



УДК 669.35.785.78

**ВІДНОВЛЮВАЛЬНИЙ ГАЗОФАЗНИЙ ОБПАЛ ОКИСЛЕНОЇ
НІКЕЛЕВОЇ РУДИ ПРИ ВИРОБНИЦТВІ ФЕРОНІКЕЛЮ
REDUCING GAS-PHASE FIRING OF OXIDIZED NICKEL ORE IN FERRONICKEL
PRODUCTION**

Melnyk S. O. / Мельник С. О.*postgraduate / аспірант*

ORCID: 0009-0009-3964-312X

*Institute of Industrial and Business Technologies, Dnipro, Gagarina avenue, 4, 49000**Інститут промислових та бізнес технологій, м. Дніпро, пр. Гагаріна, 4, 49600***Prykhodko S. V. / Приходько С. В.***postgraduate / аспірант*

ORCID: 0009-0005-0013-2198

*Institute of Industrial and Business Technologies, Dnipro, Gagarina avenue, 4, 49000**Інститут промислових та бізнес технологій, м. Дніпро, пр. Гагаріна, 4, 49600***Akreiev V. V. / Акресь В. В.***postgraduate / аспірант*

ORCID: 0009-0009-3705-4129

*Institute of Industrial and Business Technologies, Dnipro, Gagarina avenue, 4, 49000**Інститут промислових та бізнес технологій, м. Дніпро, пр. Гагаріна, 4, 49600***Ovcharuk A. M. / Овчарук А. М.***d.t.s., prof. / д.т.н., проф.**Institute of Industrial and Business Technologies, Dnipro, Gagarina avenue, 4, 49000**Інститут промислових та бізнес технологій, м. Дніпро, пр. Гагаріна, 4, 49600*

Анотація. Газофазний відновлювальний випал - це процес високотемпературної обробки матеріалів, при якому атмосфера в печі насичена газами, що відновлюють. Обмежена кількість кисню призводить до відновлення металів та інших сполук, змінюючи структуру та властивості металів. Вивчення процесів отримання огарку при переробці окисленої нікелевої руди відбувалось в умовах ТОВ «Побужський феронікелевий комбінат».

Результати цього дослідження можуть бути практично використані для оптимізації виробничих процесів у металургійній промисловості та підтверджують економічну доцільність процесів відновлення металів.

Ключові слова: окислена нікелева руда, огарок, феронікель, газофазне відновлення, нікель, залізо.

Вступ

Нікель - пластичний ковкий перехідний метал сріблясто-білого кольору, при звичайних температурах на повітрі покривається тонкою захисною плівкою оксиду, хімічно малоактивний.

Нікелеві рудні родовища представлені двома основними категоріями - сульфідними та оксидними. Світові ресурси нікелю, за даними US Geological Survey, становлять 130 млн. т нікелю, причому близько 60-70% - у латеритах та 30-40% - у сульфідних рудах [1].



Одним з методів часткового відновлення металів з оксидів нікелевої руди є метод газофазного відновлення. Газофазний відновлювальний обпал окисленої нікелевої руди є інноваційним процесом, який забезпечує ефективне видобування нікелю з окислених нікелевих руд. Відновлення реалізується сумішами газів з метою максимально повного переведення Ni в металеву форму при можливому збереженні компоненти руди, що супроводжують нікель (у першу чергу – залізо) в окисленій формі.

Оцінка показників відновлення окисленої нікелевої руди при випаленні

Для оцінки ступеня відновлення окисленої нікелевої руди (ОНР) у процесі відновлювального обпалу, розглянемо результати досліджень огарків регресивно-енергетичними методами (РЕМ), метод рентгеноспектрального мікроаналізу (РСМА) та методом рентгенофазового аналізу (РСА). Умови отримання огарку при температурі 1000 °C.

Встановлено, що при короткочасному випалюванні (0,5 год) гідрооксиди нікелевої руди відновлюються з утворенням великих кайм металевої фази, багатой на Ni. Нонтроніт руйнується до (FeO) при цьому утворюються металеві частинки, багаті Ni, Co. Ільменіт та хроміт знаходяться на початковій стадії відновлення. Гідрохлорит навіть не починає відновлюватись.

Відзначені завзяті мінерали, що практично не відновлюються при короткочасному випаленні. До таких мінералів відноситься ільменіт, галуазит та серпентин. Частка нікелю, що міститься у цих мінералах, не більше 10%.

На рисунках 1 та 2 представлені характерні зображення відновлених огарків.

При тривалому впливу газового відновника утворюється металева фаза у формі «кружевних» утворень, які виділилися при відновленні гідроксидів заліза. Відновлення частинок нонтроніту призводить до утворення тонких (менше 1-2 мкм) металевих частинок. Хлорити (гідро хлорити) відновлюються з утворенням металевих облямівок навколо «реліктових» мінералів, а асболан - з утворенням субмікронної висипки металевої фази на основі нікелю, але занадто дрібною для кількісного аналізу методом РСМА [1].

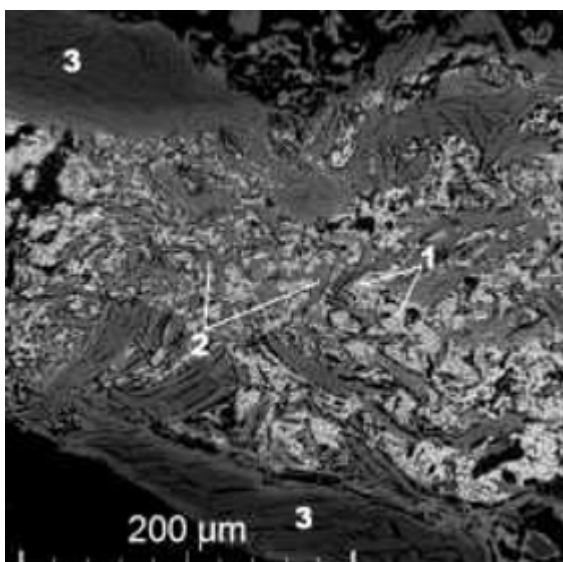


Рисунок 1 - Типова морфологія огарка, отриманого при тривалому випалу
1 – металева фаза;
2 – залишковий силікат;
3 – хлорит

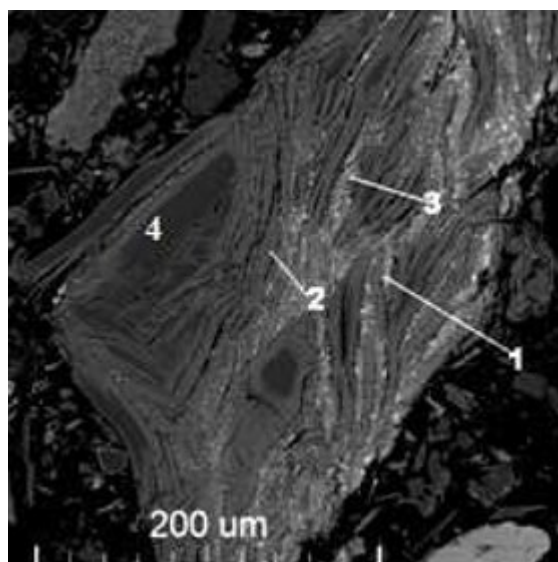


Рисунок 2 - Типова морфологія огарка, отриманого при короткочасному випалу
1 – металева фаза;
2 – залишковий силікат;
3 - вюстит;
4 – хлорит

Встановлено високий ступінь варіативності складу металевої фази, що сформувалася при відновленні різних мінералів. Вміст нікелю в частинках металевої фази змінюється від 2 до 54 %, заліза від 44 до 97 %. Розмір частинок металевої фази змінюється від часток мікрона до 10-50 мкм. Зазначені обставини зумовлюють труднощі оцінки середнього складу металевої фази огарків, отриманих при відновленні ОНР газовими сумішами різного складу.

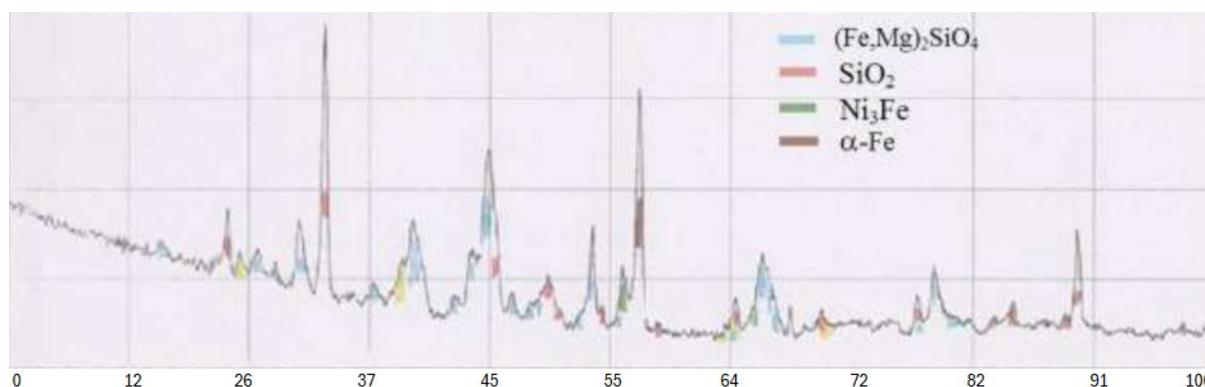


Рисунок 3 - Діаграма РСА відновленого огарка, час витримки 0,5 годин



Як додатковий метод дослідження фазового складу огарків використаний рентгенофазовий аналіз (РСА), що дозволяє якісно діагностувати фазовий склад зразка. Дослідження виконано на рентгенівському дифрактометрі [3].

Діаграми РСА досліджених зразків близькі, трохи відрізняючись площею піків.

Фазовий склад проб відповідає α - кварцу, $(\text{Fe}, \text{Mg})_2\text{SiO}_4$ (фаяліт магнезійний), α -заліза. Також діагностується металева фаза, близька до складу твердого розчину Ni_3Fe . Зміна вмісту водню в газовій фазі при незмінному кисневому потенціалі ($\lg P_{\text{O}_2} = -14,85$), і навіть зміна часу випалу призводять до зміни співвідношення змісту основних фаз досліджених огарків (таблиця 1). Разом з тим, необхідно враховувати, що інформація, що отримується при дослідженні огарків методом РСА, має виключно якісний характер і не дозволяє визначити ступінь відновлення металів руди в результаті випалу [2].

Таблиця 1 - Вміст фаз у огарках за даними РСА

Фаза	Зміст H_2 , % час витримки, год					
SiO_2	82/3	>	82/0,5		12,5/3	$\approx$ 12,5/0,5
$(\text{Fe}, \text{Mg})_2\text{SiO}_4$	82/3	$\approx$	82/0,5		12,5/3	$\approx$ 12,5/0,5
α - залізо	82/3	>	82/0,5		12,5/3	> 12,5/0,5
SiO_2	82/3	>	12,5/3		82/0,5	$\approx$ 12,5/0,5
$(\text{Fe}, \text{Mg})_2\text{SiO}_4$	82/3	$\approx$	12,5/3		82/0,5	= 12,5/0,5
α - залізо	82/3	>	12,5/3		82/0,5	> 12,5/0,5

Результати досліджень показують, що вміст олівину в зразках практично незмінний. Отже, кількість нікелю, пов'язаного в олівін, теж буде однаковий. Зміст фази α -заліза в огарку збільшується зі зростанням вмісту водню в газовій фазі та зростанням часу витримки. Однак при комплексному дослідженні огарків методами РЕМ, РСМА та аналітичної хімії стає зрозумілим, що вміст водню в газовій фазі не має значного впливу на ступінь відновлення. Для отримання кількісної оцінки ступеня відновлення металів нікелевої руди при реалізації відновлювального випалу, скористаємося плавкою матеріалу для поділу фаз, що утворилися.

Ліквацийна плавка отриманих огарків, виконана в атмосфері інертного газу необхідна для отримання металевих сплавів, укрупнення та усереднення



металевої фази, що утворилася. На рисунку 3 представлені залежності вмісту заліза у феронікелі, отриманому при плавці огарка (дані аналітичної хімії) та середнього вмісту заліза в металевій фазі огарка (оціночні дані РСМА), від вмісту водню в газовій суміші, що використовується для відновлення. Встановлено відмінність середнього вмісту заліза у металевій фазі огарка (РЕМ та РСМА) та у феронікелі (аналітична хімія) приблизно на 7 %. Умови випалення: 3 год, t 1000°C [1].

Отримані результати не дозволили встановити вплив вмісту водню у відновлювальній газовій фазі на глибину відновлення під час випалу.

Слід зазначити, що металева фаза огарка представлена декількома фазами, основними з яких є металева фаза на основі заліза, металева фаза заліза з нікелем, металева фаза на основі нікелю, а також металева фаза заліза з хромом.

Для побудови залежності (рисунк 4) використовувалась переважна металева фаза на основі заліза (близько 60%), Що призвело до підвищеного вмісту заліза в «металевій фазі» огарків порівняно з результатами, отриманими методом аналітичної хімії. Крім того, досліджувані частки "металевої фази" огарків можуть бути неоднорідні, а метод РСМА не дозволяє кількісно оцінити склад об'єктів розміром менше 3-5 мкм.

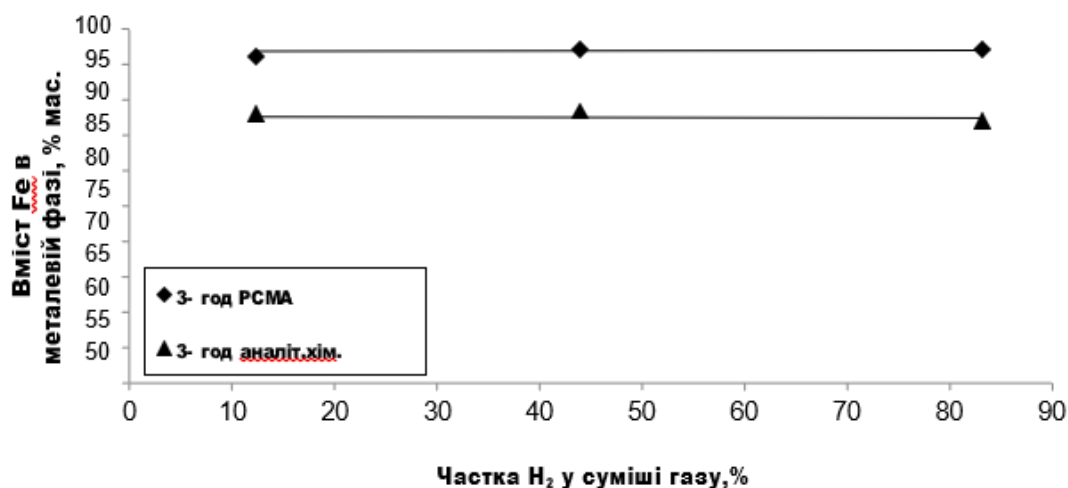


Рисунок 4 - Залежність від вмісту Fe у переважній металевій фазі огарків (оціночні дані РСМА) та вміст заліза в металевому сплаві (дані аналітичної хімії)



Попередні дослідження під час використання різних методів аналізу показали подібні результати. Розглянемо більш детально вплив вмісту водню у газовій фазі на показники відновлення окисленої нікелевої руди [3].

Короткочасне випалення

Завданням випробувань при короткочасному (0,5 години) та тривалому (3 години) відновлювального обпалу є оцінка впливу вмісту водню в газовій суміші на швидкість відновлення оксидів металів нікелевої руди. Обпал реалізований при атмосферному тиску, t 1000 °C. За таких умов і нікель, і залізо термодинамічно повинні відновлюватися до металу. Вміст водню в газовій суміші, становив 12,5; 27,4; 44,1; 67,7 та 83 %. У разі короткочасного випалу дефіцит «відновника» в газовій фазі, необхідного для повного відновлення NiO та Fe₂O₃ до металу становив 70-73%. У той час як при тривалому випаленні надлишок «відновника» у газовій фазі, понад необхідне для повного відновлення NiO та Fe₂O₃ до металу становив 35-42% [3].

На рисунку 5 представлені залежності вмісту нікелю та заліза в шлаку та металі, отриманих при плавлі огарка півгодинного та тригодинного відновлювального випалу ОНР.

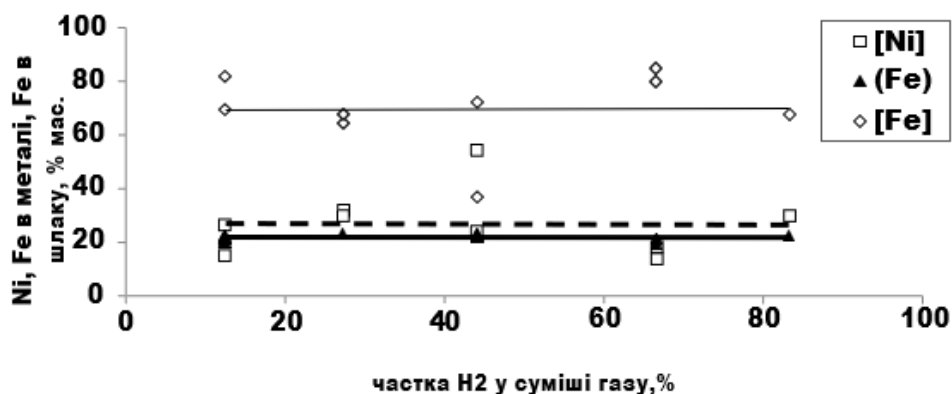


Рисунок 5 - Залежності вмісту Fe у шлаку та Ni та Fe металевому сплаві від вмісту водню в газовій суміші

Виконання паралельних експериментів підтвердило адекватність одержаних результатів. Зміст газової суміші водню не впливає на ступінь відновлення окислених нікелевих руд при короткочасній витримці. Дослідження не підтвердили припущення про позитивний вплив водню в газовій фазі на



кінетику відновлення системи MeO–Me, яке низка авторів пояснювала малими розмірами молекул водню [4].

Наступним етапом досліджень стало вивчення впливу вмісту водню в газовій фазі на показники відновлення нікелевої руди в умовах надлишку відновника.

Тривале випалення

Завданням досліджень при тривалому (3 години) випаленні стала оцінка впливу вмісту водню в газовій суміші на ступінь відновлення оксидів металів руди. Випалення реалізовано при атмосферному тиску, t 1000°C. За вказаних умов і нікель, і залізо термодинамічно повинні відновлюватися до металу. Вміст водню в суміші, як показано в методичній частині, становило 0; 12,5; 27,4; 44,1; 67,7 та 83,0%. Надлишок «відновника» у газовій фазі, понад необхідне для повного відновлення NiO та Fe₂O₃ до металу становив 35-42% [4].

На рисунку 6 представлені залежності вмісту нікелю та заліза у шлаку та металі, отриманих при плавлі огарка тригодинного відновлювального випалу.

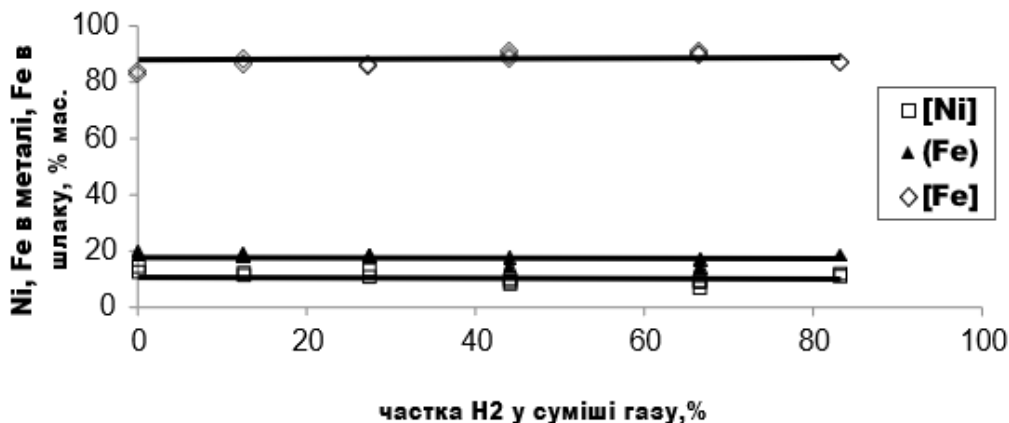


Рисунок 6 - Залежності вмісту Fe у шлаку та Ni та Fe металевому сплаві від вмісту водню в газовій суміші

Як видно з даних, представлених на рисунку 5, вміст нікелю та заліза у металевому сплаві, а також вміст заліза у шлаку від вмісту водню у відновних газових сумішах не залежать. Вміст нікелю в шлаку за даними аналітичної хімії становить 0,05-0,1%. Виконання паралельних експериментів підтвердило адекватність одержуваних результатів. Крім того, загальний розкид експериментально отриманих даних малий (для вмісту нікелю в металевому



сплаві не перевищує 20%, для заліза в металевому сплаві не перевищує 3%), що вказує на представництво отриманих даних. Таким чином, припущення про вплив водню на глибину відновлювального випалу ОНР при тривалій, як і при короткочасній витримці, носить дискусійний характер.

Випалення окисленої нікелевої руди при парціальному тиску кисню (1000°C) відновлює залізо та нікель до металевого стану.

Отриманий феронікель містить 80-90% заліза. Необхідно обмежити відновлення заліза, щоб здійснити оцінку впливу газової фази на відновлення нікелю. Для цього використані газові суміші, що характеризуються вищим парціальним тиском кисню [1].

Випалювання при підвищеному вмісті кисню в газовій суміші

Для вирішення завдання реалізовано відновлення руди газовими сумішами, характеризуються підвищеним парціальним тиском кисню ($t\ 1000^{\circ}\text{C}$).

Як зазначалося вище, за цих умов термодинамічно оксид нікелю (NiO) повинен відновлюватися до металу, а залізо повинне зберігатися у формі нижчого оксиду (FeO). Вміст водню в суміші становив 10, 20, 31, 40 та 50%. Тривалість випалу склала 3 та 0,5 години [1].

Залежності вмісту нікелю та заліза у шлаку та металі, отриманих при плавці огарків 3-х годинного відновлювального обпалу ОНР, від вмісту водню в газовій суміші, представлені на рисунку 7.

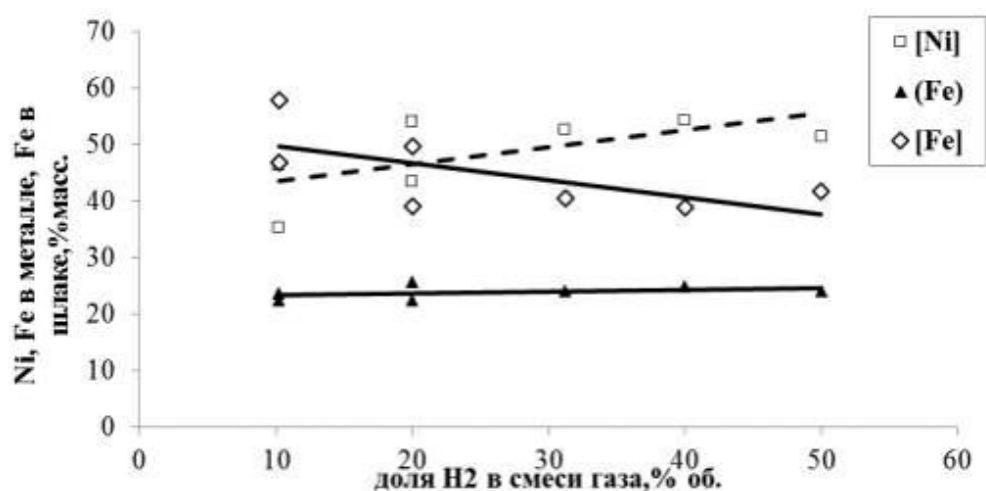


Рисунок 7 - Залежності вмісту Fe у шлаку та Fe, Ni у металевому сплаві від вмісту водню у відновній газовій суміші



При збільшенні вмісту водню в газовій суміші вміст заліза у металевому сплаві знижується, вміст нікелю зростає. Збільшення вмісту водню у газовій суміші при відновлювальному випалюванні негативно впливає на ступінь відновлення. Результати, представлені на рисунку 7, узгоджуються з наведеними вище прогнозами, заснованими на термодинамічних оцінках «ємності» газової фази по кисню.

Таким чином, у разі дефіциту газового відновника в умовах випалу при підвищеному парціальному тиску кисню, що міститься в газовій фазі, водень негативно впливає на глибину відновлення оксидів металів руди.

При плавці огарку півгодинного відновлювального випалу (1000°C), феронікель отримано не було. Результати хімічного аналізу шлаків показали, що весь вихідний нікель матеріалу зберігся в шлаку.

Відновлення руди доцільно вести при температурах $< 900^{\circ}\text{C}$. Для недопущення утворення олівіна при високих температурах [3].

Випалення при зниженій температурі

Завданням випробувань стала оцінка впливу вмісту водню в газовій суміші на ступінь відновлення при зниженій температурі, що не допускає утворення олівінів. Тривалість випалу 3 години. Випалення реалізовано при атмосферному тиску, $t\ 800^{\circ}\text{C}$. Зниження парціального тиску кисню у газовій фазі обумовлено зниженням температури процесу. Парціальний тиск кисню, необхідний для відновлення металів нікелю і заліза у системі MeO-Me також знижується зі спадом температури. Таким чином, за зазначених умов нікель, і залізо термодинамічно повинні відновлюватися до металу [4].

Вміст водню в газовій суміші, як показано в методичній частині роботи, становило 0; 12,5; 27,4; 44,1; 67,7 83,3% про. Надлишок «відновника» у газовій фазі, для повного відновлення NiO та Fe_2O_3 до металу становив 35-42%.

На рисунку 8 представлені залежності вмісту нікелю та заліза в шлаку та металі, отриманих при плавці недогарка тригодинного відновлювального випалу ОНР при 800°C .

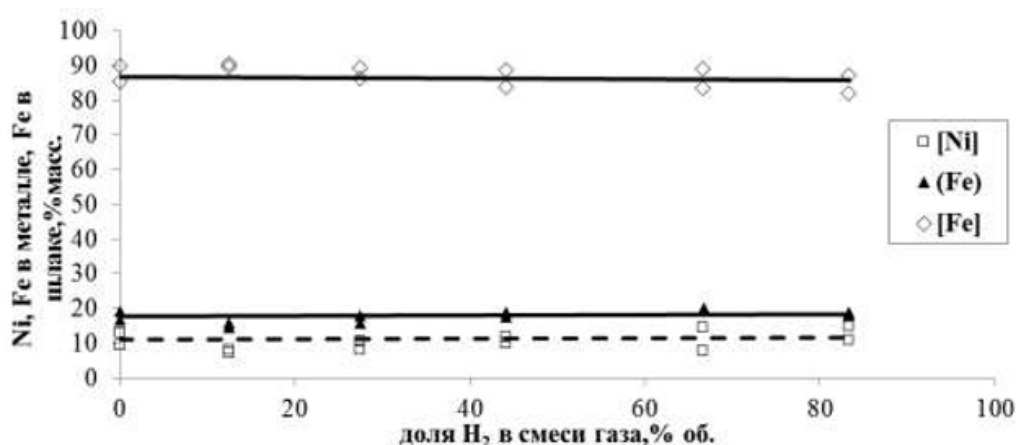


Рисунок 8 - Залежності вмісту Fe у шлаку та Fe, Ni у металевому сплаві від вмісту водню у відновній газовій суміші

Як видно з представленої залежності, вміст водню в газовій суміші при 3-х годинному відновлювальному випалюванні та температурі 800 °С впливає ступінь відновлення нікелю і заліза.

На рисунку 9 відображено порівняння вмісту Fe та Ni у шлаках та металевому сплаві, отриманих при плавці огарків високо- та низькотемпературного випалу. Як видно, при 800 °С ступінь відновлення металів дещо нижче, ніж при температурі 1000 °С. Вміст заліза у металевому сплаві вище, а шлаку нижче при 1000 °С ніж за 800 °С [2].

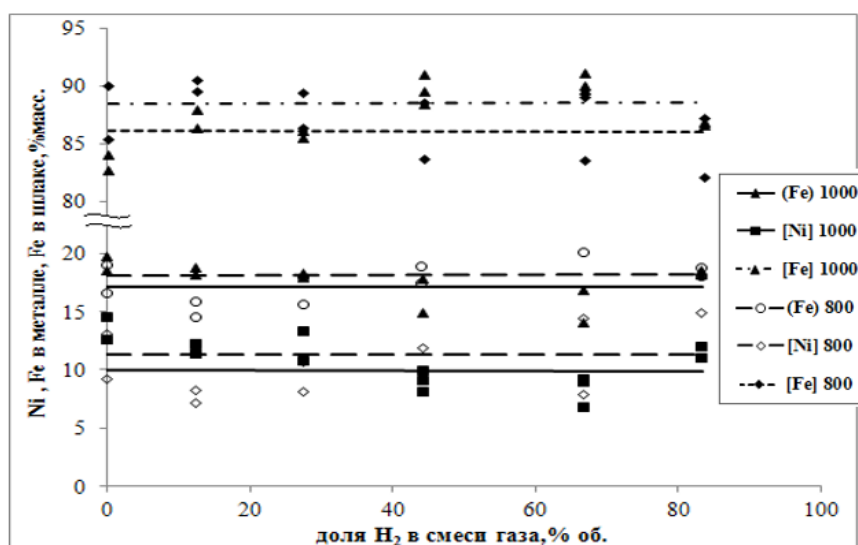


Рисунок 9 - Залежності вмісту Fe у шлаку та Fe, Ni у металевому сплаві від вмісту водню у відновних газових сумішах

Практично ідентичне глибоке відновлення заліза та нікелю ОНР при



температурах 800 °C та 1000 °C свідчить про те, що ступінь відновлення речовин при заданих температурах близька один до одного. Незначна відмінність складу металевих сплавів може бути наслідком «зв'язування» нікелю у важковідновний олівін при температурі 1000 °C. Використання знижених температур (800-900°C) при твердофазному газовому відновленні знизить витрату електроенергії, незначно збільшить вилучення Ni в металевий сплав, а також запобігатиме можливому підплавленню матеріалу [5].

Склад металевих сплавів та шлаків, отриманих у цій роботі, представлений у таблицях 2 та 3.

Таблиця 2 - Склад досліджуваних шлаків

Склад шлаку газ, сумішей	Fe	Ni	Co	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃
Температура 1000 °C								
CO:CO ₂ 7,3:1	19,8	0,027	0,012	34,3	14,8	11,4	6,83	0,77
	18,6	0,022	0,008	35,5	15,6	11	6,68	0,85
CO:CO ₂ :H ₂ 6:1:1	18,8	0,023	0,009	33,3	19,8	11,3	9,6	0,66
	18,2	0,020	0,008	32,4	19,5	11,5	8,2	0,78
CO:CO ₂ :H ₂ 43:10:20	18,0	0,044	0,015	32,7	18,2	11,1	11,4	0,86
	18,3	0,030	0,010	34,3	20,6	11,9	8,2	0,78
CO:CO ₂ :H ₂ 28:10:29	14,9	0,044	0,007	36,9	18,9	12,1	11,1	1,02
	17,8	0,045	0,010	34,6	19,8	11,8	7,8	0,87
CO:CO ₂ :H ₂ 1:1:4	14,1	0,021	0,005	36,4	21,0	12,6	8,7	0,93
	16,9	0,018	0,007	35,4	19,0	12,1	8,9	0,82
CO ₂ :H ₂ 1:4,8	18,2	0,044	0,011	33,7	19,0	11,2	9,7	0,82
	18,5	0,030	0,010	34,6	19,6	11,6	7,9	0,78
Температура 800 °C								
CO:CO ₂ 7,3:1	16,6	0,016	0,006	34,7	16,2	12,1	7,46	0,84
	19,0	0,023	0,010	34,6	15,3	11,7	7,15	0,94
CO:CO ₂ :H ₂ 6:1:1	14,5	0,035	0,005	37,7	18,4	7,5	4,1	-
	15,9	0,030	0,005	38,2	16,1	7,5	3,8	-
CO:CO ₂ :H ₂ 43:10:20	15,7	0,040	0,005	38,0	16,7	7,5	4,3	-
	17,9	0,035	0,005	37,3	15,5	7,3	4,1	-
CO:CO ₂ :H ₂ 28:10:29	18,9	0,024	0,010	32,2	15,5	12,2	8	0,75
	17,5	0,022	0,007	33,6	15,9	12,4	7,86	0,83
CO:CO ₂ :H ₂ 1:1:4	20,1	0,030	0,011	31,4	15,6	11,9	7,7	0,77
	не аналізувалося							
CO ₂ :H ₂ 1:4,8	18,1	0,016	0,007	35,9	15,3	11,6	6,98	0,85
	18,8	0,019	0,009	34,8	14,7	11,8	7,06	0,72



Таблиця 3 - Вміст металів у металевому сплаві

Склад шлаку газ, сумішей	Fe	Ni	Co	Fe	Ni	Co
	Температура 1000 °C			Температура 800 °C		
CO:CO ₂ :H ₂ :3:1	82,7	14,6	1,19	90,0	9,3	0,76
	84,0	12,6	1,08	85,4	13,2	1,03
CO:CO ₂ :H ₂ :26:1:1	86,4	12,3	1,21	90,5	7,2	0,64
	88,0	11,4	1,08	89,5	8,3	0,74
CO:CO ₂ :H ₂ :43:10:20	85,5	13,3	1,18	89,4	8,1	0,71
	86,1	10,8	1,06	86,4	10,7	0,90
CO:CO ₂ :H ₂ :28:10:29	89,6	9,1	0,90	83,7	11,8	0,97
	91,0	8,2	0,81	88,6	10,0	0,8
	88,4	10,0	0,97	не аналізувалося		
CO:CO ₂ :H ₂ :1:1:4	91,1	6,8	0,66	89,1	7,9	0,7
	90,0	9,3	0,89	83,5	14,4	1,21
	89,7	8,9	0,88	не аналізувалося		
CO ₂ :H ₂ :4,8	86,6	12,0	1,12	87,2	11,0	0,92
	86,9	11,0	1,10	82,1	14,9	1,18

Висновки

1. Визначено оптимальний парціальний тиск кисню, при випаленні окисленої нікелевої руди при температурі 1000 °C.
2. Доведено можливість селективного відновлення нікелю з окисленої нікелевої руди при використанні промислових газів (CH₄ та повітря, збагачене киснем).
3. Досліджено відновлення окислених нікелевих руд газовими сумішами. CO₂:H₂:CO різного складу, що забезпечують постійний парціальний тиск кисню при температурі 800 °C та 1000 °C.
4. Ступінь відновлення заліза та нікелю дослідженої нікелевої руди при тригодинному відновлювальному обпалу практично незмінна при зниженні температури від 1000°C до 800 °C за інших рівних умов.
5. Збільшення вмісту водню в газовій суміші від 10 до 50% (8,5; 18,1; 30,5; 37,8; 50%) негативно впливає на ступінь відновлення при відновлювальному випаленні з підвищеним вмістом кисню в газовій фазі (температура 1000°C, атмосферний тиск, тривалість випалу 3 та 0,5 години).



Література:

1. Bergman, R.A. Nickel production from low-iron laterite ores: Process descriptions / R.A. Bergman // Technical Paper. - July. - 2003.
2. Пушкаръов, В.А. Вплив структури оксиду і металу, що утворюється, на межу течії реакції газового відновлення у хімічному режимі. – У кн.: Механізм та кінетика відновлення металів. / В.А. Пушкаръов// - Наука. - 1970. - С. 90-94.
3. Plascencia, G. Effect of morphology on the reducibility of commercial nickel oxides/ G. Plascencia, T. Utigard, A. Vahed// MetSoc, - Pyrometallurgy of Nickel and Cobalt 2009. – 2009. – PP. 533-542.
4. Utigar, T. Gaseous Reduction of Laterite Ores / T. Utigar, R.A. Bergman // Metallurgical transaction. - 1992. - Vol.23B. – PP. 272-275.
5. Тарасов А.В., Уткін Н.І. Загальна металургія. - М.: Металургія, 1997, 286с.

Abstract. Gas-phase reduction firing is a process of high-temperature treatment of materials in the furnaces with atmosphere saturated with reducing gases. A limited amount of oxygen leads to the reduction of metals and other compounds, changing the structure and properties of metals. The study of calcine obtaining processes during the treatment of oxidized nickel ore was carried out at the «Pobuzhsky Ferronickel Plant» LLC.

The results of this study can be practically used to optimize production processes in the metallurgical industry and confirm the economic feasibility of metal reduction processes.

Keywords: oxidized nickel ore, calcine, ferronickel, gas-phase reduction, nickel, iron.

Науковий керівник: д.т.н., проф. Овчарук А. М.

Статтю надіслано: 19.09.2025 р.

© Мельник С. О.