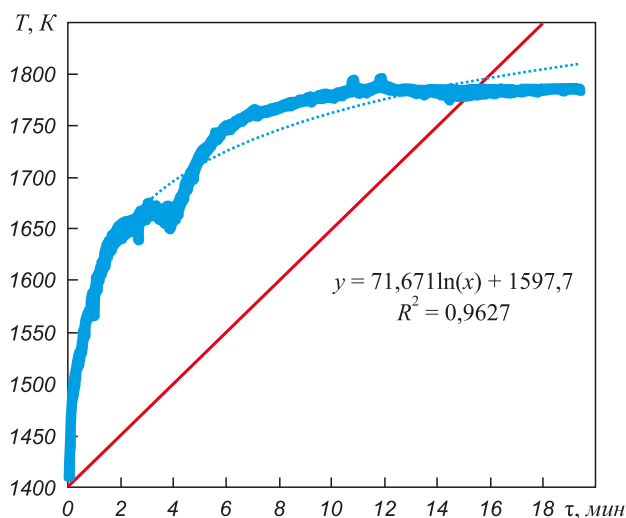
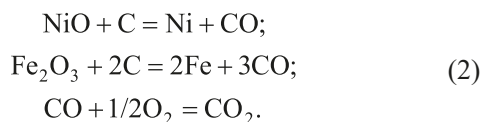


Рис. 4. Изменение температуры образца в ходе эксперимента с образцами большой массы

Fig. 4. Change in sample temperature during the experiment with samples of large mass

Для расчета степени превращения  $\alpha_{CO}$  по результатам газового анализа использовали следующие соображения. При взаимодействии 1 моля кислорода ( $\mu_O = 15,999$  г) с углеродом восстановителя выделяется 1 моль монооксида углерода ( $V_\mu = 22\,414$  мл), который в дальнейшем может доокислиться до диоксида, но количество молей газообразных продуктов реакции при этом не изменится:



Следовательно, при изменении массы кислорода на величину  $dm_O$  будет выделяться  $dV_{CO}$  мл CO. Тогда

$$dm_O = \frac{\mu_O}{V_\mu} \frac{dV_{CO}}{d\tau}. \quad (3)$$

Поделив левую и правую части на  $d\tau$ , получим

$$\frac{dm_O}{d\tau} = \frac{\mu_O}{V_\mu} \frac{dV_{CO}}{d\tau}. \quad (4)$$

Концентрация оксида углерода  $\{\text{CO}\}$ , % (объем.), связана с мгновенным объемным расходом оксида углерода  $V_{CO}$ , %/мин, очевидным соотношением

$$V_{CO} = V_{Ar} \frac{\{\text{CO}\} + \{\text{CO}_2\}}{100 - \{\text{CO}\} - \{\text{CO}_2\}}, \quad (5)$$

где  $V_{Ar}$  – мгновенный расход аргона через измерительную систему, мл/мин.

Используя уравнения (3) – (5), получили выражение, связывающее скорость убыли массы кислорода  $dm_O$

в брикете с концентрацией  $\{\text{CO}\}$  в газовой фазе, количеством  $\{\text{CO}_2\}$  при этом пренебрегаем:

$$dm_O = \frac{\mu_O}{V_\mu} V_{Ar} \frac{\{\text{CO}\}}{100 - \{\text{CO}\}} d\tau. \quad (6)$$

Интегрируя выражение (6) от 0 до  $\tau$  и подставляя в исходное выражение (5), получим окончательное уравнение, связывающее степень превращения  $\alpha_{(O)}$  с составом отходящих газов:

$$\alpha_{(O)}(\text{CO}) = \frac{\mu_O}{V_\mu} \frac{V_{Ar}}{\Sigma m_O} \int_0^\tau \frac{\{\text{CO}\}}{100 - \{\text{CO}\}} d\tau, \quad (7)$$

где  $\mu_O$  – атомная масса кислорода;  $V_\mu$  – мольный объем идеального газа при нормальном давлении (22 414 мл);  $\Sigma m_O$  – суммарная масса кислорода в оксидах руды;  $\{\text{CO}\}$  – объемная концентрация оксида углерода в газовой фазе, % (объем.).

Для расчета степени превращения  $\alpha_O(\text{Me})$  по составу металлической фазы использовали следующую формулу исходя из общего выражения для степени превращения (2):

$$\alpha_{Me}(\tau) = \frac{m_O^{Me}(\text{NiO}) + m_O^{Me}(\text{Fe}_2\text{O}_3) + 0,05m_O^{Me}(\text{SiO}_2)}{m_O^p(\text{NiO}) + m_O^p(\text{Fe}_2\text{O}_3) + 0,05m_O^p(\text{SiO}_2)}, \quad (8)$$

где  $m_O^{Me}(\text{NiO})$ ,  $m_O^{Me}(\text{Fe}_2\text{O}_3)$  и  $m_O^{Me}(\text{SiO}_2)$  – масса кислорода, отнятого соответственно от оксида никеля, от оксида железа и от оксида кремния к моменту времени  $\tau$ ;  $m_O^p(\text{NiO})$ ,  $m_O^p(\text{Fe}_2\text{O}_3)$  и  $m_O^p(\text{SiO}_2)$  – количество кислорода, содержащегося в руде в оксиде никеля, в оксиде железа и в оксиде кремния.

Числитель уравнения (8) рассчитывается исходя из химического состава и массы полученного металла, знаменатель – по химическому составу и массе исходной руды и золы восстановителя.

Сопоставление степени превращения  $\alpha_{(O)}$ , рассчитанной по результатам опытов такими независимыми способами, показывает хорошее совпадение (рис. 5) в случае применения в качестве восстановителя полукокса и шубаркульского угля.

В случае древесного угля наблюдается значительное отклонение от контрольной линии, что объясняется значительными потерями массы металла при механическом отделении металла от шлака, так как полученный металл имел мелкодисперсный характер.

Сопоставление расчетных данных  $\alpha_{CO}$  и  $\alpha_{Me}$  позволяет использовать полученные зависимости степени превращения  $\alpha$  для расчетов кинетических констант процесса: энергии активации  $E$ , кДж/моль, константы скорости  $K$  и порядка реакции  $n$  с последующим определением лимитирующей стадии процесса восстановления. Для обработки экспериментальных данных был применен прямой дифференциальный метод, преимущественно



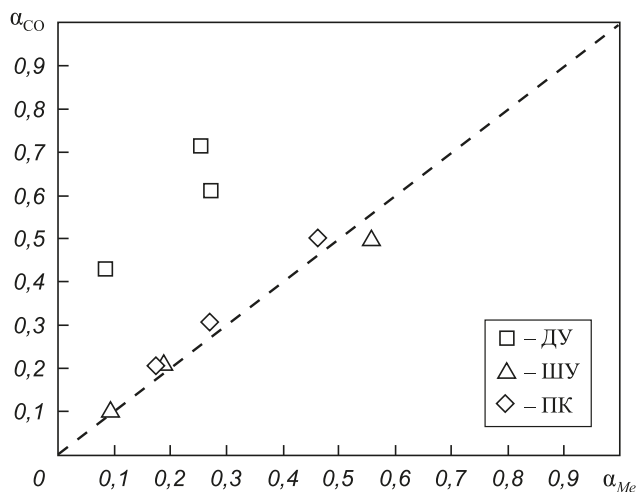


Рис. 5. Сопоставление результатов расчета  $\alpha_{CO}$  и  $\alpha_{Me}$

Fig. 5. Comparison of calculation results for  $\alpha_{CO}$  and  $\alpha_{Me}$

щество которого заключается в хорошей линейности графиков в случае правильно выбранных параметров кинетического уравнения [20].

Рассмотрим три основных уравнения.

1. Формально-математическое выражение степени превращения

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = Kf'(\alpha), \quad f'(\alpha) = (1 - \alpha)^n, \quad (9)$$

где  $n$  – порядок реакции.

2. Уравнение Аррениуса

$$K = A \exp \left\{ -\frac{E}{RT} \right\}, \quad (10)$$

где  $K$  – константа скорости;  $A$  – предэкспоненциальный множитель;  $R = 8,31$  Дж/(моль · К) – универсальная газовая постоянная;  $E$  – энергия активации, кДж.

3. Уравнение скорости нагрева по логарифмическому закону для случая большого образца (см. уравнение (1))

$$T = C \ln \tau + d, \quad \frac{dT}{d\tau} = \frac{C}{\tau}.$$

Объединив эти уравнения и учитывая, что  $\frac{d\alpha}{dT} = \frac{d\alpha}{d\tau} \frac{d\tau}{dT}$ , получим

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{\tau}{C} (1 - \alpha)^n \exp \left\{ -\frac{E}{RT} \right\}. \quad (11)$$

Прямое применение дифференциального уравнения считается наиболее простым способом получения кинетических параметров из неизотермических данных. Представим уравнение (11) в логарифмической форме с учетом параметров нашего эксперимента:

$$\ln \left( \frac{\frac{d\alpha}{dT}}{f'(\alpha)} \right) = \ln \left( \frac{A}{b} \right) - \frac{E}{RT}. \quad (12)$$

Так как функция  $f'(\alpha)$  известна [в нашем случае  $f'(\alpha) = \frac{C}{\tau} (1 - \alpha)^n$ ], то энергию активации и порядок реакции можно найти из графика.

Для расчетов с использованием прямого применения дифференциального уравнения необходимо иметь предварительное значение  $n$ , которое неизвестно и само определяется по тем же измерениям. Для расчета параметра  $n$ , наилучшим образом описывающим экспериментальные данные, использовали прием, заключающийся в вычислении коэффициента корреляции  $R^2$  от порядка реакции  $n$  для графика, построенного в координатах

$\ln \left( \frac{\frac{d\alpha}{dT}}{\frac{C}{\tau} (1 - \alpha)^n} \right) - f \left( \frac{1}{T} \right)$ . Порядок реакции  $n$  вари- ровали от нуля до 3 (рис. 6)

При расчете кажущейся энергии активации придерживались того же принципа, что и ранее с коэффициентом корреляции – значение  $E$  определяли методом подбора при  $n = 0 \div 3$ , что демонстрирует рис. 7.

Из графиков видно, что энергия активации во всех случаях уменьшается с ростом расчетного порядка реакции: параметрам  $n = 0 \div 1$ , свойственным лимитирующим процессам в виде процессов внутреннего или внешнего массопереноса, отвечают во всех случаях слишком большие значения энергии активации  $E$  от 300 – 400 кДж/моль и более, несвойственных процессам массопереноса (50 – 150 кДж/моль); значениям  $n = 1,5 - 2,0$  отвечают энергии активации в пределах

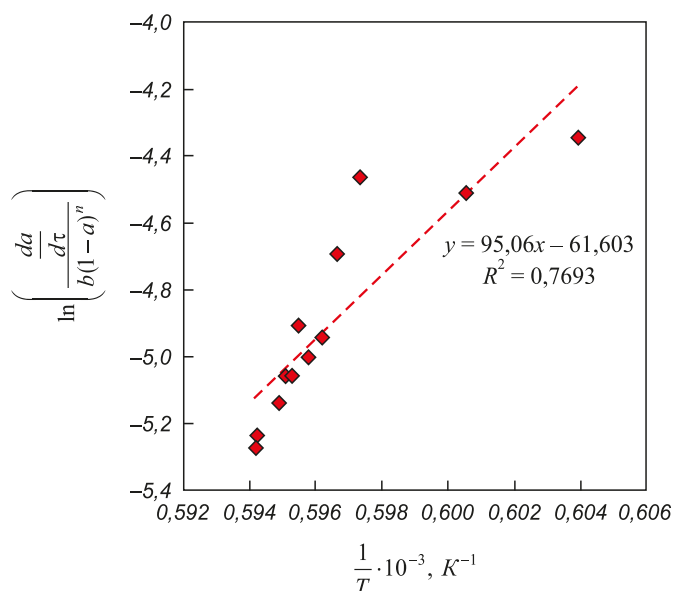


Рис. 6. Расчет кажущейся энергии активации

Fig. 6. Calculation of the apparent activation energy

200 – 600 кДж/моль, что соответствует общепринятым данным, указывающим на лимитирование процесса химической реакцией и массопереносом.

Предположительно можно заключить, что процесс протекает в смешанном режиме с одновременным лимитированием внутренним массопереносом и химической реакцией. Наиболее простым и универсальным способом ускорения таких лимитирующих стадий является повышение температуры, при которой проводится процесс.

**Выводы.** В экспериментах с разными видами и концентрациями восстановителя в рудоугольных брикетах

установлено, что процесс твердожидкофазного карботермического восстановления окисленной бедной никелевой руды Буруктаьского месторождения возможен. При этом наилучшим типом восстановителя является полукокс с концентрацией восстановителя в брикете 5 % с фракцией компонентов шихты не более 1 мм и температурой процесса 1500 °С и более; лимитирующая стадия процесса восстановления – химическая реакция или смешанный режим. Выполнение этих условий обеспечивает время восстановления менее 12 мин при степени извлечения никеля в металл около 98 % с одновременной концентрацией никеля в металле более 12 %.

# БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Ванюков А.В., Быстров В.П., Васкевич А.Д. и др. Плавка в жидкой ванне: Учебник для вузов. – М.: Металлургия, 1988. – 207 с.
2. Захаров Б.Н., Воробьев В.А. Шахтная плавка окисленных никелевых руд и конвертирование никелевых штейнов. – М.: Металлургия, 1974. – 167 с.
3. Тавасшерна С., Доброхотова Е.В. Исследование критического метода переработки окисленных никелевых руд: Тр. Ин-та Гипроникель. Вып. 3. – СПб.: изд. ин-та Гипроникель, 1985. С. 38 – 61.
4. Проблемы получения ферроникеля из окисленных никелевых руд. Круглый стол // Цветные металлы. 1992. № 6. С. 7, 8.
5. Попов В.М. Комбинированный способ переработки окисленных никелевых руд // Цветные металлы, 2003. № 12. С. 30 – 32.
6. Резник И.Д., Ермаков Г.П., Шнейерсон Я.М. Никель: В 3-х т. Т. 2. Окисленные никелевые руды. Характеристики руд. Пирометаллургия и гидрометаллургия окисленных никелевых руд. – М.: ООО «Наука и технологии», 2001. – 468 с.
7. Грань Н.И., Онищин В.Р., Майзель Э.И. Электроплавка окисленных никелевых руд. – М.: Металлургия, 1971. – 248 с.
8. Селиванов Е.Н., Лазарева С.В. Состояние и перспективы пирометаллургической переработки никелевых руд Серовского месторождения // Цветная металлургия. 2009. № 4. С. 13 – 19.
9. Андреев А.А., Дьяченко А.Н., Крайденко Р.И. Способ переработки окисленных никелевых руд. Пат. РФ 2381285. // Бюллетень изобретений. 2010. № 4.
10. Диомидовский Д.А., Онищин Б.П., Линев В.Д. Металлургия ферроникеля. – М.: Металлургия, 1983. – 184 с.
11. Серова Н.В., Лысых М.П., Олюнина Т.В., Китай А.Г., Дьяченко В.Т. Автоклавное выщелачивание Буруктаьской окисленной никелевой руды с использованием элементарной серы // Цветные металлы. 2012. № 8. С. 57 – 61.
12. Курунов И.Ф., Савчук Н.А. Состояние и перспективы внедомственной металлургии железа. – М.: Черметинформация, 2002. – 198 с.
13. Ishii K. Developments of ferro-nickel smelting from laterite in Japan // Int. Journal of Mineral Processing. 1987. No. 19. P. 15 – 24.
14. Grygorian V.A., Pavlov A.V., Semin A.E., Kossyrev K.L. New way of melt of pig-iron and ferroalloys in the oxygen reactor // Proceedings of the 9th Int. Ferroalloys Congress (INFACON IX). – Quebec City, Canada, June 3-6, 2001. P. 189 – 191.
15. Voermann N., Gerritsen T., Candy I., Stober F., Matyas A. Developments in furnace technology for ferronickel production // Proceedings of the 10th Int. Ferroalloys Congress. – Cape Town, 2004. P. 455 – 465.
16. Tanaka Hidetosi, Harada Takao, Sugitacu Hiroshi, Mija-hara Icuo, Kobajasi Isao. Method for the production of ferronickel and a method for the preparation of a raw material for the production of ferronickel // Pat. № 2313595. KABUSIKI KAJSEI KOBE SEIKO SE (JP).

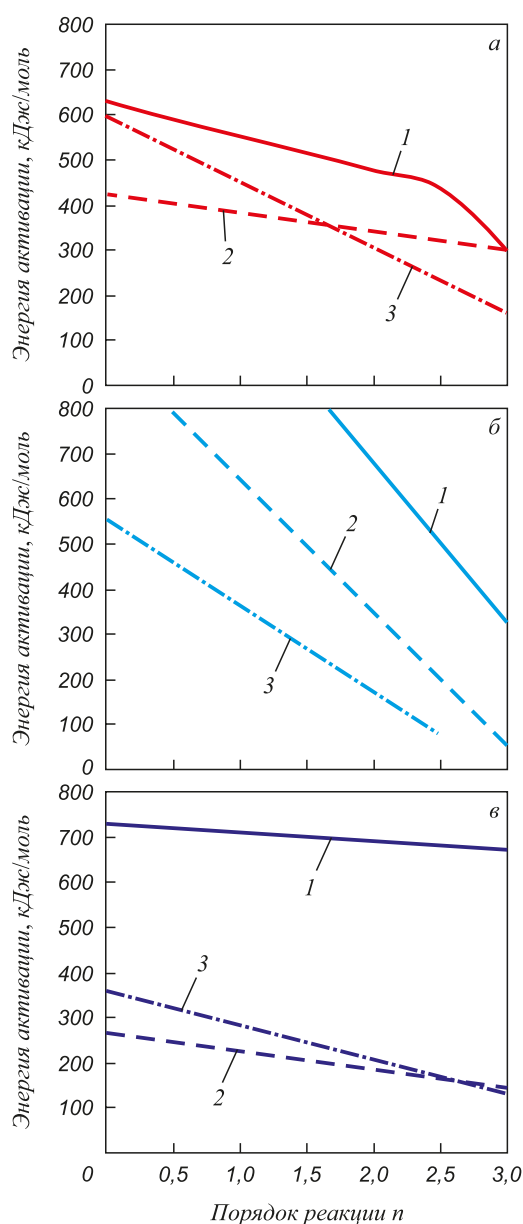


Рис. 7. Энергия активации процесса восстановления с использованием полукокса (а), древесного (б) и шубаркульского угля (в), %:  
1 – 3; 2 – 5; 3 – 10

Fig. 7. Activation energy of reduction with semi-coke (а), char (б) and Shubarkul coal (в), %:  
1 – 3; 2 – 5; 3 – 10

17. Григорян В.А., Павлов А.В., Сёмин А.Е., и др. Новый энерго-сберегающий способ выплавки чугуна и ферросплавов // Сб. докладов на 5-ом Конгрессе ассоциации сталеплавыльщиков г. Рыбница, Молдавия, ноябрь 1998.
18. Lu X., Guo E., Yuan Q., Pan C., Liu M. New method to produce FeNi nuggets from low grade ore by semi-molten reduction // Proceedings of the 13th Int. Ferroalloys Congress. Almaty, 2013. P. 223 – 228.

19. Yildirim H., Morcali H., Turan A., Yucel O. Nickel pig iron production from lateritic nickel ores // Proceedings of the 13th Int. Ferroalloys Congress. – Almaty. 2013. P. 237 – 244.
20. Падерин С.Н., Серов Г.В. Термодинамика и кинетика металлургических процессов. Учебное пособие № 14. Ч. 2. – МИСиС. Изд.: ОАО «ВыксаПолиграфИздат», 2008. – 112 с.

Поступила 18 октября 2017 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2018. Vol. 61. No. 2, pp. 120–127.

## SOLID-LIQUID-PHASE CARBOTHERMAL REDUCTION OF NICKEL FROM ORE-COAL BRIQUETTES

*E.A. But, A.V. Pavlov*

National University of Science and Technology “MISIS” (MISIS),  
Moscow, Russia

**Abstract.** Currently, there is a difficult situation in the production of ferro-nickel – the reserves of rich nickel ores end, and well-developed and established classical production schemes do not provide economically efficient processing of poor oxidized nickel ores. It seems promising to use for this raw material new highly efficient and economical processes for the production of primary metal using ore-coal briquettes, for example, the ITmk3 process or the smelting process in an oxygen reactor. To study the applicability of the solid-liquid-phase carbothermic reduction process for ore-coal briquettes for poor oxidized nickel ore, the conditions were used most simulating industrial conditions – the discharge of a briquette of industrial size (diameter 24 mm, height 30 – 35 mm, weight 20 – 30 g) in conditions of the furnace hot zone with a temperature of 1500 °C. The briquette surface temperature was measured with the «Pyrovision M9000» thermal imager, and the gas phase analysis was performed using a «Gasochrom-3101» chromatograph. It has been experimentally established that the temperature of the briquette varies according to the same logarithmic law. Under the assumed assumption – formation as a result of reduction in the gas phase of carbon monoxide alone and taking into account a logarithmic increase in the heating rate of the sample, the experimental procedure allows to determine the rate and degree of reduction as a function of time, the total reduction time, compositions of the produced metal and slag, order of the reaction, the activation energy and limiting stage of the process. Experiments with various types of reductant and different briquette compositions at a temperature of 1500 °C have been carried out. It is shown that the process proceeds in a mixed mode with simultaneous control by internal mass transfer and chemical reaction. The optimal conditions for the solid-liquid-phase carbothermic reduction of oxidized nickel ore are determined: the type of reducing agent is semi-coke, the concentration of the reducing agent in the briquette is 5 %; fractions of components are less than 1 mm; process temperature is 1500 °C; the recovery time is 12 minutes. By varying the content of reducing agent in the briquette, it is possible to obtain ferronickel with a nickel concentration of 5 % to 22 %.

**Keywords:** oxidized nickel ore, solid-liquid-phase carbothermic reduction, ore-coal briquette, conversion degree, activation energy, reaction order.

DOI: 10.17073/0368-0797-2018-2-120-127

### REFERENCES

1. Vanyukov A.V., Bystrov V.P., Vaskevich A.D. etc. *Plavka v zhidkoi vanne: Uchebnik dlya vuzov* [Melting in a liquid bath. Textbook for universities]. Moscow: Metallurgiya, 1988, 207 p. (In Russ.).
2. Zakharov B.N., Vorob'ev V.A. *Shakhtnaya plavka oksislennykh nikel'nykh rud i konvertirovanie nikel'nykh shteynov* [Shaft melting

of oxidized nickel ores and conversion of nickel matte]. Moscow: Metallurgiya, 1974, 167 p. (In Russ.).

3. Tavasshera S., Dobrokhotova E.V. Investigation of the critical method of oxidized nickel ores processing. In: *Tr. In-ta Gipronikel'*. 1985, Issue 3, pp. 38–61. (In Russ.).
4. Problems of obtaining ferronickel from oxidized nickel ores. Discussion. *Tsvetnye metallurgiya*. 1992, no. 6, pp. 7–8. (In Russ.).
5. Popov V.M. Combined method for processing of oxidized nickel ores. *Tsvetnye metallurgiya*. 2003, no. 12, pp. 30–32. (In Russ.).
6. Reznik I.D., Ermakov G.P., Shneerson Ya.M. *Nikel': V 3 t. T. 2. Oksislennyye nikel'evyye rudy. Kharakteristiki rud. Pirometallurgiya i gidrometallurgiya oksislennykh nikel'nykh rud* [Nickel. In 3 vols. Vol. 2: Oxidized nickel ores. Characteristics of ores. Pyrometallurgy and hydrometallurgy of oxidized nickel ores]. Moscow: Nauka i tekhnologii, 2001, p. 468. (In Russ.).
7. Gran' N.I., Onishchin B.P., Maizel' E.I. *Elektroplavka oksislennykh nikel'nykh rud* [Electrosmelting of oxidized nickel ores]. Moscow: Metallurgiya, 1971, 248 p. (In Russ.).
8. Selivanov E.N., Lazareva S.V. Status and prospects of pyrometallurgical processing of nickel ores of the Serovskoe deposit. *Tsvetnaya metallurgiya*. 2009, no. 4, pp. 13–19. (In Russ.).
9. Andreev A.A., D'yachenko A.N., Kraidenko R.I. *Sposob pererabotki oksislennykh nikel'nykh rud* [Method for oxidized nickel ores processing]. Patent RF no. 2381285. *Byulleten' izobretenii*. 2010, no. 4. (In Russ.).
10. Diomidovskii D.A., Onishchin B.P., Linev V.D. *Metallurgiya ferronikelya* [Metallurgy of ferronickel]. Moscow: Metallurgiya, 1983, 184 p. (In Russ.).
11. Serova N.V., Lysykh M.P., Olyunina T.V., Kitai A.G., D'yachenko V.T. Autoclave leaching of Buruktalsk oxidized nickel ore using elemental sulfur. *Tsvetnye metallurgiya*. 2012, no. 8, pp. 57–61. (In Russ.).
12. Kurunov I.F., Savchuk N.A. *Sostoyanie i perspektivy vnedomennoi metallurgii zheleza* [State and prospects of external metallurgy of iron]. Moscow: Chernetinformatsiya, 2002, 198 p. (In Russ.).
13. Ishii K. Developments of ferro-nickel smelting from laterite in Japan. *Int. Journal of Mineral Processing*. 1987, no. 19, pp. 15–24.
14. Grigoryan V.A., Pavlov A.V., Vegman E.F., Semin A.E., Shcherbakov V.A. *Sposob polucheniya chuguna i ferrosplavov* [Method of production of pig iron and ferroalloys]. Patent RF no. 2109817. Published 16.10.97. (In Russ.).
15. Voermann N., Gerritsen T., Candy I., Stober F., Matyas A. Developments in furnace technology for ferronickel production. In: *Proceedings of the 10th Int. Ferroalloys Congress. – Cape Town*. 2004, pp. 455–465.
16. Tanaka Hidetosi, Harada Takao, Sugitacu Hiroshi, Mija-hara Icuo, Kobajasi Isao. *Method for the production of ferronickel and a method for the preparation of a raw material for the production of ferronickel*. Patent no. 2313595. KABUSIKI KAJISJA KOBE SE-JKO SE (JP).
17. Grigoryan V.A., Pavlov A.V., A.E. Semin A.E., Shcherbakov V.A., Vegman E.F., Kozhevnikov N.G., Amerkhanov S.Z. New energy-saving method for smelting pig iron and ferroalloys. In: *Sb. dokla-*

dov na 5 Kongresse assotsiatsii staleplavil'shchikov g. Rybnitsa, Moldaviya, noyabr' 1998 [Collection of reports of the 5th Congress of the Association of Steelmakers, Rybnitsa, Moldova, November 1998]. (In Russ.).

18. Lu X., Guo E., Yuan Q., Pan C., Liu M. New method to produce FeNi nuggets from low grade ore by semi-molten reduction. In: *Proceedings of the 13th Int. Ferroalloys Congress. Almaty, 2013*, pp. 223–228.
19. Yildirim H., Morcali H., Turan A., Yucel O. Nickel pig iron production from lateritic nickel ores. In: *Proceedings of the 13th Int. Ferroalloys Congress. Almaty, 2013*, pp. 237–244.
20. Paderin S.N., Serov G.V. *Termodinamika i kinetika metallurgicheskikh protsessov: Uchebnoe posobie* [Thermodynamics and

kinetics of metallurgical processes], no. 14, Part. 2. Vyksa: MISiS, VyksaPoligrafizdat, 2008, 112 p. (In Russ.).

**Information about the authors:**

**E.A. But**, Assistant of the Chair of Metallurgy of Steel, New Production Technologies and Metal Protection  
(katerina\_booth@mail.ru)

**A.V. Pavlov**, Dr. Sci. (Eng.), Professor of the Chair of Metallurgy of Steel, New Production Technologies and Metal Protection  
(pav-gnts@misiss.ru)

Received September 25, 2017

---