

УДК 669.15-198

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВОССТАНОВЛЕНИЯ НИКЕЛЯ И ЖЕЛЕЗА ИЗ МНОГОКОМПОНЕНТНОГО СИЛИКАТНОГО РАСПЛАВА В ПРОЦЕССЕ БАРБОТАЖА. СООБЩЕНИЕ 1. ВОССТАНОВИТЕЛЬ – СМЕСЬ CO – CO<sub>2</sub>\*

**Вусихис А.С.<sup>1</sup>**, к.т.н., старший научный сотрудник (vas58@mail.ru)  
**Леонтьев Л.И.<sup>2,3,4</sup>**, д.т.н., академик, главный научный сотрудник (leo@imet.mplik.ru)  
**Кудинов Д.З.<sup>1</sup>**, к.т.н., старший научный сотрудник (d.kudinov@mail.ru)  
**Селиванов Е.Н.<sup>1</sup>**, д.т.н., заведующий лабораторией пирометаллургии  
цветных металлов (pcmlab@mail.ru)

<sup>1</sup>Институт металлургии УрО РАН  
(620016, Россия, Екатеринбург, ул. Амундсена, 101)

<sup>2</sup>Президиум РАН  
(119991, Россия, Москва, Ленинский пр., 32а)

<sup>3</sup>Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН  
(119334, Россия, Москва, Ленинский пр., 49)

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

**Аннотация.** Методика термодинамического моделирования, в основе которой лежит расчет равновесия в системе «оксидный расплав – металл – газ», предназначена для описания процесса барботажного восстановления металлов из многокомпонентного оксидного расплава газом-восстановителем. Оригинальность методики состоит в том, что равновесие определяется для каждой единичной порции газа, вводимой в рабочее тело, при содержаниях оксидов восстанавливаемых металлов в каждом последующем расчетном цикле, равных равновесным в предыдущем. Этот подход позволяет моделировать процессы и качественно оценить полноту протекания реакций в пирометаллургических агрегатах, использующих продувку расплава газом-восстановителем. Исходная оксидная система NiO (1,8 %) – FeO (17,4) – CaO (13,5) – MgO (1,9) – SiO<sub>2</sub> (58,0) – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (7,4) по содержанию компонентов близко отвечала составу окисленной никелевой руды. Соотношение CO<sub>2</sub>/CO в газовой смеси варьировалось в пределах 0 ÷ 0,33. В зависимости от количества и состава газа, введенного в рабочее тело, оценивали содержание оксидов никеля и железа в расплаве (1823 К), определяли количество и состав образующегося металла (ферроникеля), а также показатели (кратность шлака, степени восстановления металлов), важные при реализации процесса в промышленных условиях. Увеличение расхода чистого монооксида углерода монотонно снижает содержание оксида никеля в расплаве, в то время как содержание оксида железа первоначально возрастает, а затем снижается. При введении CO в количестве около 100 м<sup>3</sup> на тонну расплава, содержание оксида никеля в нем снижается до 0,05 %, а оксида железа до 17 %. Образующийся ферроникель содержит 70 % Ni, кратность шлака составляет 41 единицу. Дальнейшее увеличение расхода CO ведет к предпочтительному восстановлению железа. Повышение соотношения CO<sub>2</sub>/CO ухудшает показатели восстановления металлов из расплава: уменьшается степень восстановления никеля и железа, увеличивается содержание никеля в сплаве и кратность шлака. При CO<sub>2</sub>/CO, равном 0,33, что соответствует 25% CO<sub>2</sub> в смеси газов, процесс восстановления прекращается. На основании полученных данных предложено перерабатывать окисленную никелевую руду в две стадии, на первой из которых вести барботаж расплава газом (предпочтительно чистым CO) до степени восстановления никеля 80 – 85 % и выделять ферроникель с 70 % Ni. Дальнейшее восстановление металлов из оксидного расплава (вторая стадия) можно вести известными карботермическими методами.

**Ключевые слова:** методика, термодинамическое моделирование, кинетика, восстановительный газ, барботаж, многокомпонентный оксидный расплав.

DOI: 10.17073/0368-0797-2018-9-731-736

Барботажные процессы широко распространены в металлургии и химической технологии [1 – 6]. Их изучению посвящено большое количество работ, в том числе исследованиям взаимодействия оксидного расплава с газом-восстановителем в барботируемом слое [7 – 14]. Анализ выполненных исследований показал, что в лабораторных условиях чаще всего используют методику, предусматривающую подачу газа в расплав через по-

груженную в шлак алундовую трубку. Известно [15], что состав отходящих газов определяется продолжительностью нахождения единичного газового пузыря в оксидном расплаве: чем она больше, тем ближе состав газа к равновесному состоянию. Продолжительность нахождения отдельных пузырей в оксидном расплаве определяется высотой барботируемого слоя, размерами пузыря, плотностью, поверхностным натяжением и вязкостью расплавов [16, 17]. Поскольку в большинстве экспериментов высота барботируемого слоя не велика,

\* Работа выполнена в рамках государственного задания ИМЕТ УрО РАН по теме №0396-2015-0082.

то состав отходящих газов далек от равновесия. Это приводит к тому, что определенные параметры процесса, такие как изменение во времени содержания в расплаве оксидов восстанавливаемых металлов, составы отходящих газов и другие сильно отличаются от параметров плавки в промышленных агрегатах.

Для прогнозирования параметров процессов восстановления металлов из оксидного расплава газом-восстановителем в барботируемом слое в промышленных агрегатах разработана методика теоретических расчетов, в основе которой лежит допущение о том, что при достаточно высокой ванне состав отходящих газов близок к равновесному [18]. Методика позволяет прогнозировать результаты барботажного восстановительного процесса, оценивать влияние температуры, состава газа, определять состав металла, его извлечение и прочие показатели. Предполагается, что данные термодинамического моделирования (ТДМ) реакций на поверхности всплывающего газового пузыря адекватно описывают системы расплав – газ в равновесном состоянии.

Ранее данная методика была использована при анализе влияния температуры на восстановление никеля и железа водородом в системах  $B_2O_3-CaO-NiO$  [19],  $B_2O_3-CaO-FeO$  [20],  $B_2O_3-CaO-NiO-FeO$  [21].

В настоящей работе с использованием этой методики проведена оценка влияния состава газовой смеси  $CO-CO_2$  на показатели восстановления никеля и железа из силикатного расплава, близкого по составу к продуктам плавки окисленных никелевых руд.

Термодинамическое моделирование проведено при температуре 1823 К, давлении 0,1 МПа, соотношениях  $CO_2/CO$  от 0 до 0,33 (табл. 1), количестве газа в единичном цикле расчетов 1 моль, количестве компонентов в исходном оксидном расплаве (моль): 1 NiO, 10 FeO, 40  $SiO_2$ , 3  $Al_2O_3$ , 10 CaO, 2 MgO, что близко к расплавам в ранее выполненных экспериментах [12].

Составы газов, используемые в расчетах

Table 1. Gases' compositions used in calculations

Образец газа	Состав газа, % (об.)		
	CO	CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> /CO
1	100,0	0	0
2	95,0	5,0	0,05
3	87,5	12,5	0,14
4	80,0	20,0	0,25
5	75,0	25,0	0,33

Проведенные расчеты позволили выявить следующие зависимости:

- содержания оксидов никеля ( $C_{NiO}$ ) и железа ( $C_{FeO}$ ) в силикатном расплаве от общего расхода газа ( $M_r$ , моль), определяемого как произведение количества газа в единичной порции ( $m_r$ , моль), на количество расчетных циклов ( $k$ );

- степени восстановления никеля ( $\varphi_{Ni}$ , %) и железа ( $\varphi_{Fe}$ , %) как отношения количеств элементов в металлическом состоянии к их общему количеству в системе

$$\left( \varphi_{Me} = \frac{n_{Me}}{n_{Me} + n_{MeO}} \cdot 100 \right), \text{ от общего расхода газа;}$$

- кратности шлака, рассчитанной как отношение массы оксидного расплава ( $m_{ш}$ ) к массе металла ( $m_{Me}$ ), от общего расхода газа;

- содержания никеля в сплаве ( $C_{Ni}$ , % (по массе)) от общего расхода газа;

- содержания CO в единичной порции (% (об.)) от номера расчетного цикла.

В ходе барботажа монооксидом углерода силикатного расплава, содержащего оксиды никеля и железа,

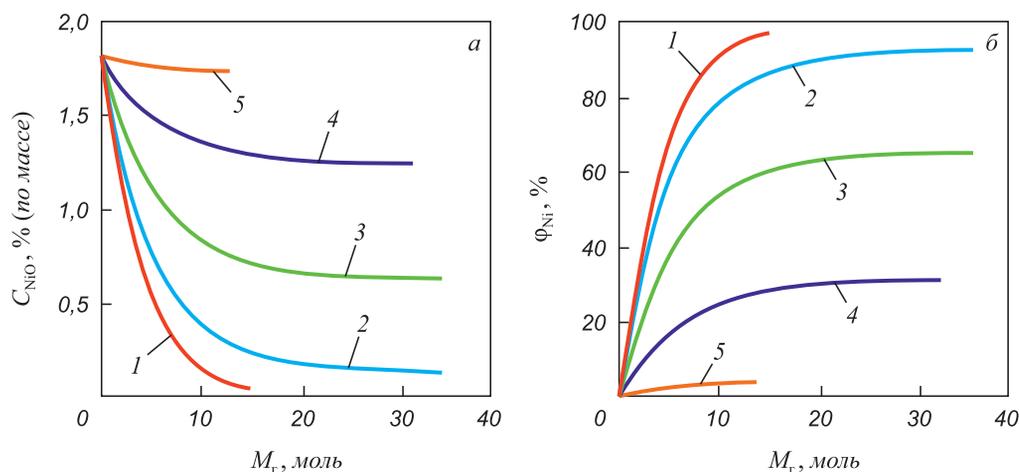


Рис. 1. Изменение содержания оксида никеля (а) и степени его восстановления (б) в расплаве от расхода газа (здесь и далее номера кривых см. табл. 1)

Fig. 1. Change of nickel oxide content (a) and its reduction degree (b) in the melt with increasing gas consumption (here and below the curve numbers – according to Table 1)

происходит их восстановление до металла. При этом  $C_{NiO}$  в расплаве уменьшается, а степень восстановления увеличивается независимо от доли CO в газе. При уменьшении содержания CO в исходном газе, при неизменном его расходе, растет конечное содержание оксида никеля в расплаве и снижается степень его восстановления (рис. 1). Значения  $C_{FeO}$  первоначально возрастают, проходят через максимум, а затем снижаются (рис. 2). Это объясняется большей скоростью и полнотой восстановления никеля в сравнении с железом по реакции



Равновесные составы оксидного расплава, газа и металла определяются константами равновесия ( $K_p$ ). Поскольку  $K_{p, Ni} \gg K_{p, Fe}$  [22], несмотря на большее значение  $C_{FeO}$  в сравнении с  $C_{NiO}$ , количество никеля ( $n_{Ni}$ )<sub>1</sub>, восстановленное в первом цикле единичной порцией газа на порядок выше этих значений для железа ( $n_{Fe}$ )<sub>1</sub>. В ходе восстановления количество оксидного расплава уменьшается, при этом значения  $C_{FeO}$  незначительно возрастают. В дальнейшем значения  $n_{Ni}$  уменьшаются, а  $n_{Fe}$  – увеличиваются, поэтому значения  $C_{NiO}$  меняются монотонно, а  $C_{FeO}$  проходят через максимум. Доля CO в

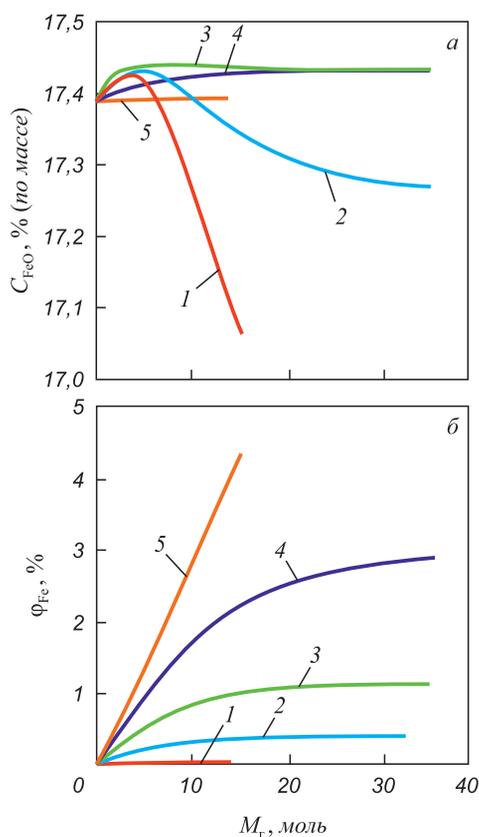


Рис. 2. Изменение содержания оксида железа (а) и степени его восстановления (б) в расплаве от расхода газа

Fig. 2. Change of iron oxide content (a) and its reduction degree (b) in the melt with increasing gas consumption

газе после первого цикла восстановления минимальна, а в дальнейшем увеличивается и приближается к предельным величинам, характеризующим восстановительную способность газа по отношению к рассматриваемому расплаву (рис. 3).

Для проведения металлургических процессов важны представления о величине кратности шлака, рассчитываемой как отношение масс оксидного и металлического расплавов. Эта величина, определяющая эффективность разделения образующихся фаз, в приведенных расчетах превышает 50 единиц (рис. 4), что соответствует доле металла в системе по завершению процесса не выше 2%. Столь низкая доля металла осложняет использование методов отстаивания для разделения оксидного и металлического расплавов.

Совместное восстановление никеля и железа позволяет рассматривать образующийся металлический сплав как ферроникель, состав которого определяется количеством введенного газа. Содержание никеля в сплаве монотонно уменьшается по мере роста  $M_r$  (см. рис. 4), что связано с ограниченным количеством оксида никеля в системе.

В определенный момент достигается практически полное восстановление никеля, в то время как для железа этот процесс продолжается. В расчетах для газов с  $CO_2/CO$  в пределах 0 – 0,33, при  $\phi_{Ni}$ , близком к 93%, величина  $\phi_{Fe}$  не превышает 3%. Лишь при использовании чистого CO значения  $\phi_{Fe}$  продолжают возрастать даже после введения 10 молей газа. По мере снижения значений  $C_{NiO}$ , доля монооксида углерода, расходуемого на взаимодействие с оксидом железа, увеличивается.

Таким образом, с ростом  $CO_2/CO$  содержание никеля в сплаве, доля  $CO_2$  в отходящем газе, кратность шлака увеличиваются, а степень восстановления железа и никеля, количество никеля и железа, восстановленных одной порцией газа, уменьшаются. По мере роста общего расхода газа, значения указанных параметров

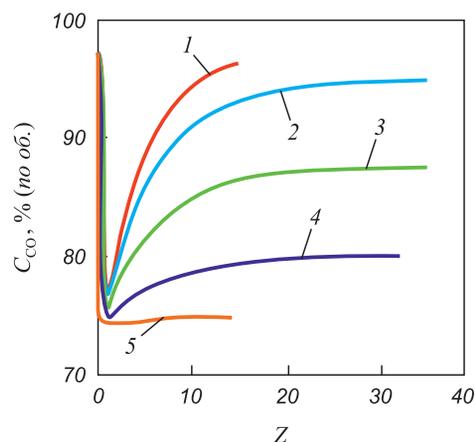


Рис. 3. Изменение содержания CO в единичной порции газа при увеличении номера расчетного цикла

Fig. 3. Change of CO content in gas single portion with increasing of the cycle number

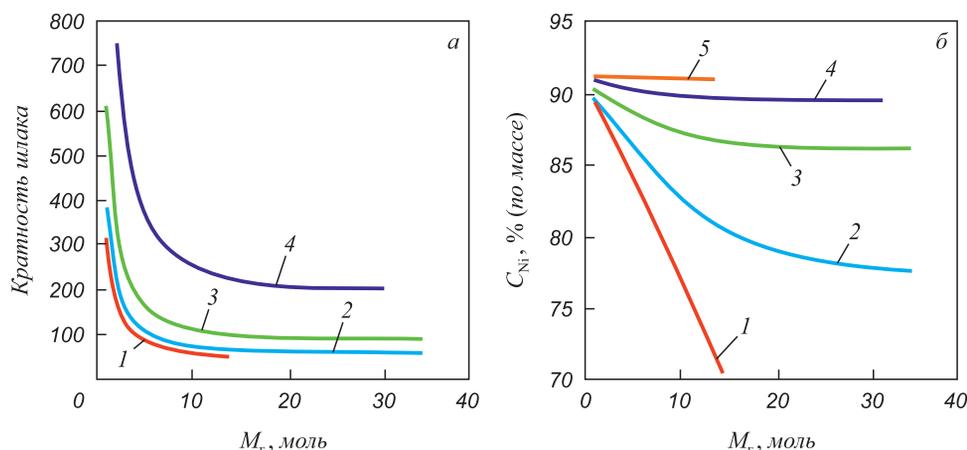


Рис. 4. Изменение кратности шлага (а) и содержания никеля в сплаве (б) от расхода газа

Fig. 4. Change of the relationship between slag and metal (a) and of nickel content in the alloy (b) with increasing gas consumption

приближаются к предельным. Параметры системы, соответствующие заключительному циклу расчетов ( $Z_{max}$ ) при различных долях  $CO_2$  в исходной газовой смеси, представлены в табл. 2.

При использовании чистого  $CO$  содержание оксидов никеля и железа в расплаве стремится к нулю, причем степень восстановления никеля приближается к 100 % уже в первых расчетных циклах, а железа зависит от количества поданного газа. Наличие в газовой смеси 5 %  $CO_2$  приводит к тому, что минимальное содержание оксида никеля в расплаве стремится к 0,1 %, а оксида железа – к 17,2 %. Максимальная степень восстановления никеля не превышает 95 %, а железа – 3 %. При 12,5 %  $CO_2$  минимальное содержание оксида никеля в расплаве составляет 0,77 %, а оксида железа – 17,4 %,

Таблица 2

**Параметры системы, отвечающие заключительному циклу расчетов ( $Z_{max}$ )**

Table 2. System parameters corresponding to the final calculation cycle ( $Z_{max}$ )

$CO_2/CO$	0	0,05	0,14	0,25	0,33
$CO_2$ , % (об.)	100,0	95,0	87,5	80,0	75,0
$Z_{max}$	15	35	35	32	14
$V$ , м <sup>3</sup> /т	102	238	238	218	95
$M_r$ , моль	15	35	35	32	14
$C_{NiO}$ , % (по массе)	0,05	0,13	0,77	1,51	1,74
$C_{FeO}$ , % (по массе)	17,06	17,27	17,43	17,43	17,39
$CO^*$ , %	96,3	94,8	87,5	80,0	74,9
$CO_2^*$ , %	3,7	5,2	12,5	20,0	25,1
Кратность шлага	41	57	75	164	3418
$C_{Ni}$ , %	70,30	77,50	86,05	89,45	91,00
$\varphi_{Ni}$ , %	97,8	93,1	65,3	31,4	4,3
$\varphi_{Fe}$ , %	4,40	2,90	1,10	0,40	0,04

максимальная степень восстановления никеля около 65 %, а железа 1,1 %, кратность шлага 75. При 25 %  $CO_2$  в смеси процесс восстановления практически не протекает. Во всех случаях по мере уменьшения содержания в расплаве оксида никеля состав конечного газа ( $CO^*$  и  $CO_2^*$ ) приближается к исходному.

Как следует из расчетов, небольшое (до 5 %) количество  $CO_2$  в смеси  $CO-CO_2$  не приводит к снижению показателей по восстановлению никеля. Однако дальнейшее увеличение доли  $CO_2$  в газе снижает степень восстановления никеля, увеличивает кратность шлага. Это приводит к уменьшению значений  $\varphi_{Ni}$  и незначительному изменению  $C_{NiO}$  в оксидном расплаве.

В процессе восстановления оксидного расплава чистым  $CO$ , для достижения  $\varphi_{Ni}$  около 80 %, на восстановление расходуется около 50 м<sup>3</sup>/т газа, при этом образующийся ферроникель содержит около 80 % Ni. Для довосстановления расплава до значений  $\varphi_{Ni}$ , близких к 100 %, необходимо еще 50 м<sup>3</sup>/т газа. Это позволяет сделать вывод о том, что одноэтапное достижение максимальной степени восстановления никеля не всегда целесообразно при осуществлении барботажного процесса. Достаточно первоначально восстановить никель на 80 – 85 % с переводом его в богатый ферроникель, а оставшуюся часть выделить в металл-полупродукт на основе железа путем использования других методов жидкофазного восстановления, например «Ромелт» [6, 23] или «ORIEN» [24, 25].

**Выводы.** Показатели восстановления никеля и железа из силикатного расплава в барботируемом слое определяются как содержанием оксидов металлов в расплаве, так и составом газа-восстановителя.

Использование чистого монооксида углерода позволяет практически на 100 % восстановить никель и регулировать степень восстановления железа варьированием общего расхода газа.

Небольшое (до 5 %) количество  $CO_2$  в газе мало влияет на показатели восстановления металлов из рас-

плава. Однако дальнейшее увеличение доли углекислого газа ведет к деградации процесса.

Получение ферроникеля в барботажном агрегате целесообразно вести в две стадии, на первой из которых выделять богатый ферроникель при значениях  $\varphi_{Ni}$  в пределах 80 – 85 %, а остальной металл восстанавливать совместно с железом методами жидкофазного карботермического восстановления.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Плавка в жидкой ванне / А.В. Ванюков, В.П. Быстров, А.Д. Васкевич и др. – М.: Металлургия, 1986. – 259 с.
2. Автогенные процессы в цветной металлургии / В.В. Мечев, В.П. Быстров, А.В. Тарасов и др. – М.: Металлургия, 1991. – 413 с.
3. Роменец В.А., Валавин В.С., Усачев А.Б. Процесс Ромелт. – М.: МИСиС, Изд. Дом «Руда и Металлы», 2005. – 399 с.
4. Морачевская В.С., Бухбиндер А.И. Взаимодействие расплава окисленной никелевой руды с окисью углерода, водородом и природным газом. Бюллетень «Цветная металлургия». 1968. № 4. С. 24 – 28.
5. Явойский А.В., Харлашин П.С., Чаурди Т.М. Научные основы сталеплавильных процессов. – Мариуполь, 2003. – 276 с.
6. Роменец В.А., Валавин В.С., Усачев А.Б. Процесс Ромелт. – М.: МИСиС, Изд. Дом «Руда и Металлы», 2005. – 399 с.
7. Морачевская В.С., Бухбиндер А.И. Взаимодействие расплава окисленной никелевой руды с окисью углерода, водородом и природным газом. Бюллетень «Цветная металлургия». 1968. № 4. С. 24 – 28.
8. Морачевская В.С., Бухбиндер А.И. Взаимодействие расплава окисленной никелевой руды с восстановительными газами в условиях барботажа // Тр. института Гипроникель. – Л.: 1973. Вып. 58. С. 82 – 88.
9. Русаков М.Р., Востриков Г.В., Пинин Л.Н., Садовникова Е.А. Новые методы обеднения конвертерных и печных шлаков с использованием газообразных и жидких восстановителей и электроэнергии // Тр. института Гипроникель. – Л.: 1979. С. 8 – 15.
10. Русаков М.Р. Обеднение шлаковых расплавов продувкой восстановительными газами // Цветные металлы. 1985. № 3. С. 40 – 42.
11. Комков А.А., Баранова Н.В., Быстрое В.П. Исследование восстановительного обеднения высокоокисленных шлаков в условиях барботажа // Цветные металлы. 1994. № 12. С. 26 – 30.
12. Крашенинников М.В., Маршук Л.А., Леонтьев Л.И. Селективное восстановление никеля из оксидного расплава // Расплавы. 1998. № 4. С. 45 – 48.
13. Фомичев В.Б., Князев М.В., Рюмин А.А. и др. Исследование процесса обеднения шлаков продувкой их газовыми смесями с различным парциальным давлением кислорода // Цветные металлы. 2002. № 9. С. 32 – 36.
14. Комков А.А., Камкин Р.И. Поведение меди и примесей при продувке медеплавильных шлаков газовой смесью CO-CO<sub>2</sub> // Цветные металлы. 2011. № 6. С. 26 – 31.
15. Шаврин С.В., Захаров И.Н., Ипатов Б.В. Кинетические закономерности восстановления шлака газом // Известия АН СССР. Металлургия и горное дело. 1964. № 3. С. 22 – 31.
16. Бердников В.И., Гудим Ю.А., Картелева М.И. Обобщенная формула для расчета скорости движения твердых частиц, пузырей и капель в жидких и газообразных средах // Изв. вуз. Черная металлургия. № 7. 1997. С. 6 – 10.
17. Вусихис А.С., Леонтьев Л.И., Ченцов В.П. и др. Формирование металлической фазы при барботаже газом-восстановителем многокомпонентного оксидного расплава. Сообщение 1. Теоретические основы процесса // Изв. вуз. Черная металлургия. 2016. № 9. С. 639 – 644.
18. Вусихис А.С., Дмитриев А.Н. Исследование процессов восстановления оксидов металлов из расплава газом-восстановителем в барботируемом слое // Вестник УГТУ-УПИ. 2004. № 15(45). Ч. 1. С. 93 – 95.
19. Вусихис А.С., Кудинов Д.З., Леонтьев Л.И. Моделирование кинетики восстановления никеля из многокомпонентного оксидного расплава водородом в барботируемом слое // Журнал физической химии. 2008. Т. 82. № 11. С. 2035 – 2038.
20. Dmitriev A.N., Vusikhis A.S., Sitnikov V.A. etc. Thermodynamic modeling of iron oxide reduction by hydrogen from the B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – CaO – FeO melt in bubbled layer // Israel Journal of Chemistry. 2007. Vol. 47. No. 3 – 4. P. 299 – 302.
21. Вусихис А.С., Кудинов Д.З., Леонтьев Л.И. Моделирование кинетики совместного восстановления железа и никеля из многокомпонентного оксидного расплава водородом в барботируемом слое // Журнал физической химии. 2008. Т. 82. № 11. С. 2030 – 2034.
22. Казачков Е.А. Расчеты по теории металлургических процессов. – М.: Металлургия, 1988. – 288 с.
23. Роменец В.А., Валавин В.С., Похвиснев Ю.В. Технологическая оценка реализации процесса Ромелт в классическом и двухзонном вариантах // Металлург. 2014. № 1. С. 45 – 50.
24. Пат. 2511419 РФ. Способ жидкофазного получения железа прямого восстановления // Г.А. Дорофеев, С.Г. Мурат, Т.Н. Одордько и др.; опубл. 10.04.2014. Бюл. № 10.
25. Dorofeev G.A., Yantovski P.R., Odorodko T.N. etc. New energy – metallurgical production process of direct reduced iron and electrical energy // Proceedings of International scientific and technical Conference named after Leonardo da Vinci. No. 1. Wissenschaftliche Welt, e. V, 2013. P. 54 – 58.

Поступила 19 июня 2017 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2018. VOL. 61. NO. 8, PP. 731–736.

### THERMODYNAMIC MODELING OF NICKEL AND IRON REDUCTION FROM MULTICOMPONENT SILICATE MELT IN BUBBLING PROCESS. REPORT 1. REDUCING AGENT – A MIXTURE OF CO–CO<sub>2</sub>

A.S. Vusikhis<sup>1</sup>, L.I. Leont'ev<sup>2,3,4</sup>, D.Z. Kudinov<sup>1</sup>, E.N. Selivanov<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Institute of Metallurgy UB RAS, Ekaterinburg, Russia

<sup>2</sup> Scientific Council on Metallurgy and Metal Science of Russian Academy of Sciences (Department of Chemistry and Material Sciences), Moscow, Russia

<sup>3</sup> Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Moscow, Russia

<sup>4</sup> National University of Science and Technology “MISIS” (MISIS), Moscow, Russia

**Abstract.** The thermodynamic modeling method, which is based on calculation of the equilibrium in «oxide melt-metal-gas» system, is intended to describe the bubbling reduction of metals from a multicomponent oxide melt by reducing gas. Originality of the technique is that the equilibrium was determined for each unit dose of gas introduced into the working body, with contents of the metals oxides being reduced in each subsequent design cycle equal to equilibrium in the previous one. This approach allows modeling processes and qualitatively assessment of the completeness of reactions in pyrometallurgical aggregates using blowing the melt with reducing gas. The initial oxide system NiO (1.8 %) – FeO (17.4) – CaO (13.5) – MgO (1.9) – SiO<sub>2</sub> (58.0) – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (7.4 %) by content of the components close corresponded to the composition

of oxidized nickel ore. The ratio of  $\text{CO}_2/\text{CO}$  in the gas mixture varied between 0 and 0.33. Depending on the amount and composition of the gas introduced into the working body, content of nickel and iron oxides in the melt (1823 K) was evaluated, the amount and composition of the formed metal (ferro-nickel) was determined, as well as the parameters (ratio of slag and metal, reduction degree of metals) that are important in the process implementation in industrial conditions. Increase in the consumption of pure carbon monoxide monotonously reduces the content of nickel oxide in the melt, while the content of iron oxide at the beginning increases, and then decreases. With the introduction of CO in the amount of about 100 m<sup>3</sup> per ton of the melt, the content of nickel oxide in it is reduced to 0.05 %, and of iron oxide – to 17 %. The resulting ferro-nickel contains 70 % Ni, the ratio of slag and metal is 41 units. A further increase in CO consumption leads to preferential iron reduction. Increase in the  $\text{CO}_2/\text{CO}$  ratio worsens the recovery of metals from the melt: the degree of reduction of nickel and iron decreases, Ni content in the alloy increases and the ratio of slag and metal increases. At  $\text{CO}_2/\text{CO}$  equal to 0.33 corresponding to 25 %  $\text{CO}_2$  in the gas mixture the reduction process stops. On the basis of the data obtained, it is proposed to process oxidized nickel ore in two stages, the first of which is melt bubbling by gas (preferably, pure CO) to the degree of nickel reduction of 80 – 85 % and to separate ferro-nickel with 70 % Ni. Further reduction of metals from the oxide melt (second stage) can be carried out by known carbothermic methods.

**Keywords:** technique, thermodynamic modeling, kinetics, reducing gas, bubbling processing, multicomponent oxide melts.

**DOI:** 10.17073/0368-0797-2018-9-731-736

## REFERENCES

- Vanyukov A.V., Bystrov V.P., Vaskevich A.D. etc. *Plavka v zhidkoi vanne* [Melting in a liquid bath]. Moscow: Metallurgiya, 1986, 259 p. (In Russ.).
- Mechev V.V., Bystrov V.P., Tarasov A.V. etc. *Avtogennyye protsessy v tsvetnoi metallurgii* [Autogenous processes in non-ferrous metallurgy]. Moscow: Metallurgiya, 1991, 413 p. (In Russ.).
- Okhotskii V.B. *Fiziko-khimicheskaya mekhanika staleplavil'nykh protsessov* [Physicochemical mechanics of steelmaking processes]. Moscow: Metallurgiya, 1993, 151 p. (In Russ.).
- Surin V.A., Nazarov Yu.N. *Masso- i teploobmen, gidrogazodinamika metallurgicheskoi vannы* [Mass and heat transfer, fluid dynamics of the metallurgical bath]. Moscow: Metallurgiya, 1993, 352 p. (In Russ.).
- Yavoiskii A.V., Kharlashin P.S., Chaurdi T.M. *Nauchnye osnovy staleplavil'nykh protsessov* [Scientific fundamentals of steelmaking processes]. Mariupol, 2003, 276 p. (In Russ.).
- Romenets V.A., Valavin V.S., Usachev A.B. *Protsess Romelt* [Romelt process]. Moscow: MISiS, ID Ruda i Metally, 2005, 399 p. (In Russ.).
- Morachevskaya B.C., Bukhbinder A.I. Interaction of oxidized nickel ore melt with carbon monoxide, hydrogen and natural gas. *Byulleten' Tsvetnaya Metallurgiya*. 1968, no. 4, pp. 24–28. (In Russ.).
- Morachevskaya B.C., Bukhbinder A.I. Interaction of oxidized nickel ore melt with reducing gases under bubbling conditions. In: *Trudy instituta Gipronikel'*. Leningrad: 1973, Issue 58, pp. 82–88. (In Russ.).
- Rusakov M.R., Vostrikov G.V., Pinin L.N., Sadovnikova E.A. New degrading methods of converter and furnace slags with the use of gaseous and liquid reductants and electricity. In: *Trudy instituta Gipronikel'*. Leningrad: 1979, pp. 8–15. (In Russ.).
- Rusakov M.R. Scavenging of slag melts by blowing with reducing gases. *Tsvetnye metally*. 1985, no. 3, pp. 40–42. (In Russ.).
- Komkov A.A., Baranova N.V., Bystrov V.P. Research of the highly oxidized slag reducing impoverishment in bubbling conditions. *Tsvetnye metally*. 1994, no. 12, pp. 26–30. (In Russ.).
- Krashennikov M.V., Marshuk L.A., Leont'ev L.I. Selective reduction of nickel from oxide melt. *Rasplavy*. 1998, no. 4, pp. 45–48. (In Russ.).
- Fomichev V.B., Knyazev M.V., Ryumin A.A., Tsemekhman L.Sh., Ryabko A.G., Pavlinova L.A., Tsybulov L.B. Study of slag depletion process with blowing by gas mixes having different partial oxygen pressure. *Tsvetnye metally*. 2002, no. 9, pp. 32–36. (In Russ.).
- Komkov A.A., Kamkin R.I. Behavior of copper and impurities at blowing of copper smelting slags with a gas mixture  $\text{CO-CO}_2$ . *Tsvetnye metally*. 2011, no. 6, pp. 26–31. (In Russ.).
- Shavrin S.V., Zakharov I.N., Ipatov B.V. Kinetic regularities of slag reduction by gas. *Izvestiya AN SSSR. Metallurgiya i gornoe delo*. 1964, no. 3, pp. 22–31. (In Russ.).
- Berdnikov V.I., Gudim Yu.A., Karteleva M.I. Generalized formula for calculation of movement speed of solid particles, bubbles and drops in liquid and gaseous media. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 1997, no. 7, pp. 6–10. (In Russ.).
- Vusikhis A.S., Leont'ev L.I., Chentsov V.P. etc. Metallic phase forming in barbotage of multicomponent oxide melt by reduction gas. Report 1. Theoretical basis of the process. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2016, no. 9, pp. 639–644. (In Russ.).
- Vusikhis A.S., Dmitriev A.N. Reduction process of metal oxides from the melt by gas-reducing agent in bubbling layer. *Vestnik UGTU-UPI*. 2004, no. 15(45). Part 1, pp. 93–95. (In Russ.).
- Vusikhis A.S., Kudinov D.Z., Leont'ev L.I. Modeling of the kinetics of nickel reduction from a multicomponent oxide melt with a gaseous reducing agent. *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2008, vol. 82, no. 11, pp. 2035–2038.
- Dmitriev A.N., Vusikhis A.S., Sitnikov V.A., Leontiev L.I., Kudinov D.Z. Thermodynamic modeling of iron oxide reduction by hydrogen from the  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-CaO-FeO}$  melt in bubbled layer. *Israel Journal of Chemistry*. 2007, vol. 47, no. 3-4, pp. 299–302.
- Vusikhis A.S., Kudinov D.Z., Leont'ev L.I. A kinetic model of the joint reduction of iron and nickel from a multicomponent oxide melt with hydrogen in a bubbling layer. *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2008, vol. 82, no. 11, pp. 2030–2034.
- Kazachkov E.A. *Raschety po teorii metallurgicheskikh protsessov* [Calculations on the theory of metallurgical processes]. Moscow: Metallurgiya, 1988, 288 p. (In Russ.).
- Romenets V.A., Valavin V.S., Pokhvisnev Yu.V. Technological assessment of the Romelt process in the classic and two-zone variants. *Metallurgist*. 2014, vol. 58, no. 1-2, pp. 20–27.
- Dorofeev G.A., Murat S.G., Odorod'ko T.N. etc. *Sposob zhidkofaznogo polucheniya zheleza pryamogo vosstanovleniya* [Method of liquid-phase obtaining of directly reduced iron]. Patent RF no. 2511419. *Byulleten' izobretenii*. 2014, no. 10. (In Russ.).
- Dorofeev G.A., Yantovski P.R., Odorodko T.N., Kharitonova J.V., Protopopov A.A., Erofeev V.A., Arsenieva A.A., Murat S.G. New energy – metallurgical production process of direct reduced iron and electrical energy. In: *Proceedings of International scientific and technical Conference named after Leonardo da Vinci*. No. 1, Wissenschaftliche Welt, e.V, 2013, pp. 54–58.

**Acknowledgements.** The work was performed within the framework of the state task of the IMET UrB RAS on the topic no. 0396-2015-0082.

### Information about the authors:

**A.S. Vusikhis**, Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher (vas58@mail.ru)

**L.I. Leont'ev**, Dr. Sci. (Eng.), Professor, Academician, Adviser of the Russian Academy of Sciences, Chief Researcher (leo@imet.mplik.ru)

**D.Z. Kudinov**, Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher (d.kudinov@mail.ru)

**E.N. Selivanov**, Dr. Sci. (Eng.), Head of the Laboratory of Pyrometallurgy of Nonferrous Metals (pcmlab@mail.ru)

Received June 19, 2017