

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ**

**НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ «МИСиС»**

На правах рукописи

Бут Екатерина Александровна

**ИССЛЕДОВАНИЕ КАРБОТЕРМИЧЕСКОГО ТВЕРДОЖИДКОФАЗНОГО
ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОКИСЛЕННОЙ НИКЕЛЕВОЙ РУДЫ С ЦЕЛЬЮ
ПРОИЗВОДСТВА ФЕРРОНИКЕЛЯ В НЕПРЕРЫВНОМ КИСЛОРОДНОМ
РЕАКТОРЕ**

Специальность 05.16.02 – Metallургия черных, цветных и редких металлов

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук
профессор Павлов А.В.

Москва – 2018

СОДЕРЖАНИЕ	Стр.
ВВЕДЕНИЕ.....	4
1 СПОСОБЫ ПЕРЕРАБОТКИ БЕДНЫХ ОКИСЛЕННЫХ НИКЕЛЕВЫХ РУД.....	9
1.1 Основные пирометаллургические технологии переработки бедной окисленной никелевой руды	10
1.1.1 Кричный процесс.....	10
1.1.2 Плавка в жидкой ванне (Печь Ванюкова).....	11
1.1.3 Барботажный агрегат с глубокой утилизацией тепла (БАГУТ)	12
1.1.4 Плавка в доменной печи	12
1.1.5 Шахтная плавка	14
1.1.6 Электроплавка	16
1.2 Перспективные технологии переработки окисленной никелевой руды с получением ферроникеля.....	17
1.2.1 Кислородный реактор	17
1.2.2 Внедоменные процессы на базе кольцевой печи с вращающимся подом.....	20
1.3 Брикетирование.....	22
1.4 Экспериментальные методики изучения карботермического восстановления.....	26
1.5 Обоснование направления исследований.....	28
2 РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ИЗУЧЕНИЯ КИНЕТИКИ КАРБОТЕРМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ МЕТОДОМ «БОЛЬШОГО» ОБРАЗЦА.....	30
2.1 Экспериментальная установка	31
2.2 Проведение холостых экспериментов	34
2.3 Определение скорости изменения температуры "большого" образца	36
2.4 Методика обработки экспериментальных данных	38
3 ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ТВЕРДОЖИДКОФАЗНОГО КАРБОТЕРМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ БЕДНОЙ ОКИСЛЕННОЙ НИКЕЛЕВОЙ РУДЫ.....	44
3.1 Определение применимости процесса твердожидкофазного карботермического восстановления для никелевой руды.....	44
3.2 Определение кинетических констант процесса.....	50
3.3 Определение оптимальных температуры и продолжительности процесса	58
3.4 Определение оптимальной концентрации восстановителя	64
4 ПЕРЕРАБОТКА ТЕХНОГЕННЫХ НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ.....	66
4.1 Методика эксперимента	67
4.2 Выбор оптимальных условий для твердо-жидкофазного карботермического восстановления гальваношламов.....	69

5 ПЕРСПЕКТИВНЫЙ СПОСОБ ПЕРЕРАБОТКИ НИКЕЛЕВОЙ РУДЫ В НЕПРЕРЫВНОМ КИСЛОРОДНОМ РЕАКТОРЕ.....	78
5.1 Описание процесса новой технологии в непрерывном кислородном реакторе	78
5.2 Опытнo - промышленные испытания на КЛФЗ.....	81
5.3 Укрупнённый материальный баланс и технико-экономические показатели	88
5.4 Тепловой баланс непрерывного кислородного реактора.....	97
5.4.1 Тепловой баланс Второй восстановительной зоны	97
5.4.2 Тепловой баланс первой зоны предварительного нагрева	103
5.5 Оценка экономической эффективности процесса	108
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	109
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	111
ПРИЛОЖЕНИЕ А.....	122
ПРИЛОЖЕНИЕ В.....	124

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования.

На данный момент в мире наблюдается сложная ситуация в ферроникелевом производстве: запасы богатых никелевых руд заканчиваются, одновременно ужесточаются экологические требования и нормативы на разработку месторождений, а стоимость электроэнергии ежегодно возрастает. Все это, в сочетании с падением рыночной цены на никель, сделало экономически нецелесообразным производство ферроникеля из бедных (порядка 1% Ni) окисленных руд по классическим технологиям. [1, 2]. Это привело к полной или частичной остановке производства на ведущих ферросплавных предприятиях РФ, производящих ферроникель из окисленных никелевых руд - ПАО «Комбинат Южуралникель», ОАО «УфалейНикель», ЗАО «ПО «Режникель», ООО «БНЗ».

Вместе с тем, в последнее время все большую популярность получают одностадийные процессы выплавки ферросплавов и чугуна, такие как ITmk3 и кислородный реактор, использующие рудоугольные брикеты, что позволяет вовлечь в производство руду мелких классов, пыль и другие отходы металлургического производства [3]. Такие технологии экономически эффективнее классических технологий производства [4]. Поэтому исследование механизма карботермического твердожидкофазного восстановления никеля в рудоугольном брикете является очень актуальным и перспективным направлением исследований.

Степень разработанности темы исследования.

К настоящему времени предложен ряд альтернативных технологий переработки бедных окисленных никелевых руд, среди которых следует выделить кричный процесс, плавку в жидкой ванне, доменный процесс и др. Однако, эти процессы эффективны при переработке относительно богатых и тугоплавких никелевых руд. Для переработки отечественных бедных окисленных никелевых руд эти процессы технологически не применимы или экономически не оправданы. В этой связи большой интерес представляет исследование процессов твёрдожидкофазного

карботермического восстановления никеля из рудугольных брикетов и разработка на этой основе эффективной технологии получения ферроникеля из бедного сырья.

Цель и задачи исследования.

Целью работы является разработка экономически эффективной технологии переработки бедных окисленных никелевых руд.

Для достижения цели поставлены следующие задачи:

- разработать экспериментальную методику, позволяющую изучить процессы восстановления в рудугольных брикетах реального промышленного масштаба;
- изучить механизм и определить кинетические закономерности процессов карботермического восстановления в рудугольных брикетах реального размера;
- установить рациональные технологические параметры процесса выплавки ферроникеля в условиях непрерывного кислородного реактора;
- усовершенствовать внедоменный процесс прямого получения металла в кислородном реакторе для переработки бедных окисленных никелевых руд.

Научная новизна работы:

- впервые установлено, что реакция карботермического восстановления бедной окисленной никелевой руды Буруктаьского месторождения контролируется внутренним массопереносом и химической реакцией, т.е. протекает в смешанном режиме. При использовании угля и полукокса в качестве восстановителя найденный порядок реакции n варьируются в пределах от 1 до 2, а энергия активации $E_{\text{акт}}$ от 300 до 1000 кДж/моль;
- разработана новая методика определения кинетических характеристик процесса твёрдожидкофазного восстановления рудугольных брикетов для образцов промышленного масштаба - метод "большого" образца. В качестве отличия следует отметить, что скорость изменения температуры образца (массой 30 г) от времени изменяется по логарифмическому закону. Методика позволяет определить полное время восстановления, скорость и степень восстановления, кинетические кон-

станты процесса. Адекватность методики подтверждается совпадением измеренной степени восстановления со степенью восстановления, определённой по химическому составу получаемых металла и шлака;

- разработана методика расчета материальных и тепловых балансов, основанная на разбиении реактора на зону предварительного нагрева и восстановительную зону. Алгоритм расчета сводится к чередующемуся расчету материальных (методом балансовых уравнений) и тепловых балансов отдельных зон до полного их схождения.

Теоретическая значимость работы.

Состоит в уточнении механизма твёрдожидкофазного восстановления рудоугольных никельсодержащих брикетов, определении кинетических констант процесса (энергия активации, порядок реакции, полное время восстановления, температура процесса, лимитирующая стадия процесса), что было заложено в технологическую схему переработки окисленных никелевых руд (ОНР) и никельсодержащих техногенных отходов в непрерывном кислородном реакторе (НКР) с получением никельсодержащих ферросплавов.

Практическая значимость работы:

- разработанная методика определения кинетических параметров процесса твёрдожидкофазного восстановления рудоугольных брикетов методом "большого" образца может применяться для изучения процесса восстановления других ферросплавообразующих элементов;

- определены оптимальные условия и параметры процесса переработки окисленной никелевой руды и никельсодержащих отходов, которые обеспечивают достижение следующих показателей: продолжительность процесса менее 12 минут, степень извлечения никеля более 98%, концентрация никеля в сплаве более 10%;

- предложено усовершенствование внедоменного процесса - плавки в кислородном реакторе, за счет восстановления рудоугольных брикетов на подвижной "непроницаемой" углеродистой насадке. Это обеспечивает автоматическое поддержание уровня засыпи на постоянном уровне, а тепло от сгорания летучих веществ угля обеспечивает процесс необходимой энергией.

Методология и методы исследования.

В работе использованы современные методы анализа: хроматограф («Газо-хром-3101», РФ), оптический эмиссионный анализатор (фирмы «OBLF», Швейцария), газоанализатор (метод инфракрасной абсорбции «LECO CS-600», США), рентгено-флюоресцентный анализатор («Магний-1», РФ), электронный сканирующий микроскоп («Quanta 650 SEM FEI», оснащенный системой рентгеноспектрального микроанализа).

Экспериментальное моделирование процессов твердожидкофазного карботермического восстановления проводилось в лабораторной электропечи сопротивления с контролируемой атмосферой на базе электропечи СШВЭ - 1.2,5/25-И2 с вертикальным расположением графитового нагревателя.

Опытно-промышленные испытания по выплавке ферроникеля из окисленной никелевой руды Буруктадьского месторождения выполнены на прототипе непрерывного кислородного реактора, что подтверждено актом опытно-промышленного опробования кислородного реактора в 2016 году.

Основные положения, выносимые на защиту:

- кинетические закономерности процесса карботермического восстановления никеля из бедной окисленной руды;
- методика измерения кинетических параметров восстановления рудоугольных брикетов;
- технология производства ферроникеля из окисленной никелевой руды в непрерывном кислородном реакторе.

Достоверность полученных результатов

Достоверность результатов исследований базируется на использовании современного оборудования и установок, использовании новых баз данных, совпадением результатов опытов, проведенных по разным экспериментальным методикам, и подтверждением теоретических и лабораторных данных опытно-промышленными испытаниями.

Текст диссертации и автореферата проверен на отсутствие плагиата с помощью программы «Антиплагиат» (<http://antiplagiat.ru>).

Личный вклад автора.

Диссертация является законченной научной работой, в которой обобщены результаты исследований, полученные лично автором и в соавторстве. Автор принимал непосредственное участие в подготовке и проведении лабораторных экспериментов, обработке полученных экспериментальных данных и их обсуждении, подготовке публикаций.

Апробация работы.

Основные положения диссертационной работы доложены и обсуждены на международных научно-практических конференциях: Студенческая научная конференция 67-е Дни науки студентов НИТУ «МИСиС» (Москва, 2012), Студенческая научная конференция 68-е Дни науки студентов НИТУ «МИСиС» (Москва, 2013), «III Молодежная международная конференция» (Москва, 2013), «Перспективы развития металлургических технологий» (Москва, 2015), «Перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершенных фундаментальных исследований и НИОКР» (Екатеринбург, 2015), «Инновации в производстве и подготовка технических специалистов» (Актюбинск, Казахстан, 2016), Международная научная конференция «Физико-химические основы металлургических процессов», посвященная 115-летию со дня рождения академика А.М. Самарина (Москва, 2017), Infacon XV: International Ferro-Alloys Congress (Кейптаун, ЮАР, 2018).

Публикации.

По теме диссертации опубликовано 11 работ, в том числе 2 статьи в рецензируемых журналах по перечню ВАК РФ, 8 тезисов и докладов в сборниках трудов конференций и 1 ноу-хау.

Объем и структура диссертации.

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения и 2 приложений. Диссертация изложена на 124 страницах машинописного текста, содержит 38 рисунков, 20 таблиц, 13 формул, список использованных источников включает 113 наименований отечественных и зарубежных авторов.

1 СПОСОБЫ ПЕРЕРАБОТКИ БЕДНЫХ ОКИСЛЕННЫХ НИКЕЛЕВЫХ РУД

Запасы никеля в месторождениях окисленных никелевых руд на территории РФ в три раза превышают его запасы в сульфидных рудах, среднее содержание никеля в рудах подобного вида колеблется на уровне 0,6 - 1,2%. Самым крупным месторождением окисленной никелевой руды является Буруктаальское, в котором сосредоточено порядка 7% разведанных запасов России.

Минеральный и фазовый составы окисленных руд очень сложные - никель в рудах распределен во многих минеральных формах – силикатных и оксидных соединениях, кроме никеля, содержат в небольшом количестве кобальт, а также вредные примеси – медь, хром и фосфор [5, 6].

В руде содержится большое количество гигроскопической (до 25 – 30% от массы руды) и гидратной воды (10 – 15%).

Силикатные никелевые руды являются небогатимыми с помощью традиционных механических методов, поэтому подвергаются непосредственно гидро- или пирометаллургическому переделу [7].

Основным никельсодержащим продуктом на основе никеля, производимым из окисленных руд, является ферроникель – сплав никеля с железом, получаемый при восстановительной электроплавке окисленных никелевых руд, используемый для легирования стали и сплавов. На международном рынке состав ферроникеля должен соответствовать стандарту ISO 6501:1988 (Таблица 1).

Таблица 1 – Составы ферроникеля по группам по ISO 6501:1988

Марка Ферроникеля	Содержание в ферроникеле, % масс.						
	C		Si	P	S	Cu	Cr
	более	до	менее	менее	менее	менее	менее
LC – низкоуглеродистый	-	0,03	0,20	0,03	0,03	0,20	0,10
LCLP – низкоуглеродистый и низкофосфористый	-	0,03	0,20	0,02	0,03	0,20	0,10
MC – среднеуглеродистый	0,03	1,00	1,00	0,03	0,10	0,20	0,50
MCLP – среднеуглеродистый и низкофосфористый	0,03	1,00	1,00	0,02	0,10	0,20	0,50
HC – высокоуглеродистый	1,00	2,50	4,00	0,03	0,40	0,20	2,00

1.1 Основные пирометаллургические технологии переработки бедной окисленной никелевой руды

1.1.1 Кричный процесс

Исторически первым прямым способом переработки никелевой руды является кричный процесс [8].

Суть кричного процесса заключается в производстве ферроникеля при температурах, не достигающих температуры плавления ферроникеля [9, 10].

Крицы (мелкие зерна ферроникеля) получают обычно в наклонной трубчатой печи нагревом смеси окисленной никелевой руды с восстановителем и последующей магнитной сепарацией [11]. Шихта во вращающейся трубчатой печи нагревается при температурах размягчения окисленных никелевых руд, подвергается восстановлению углеродистым восстановителем, частично подплавляется. Центры кристаллизации металла (железа или никеля), находящегося при температуре процесса в твердом состоянии начинают расти, находясь в твердом состоянии и преобразуются в довольно большие кристаллы, размером в несколько миллиметров [12].

Трубчатая печь по длине подразделяется на три основные зоны: предварительного нагрева, восстановления окислов и крицеобразования. Температура в зоне нагрева поднимается до 600 °С. Температура восстановительной зоны до 1100 °С. Температура зоны крицеобразования достигает 1300 – 1350 °С. Пока шихта находится в твердом состоянии удовлетворительная степень восстановления никеля достигается только в том случае, если его окислы находятся в свободном состоянии и не связаны в силикаты [13].

Существенным недостатком кричного процесса является образование настывлей на стенках печи, борьба с которыми весьма затруднительна.

Переработку руд кричным способом ранее осуществляли на заводах в Франкенштейне (Германия), Ларимне (Греция), Шкляры (Польша), Нана, Итаваки (Япония) и др.

Кричный процесс энергоемок, имеет малую производительность, ограничения по составу руд, труден в эксплуатации.

1.1.2 Плавка в жидкой ванне (Печь Ванюкова)

Другим способом переработки полиметаллического сырья (главным образом медь- и никельсодержащих концентратов), является автогенный процесс, разработанный советским металлургом А.В. Ванюковым - плавка в жидкой ванне (ПЖВ) или так называемая печь Ванюкова [14, 15].

Процесс представляет собой непрерывное плавление и окисление в шлаковой ванне расплава сульфидного сырья, которая барботируется кислородсодержащим дутьем. Образующийся при плавке штейн непрерывно выводится из печи через штейновый сифон в нижней части шлаковой ванны. Фурменная (барботируемая) зона печи ПВ является местом, где происходят основные физико-химические взаимодействия - окисление кислородом дутья компонентов шихты, растворение кварца и других тугоплавких составляющих шихты, формирование шлака и штейна [16, 17].

Данная технология неоднократно была испытана в условиях ОАО «Южурал-никель» [18, 19]. Испытания по плавке окисленных никелевых руд Буруктальского месторождения вели с подачей природного газа, при обогащении дутья кислородом до концентрации 96% проплав шихты во время испытаний достиг 40 т/м³ в сутки. В таком режиме ведения процесса был получен штейн с 30% никеля и 0,15% кобальта, при условии дожигания в восстановительной зоне природного газа с избытком окислителя и при обогащении дутья до 60%. При этом расход энергоресурсов остался на уровне шахтной плавки, в связи с высокой температурой отходящих газов. При использовании газообразного сульфидизатора выбросы диоксида серы (SO₂) удалось снизить на 20%. Попытки выплавки ферроникеля из окисленных никелевых руд в ПЖВ на комбинате нельзя назвать успешными [20].

Для эффективного использования этого процесса жидкофазного восстановления железорудного сырья в получении ферроникеля из бедных руд, агрегат ПЖВ

должен работать в технологической цепи с сульфидизацией, что резко осложняет проблему очистки отходящих газов от SO_2 [21, 22].

На базе данной технологии было разработано множество пилотных способов пирометаллургической переработки окисленных руд [23, 24].

1.1.3 Барботажный агрегат с глубокой утилизацией тепла (БАГУТ)

Данная технология была разработана в ГНЦ ОАО «Гинцветмет» и опробована только на пилотной установке [25].

Рабочее пространство агрегата БАГУТ состояло из двух зон: барботажной (плавка и восстановление руды) и плазменной, в которой производили доводку расплава шлака с максимальным извлечением из него железа в дуговой печи постоянного тока. В агрегате предусмотрены фурмы для подачи обогащенного кислородом дутья, что позволяет отапливать барботажную зону любым топливом. Процесс карботермического восстановления никеля, кобальта и железа из руды осуществлялся до заданного состава ферроникеля. Использование данной технологии позволяет интенсифицировать процесс выплавки ферроникеля в 2 - 3 раза относительно печи Ванюкова. По данной технологии извлечение никеля в ферроникель выше, чем в штейн.

Еще одним преимуществом БАГУТ является нагрев шихты за счет тепла отходящих газов из плавильной зоны (температура газов на выходе из теплообменника порядка 300 – 350 °C), тем самым решается вопрос утилизации тепла отходящих газов [26].

1.1.4 Плавка в доменной печи

Данный способ переработки окисленной никелевой руды был разработан с целью уменьшения энергетических затрат для производства железоникелевого сплава для прямого легирования стали [27].

Отличительной особенностью данного вида переработки окисленной никелевой руды от известных способов является использование:

- агломерата с основностью $(\text{CaO}+\text{MgO})/\text{SiO}_2 = 0,6 - 1,2$, это обусловлено энергетическими затратами и качеством получаемого сплава: основность менее 0,6 - содержание серы в расплаве повышенное и не соответствует сталеплавильным требованиям; в случае более 1,2 - увеличивается расход кокса;
- соотношение $\text{Fe}/\text{Ni} = 60 - 120$, при соотношении менее 60 увеличивается расход кокса, при соотношении более 120 сплав не удовлетворяет требованиям сталеплавильного производства по содержанию никеля;
- воздушного дутья в количестве 1,5 - 2,5 объема печи, давление в печи поддерживают в пределах 1,0 - 2,5 атм., что обеспечивает снижение энергетических затрат; менее 1,5 объемов в минуту увеличивается расход кокса, более 2,5 объемов в минуту нарушается сход шихты, что приводит к увеличению расхода кокса; при давлении в печи менее 1,0 атм увеличивается содержание кремния в сплаве, при давлении в печи более 2,5 атм увеличивается содержание кремния в сплаве и увеличивается расход кокса.

Данный способ переработки осуществляется в технологической цепочке: агломашина, на которой спекается необходимый агломерат, доменная печь, в которую загружают полученный агломерат вместе с коксом и рудой, куда под давлением подают нагретое дутье, выпуск металла и шлака из печи, металл без дополнительной обработки готов к прямому использованию – легированию стали, при этом расход кокса снижается на 31 - 38% [28].

Способ переработки окисленной никелевой руды в доменной печи может считаться перспективным в получении ферроникеля из бедных руд, но этот способ осуществим только при определенном агломерате и дорогом коксе, что делает этот способ переработки экономически выгодным только в случае использования богатых никелевых руд.

1.1.5 Шахтная плавка

Основным способом производства ферроникеля из никелевых руд является плавка в шахтной печи на штейн с последующим его конвертированием, обжигом файнштейна и плавкой оксида никеля на металл, который широко использовался на российских предприятиях до недавнего времени – ПАО «Комбинат Южуралникель», ОАО «УфалейНикель», ЗАО «ПО «Режникель».

Суть процесса заключается в прямом восстановлении окисленных никелевых руд, при котором железо, никель, кобальт, медь из оксидов напрямую восстанавливаются до металлов, образуя черновой ферроникель [29, 30]. В энергетическом отношении эта технология из классических способов производства ферроникеля является более экономичной, имеет высокую производительность, мало чувствительна к изменению состава руды, применима для выплавки богатого ферроникеля из бедных никелевых руд.

Но данная технология имеет ряд недостатков [31, 32], таких как:

- трудоемкая подготовка руды к плавке,
- непригодность руд с повышенным содержанием тугоплавких шлакообразующих компонентов,
- применение в качестве сульфидизаторов пирита, колчедана и гипса,
- многостадийность процесса,
- большой пылевынос (около 30 - 40% от массы загружаемой руды),
- потеря полезного тепла отходящих газов,
- дороговизна процесса (большой расход кокса 20 – 30 т кокса на 1 т никеля).

Экологические проблемы шахтного способа производства связаны с образованием сернистых газов на переделах конвертирования штейна и обжига файнштейна: на каждую тонну произведенного никеля в атмосферу выбрасывалось 8 т сернистого ангидрида [33].

Для ликвидации вышеописанных недостатков шахтной плавки на комбинате «Южуралникель» был разработан комбинированный способ переработки окислен-

ных никелевых руд в шахтной печи [34, 35]. Суть комбинированного способа заключается в частичном проплавлении шихты (около половины) способом прямого восстановления, предполагалось использование электропечей или печи Ванюкова, на черновой гранулированный ферроникель. Полученный ферроникелевый концентрат (выход от массы руды 10 - 15%), содержащий 6 - 15% никеля, вместе с другой частью агломерированной (брикетированной) руды направляется на восстановительно-сульфидизирующую плавку в шахтные печи.

Соотношение частей руды, направляемых на прямое восстановление и на шахтную плавку, изменялось в зависимости от химического состава руды, получаемого чернового ферроникеля (концентрата), штейна, шлака, хода шахтной плавки и пр. [36].

Состав штейна регулировался количеством подаваемого на плавку ферроникелевого концентрата [37]. Во избежание образования ферроникелевых настывлей в горне шахтной печи в качестве сульфидизатора необходимо использовать гипс [38].

В силу того, что на плавку поступает металлизированная шихта, назначение шахтной плавки сводится к сульфидированию уже восстановленных металлов. При этом можно выдерживать более низкий восстановительный потенциал газовой атмосферы шахтной печи, что позволит снизить удельный расход кокса и, возможно, полностью отказаться от кислорода в дутье, также, наличие металлической фазы в шихте улучшает и экологические показатели шахтной плавки.

Внедрение комбинированного способа переработки (прямое восстановление - шахтная плавка) окисленных никелевых руд решает несколько задач:

- улучшает технико-экономические показатели всего процесса, и в первую очередь значительно снижает себестоимость товарного никеля;
- снижает выбросы сернистого газа и пыли без строительства газопылеулавливающих установок;
- вовлекает в переработку большие запасы окисленных никелевых руд Буруктальского месторождения с повышенным содержанием железа и кобальта [39].

Но данная технология оказалась не настолько гибкой к изменениям рыночной экономики, что сделало ее экономически не эффективной в сегодняшних рыночных условиях.

1.1.6 Электроплавка

Наибольшее распространение получил способ выплавки ферроникеля из окисленных никелевых руд - электроплавка с предварительным прокаливанием руды во вращающейся трубчатой печи (процесс фирмы «Элкем») [40]. Выплавку чернового сплава ведут обычно в руднотермических электропечах с самоспекающимися электродами, мощность печей 20 - 100 МВА, расход электроэнергии до 810 кВт*ч на тонну сухой руды, удельный проплав 3,5 - 14 т/(м²·сут) [41].

В настоящее время при проектировании новых заводов и совершенствовании старых технологий часто предполагается использование электропечей постоянного тока, главное достоинство которых заключается в возможности переработки тонких и пылевидных материалов, а также в получении металла с высоким содержанием никеля, осуществляемое за счет регулирования степени восстановления железа [42, 43], при этом расход электроэнергии увеличивается по сравнению с печами переменного тока [44, 45].

Главной отличительной особенностью руднотермической печи постоянного тока является отсутствие непосредственного контакта между графитовым электродом и расплавом шлака, за счет этого появляется возможность регулирования степени восстановления ведущих элементов из оксидов и контролирование расхода восстановителя [46, 47]. Восстановление примесей кремния, фосфора, хрома и серы контролируется содержанием оксида железа (II) в шлаке, за счет этого минимизируется насыщение металлического расплава углеродом [48]. Оксиды щелочноземельных металлов, алюминия и кремния, содержащиеся в пустой породе формируют шлак, который в дальнейшем гранулируется. Тепло отходящих газов используется для сушки руды [49].

Товарный ферроникель гранулируют или разливают в изложницы [50].

Возможно производство ферроникеля из разнообразного вторичного сырья - отработанных железо - никелевых аккумуляторов, отходов легированных сталей, никельсодержащих шламов и т. п. [51, 52].

Подводя итог анализа классических способов переработки окисленных никелевых руд с целью производства товарного продукта - ферроникеля, с учетом современных экономических факторов, их использование нецелесообразно в нынешних условиях. Следовательно, вопрос поиска и разработки перспективных более экономически эффективных технологий производства ферроникеля из бедной окисленной никелевой руды очень актуален.

1.2 Перспективные технологии переработки окисленной никелевой руды с получением ферроникеля

1.2.1 Кислородный реактор

Сотрудниками кафедры электрометаллургии стали и ферросплавов МИСиС (РФ) был разработан и опробован принципиально новый способ производства ферросплавов – плавка в кислородном реакторе [53].

Процесс осуществляется в реакторе (Рисунок 1), представляющим собой футерованный цилиндр с реакционными зонами: жидкие металл и шлак; зона углеродистой насадки с кислородными очагами нижних фурм; зона дожигания оксида углерода.

Углерод, сгорая в струе кислорода с образованием оксида углерода, даёт часть тепла, необходимого для протекания восстановительных процессов. Выделяющийся из шихты оксид углерода дожигается до диоксида углерода в подсводовом пространстве кислородом, подаваемым через верхние дополнительные фурмы поверх уровня засыпи, что обеспечивает процесс всем необходимым количеством тепла. Подача шихты осуществляется через отверстия в своде [54].

Главная особенность процесса это дожигание оксида углерода над слоем твёрдой углеродистой насадки, что обеспечивает, с одной стороны, полное использование теплотворной способности углеродсодержащих материалов внутри агрегата, с другой, само наличие при этом углеродистой (коксовой) насадки создает восстановительные условия, позволяющие производить в агрегате самые разнообразные ферросплавы и чугун [55]. Углеродистая насадка выполняет функцию защиты восстановленного металла от повторного окисления газообразным кислородом.

При подаче на поверхность насадки брикетированной дисперсной углеродсодержащей шихты, процессы восстановления практически полностью протекают на ее поверхности, где находится зона максимального тепловыделения от дожигания оксида углерода. В копильник реактора поступают уже чистые жидкие продукты восстановления, т.е. ферросплав и отвальный шлак.

Поскольку на поверхность насадки попадает холодная шихта, а температура в газовой фазе развивается до 1800°C , то теплопередача от зоны дожигания к зоне восстановления осуществляется очень эффективно – она пропорциональна разнице температур в четвертой степени.

Проведенные расчеты и эксперименты подтверждают, что уменьшается общий расход углеродистого топлива на проведение процесса. За счёт небольшой высоты насадки и за счёт ввода топлива в рудоугольные безобжиговые окатыши или брикеты существует возможность замены большей части кокса на уголь. Расход углеродистого восстановителя составляет: при выплавке чугуна 500 кг/т (кокс - 200 кг/т, уголь в составе брикетов - 300 кг/т) вместо 500 кг кокса/т в доменной печи. При выплавке ферросплавов марганца - примерно 700 кг/т (кокс - 300 кг/т, уголь в составе брикетов - 400 кг/т) против 1900 кг/т в домне. При выплавке феррохрома в кислородном реакторе расход кокса – 1 000 кг/т против 3 000 кг/ в доменной печи.

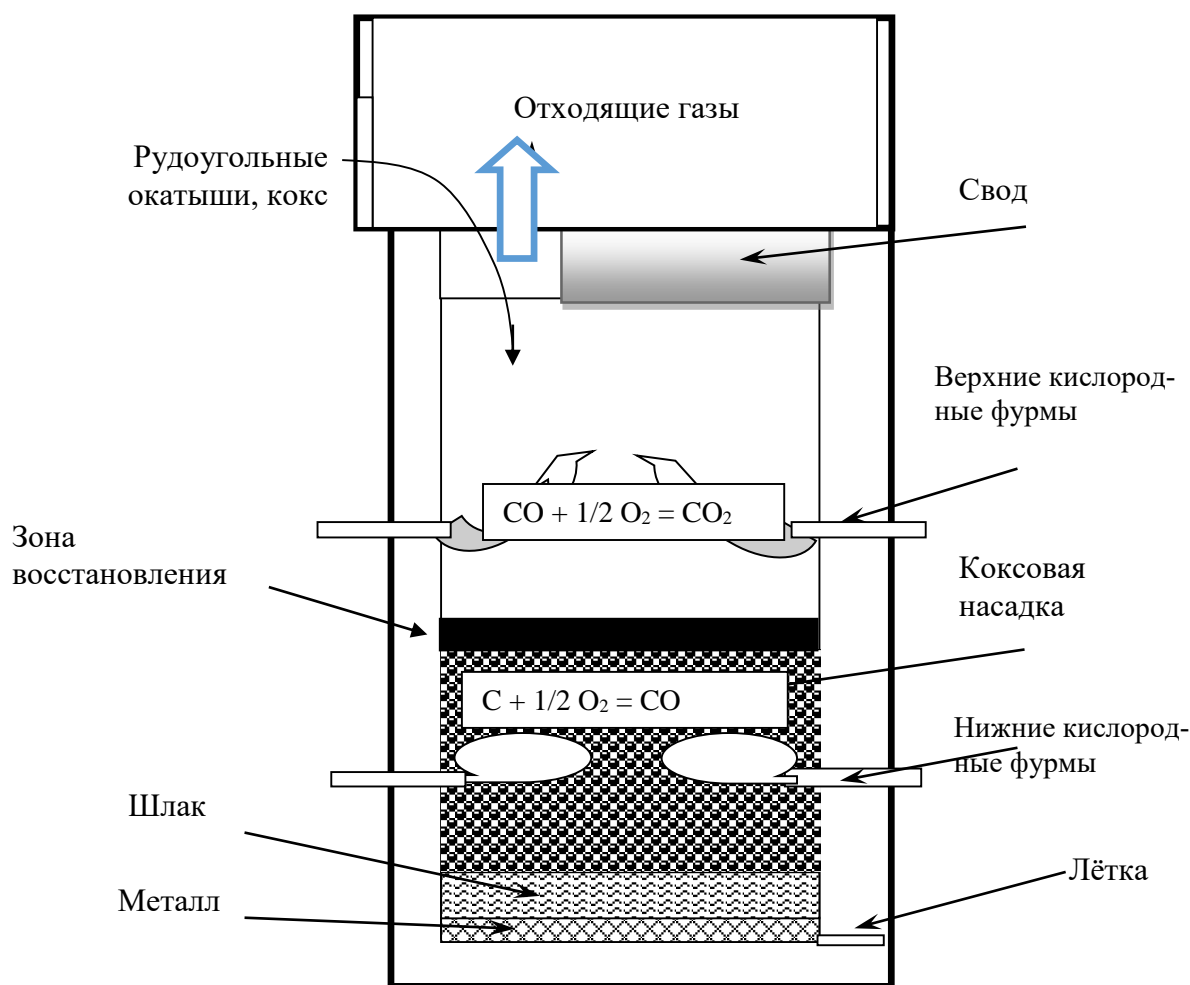


Рисунок 1 - Принципиальная схема процесса плавки в кислородном реакторе

Общий расход кислорода при производстве по новому способу чугуна составляет 670 м³/т; ферромарганца - 824 м³/т; феррохрома – 1 300 м³/т. Оценка производительности по выходу ферросплавов составляет 0,2 - 0,3 т/час*м² [56].

Данный процесс является новым и не имеет аналогов в производстве чугуна и ферросплавов. Особую привлекательность ему придаёт простота конструкции, позволяющая относительно просто переоборудовать в реактор такие классические металлургические агрегаты как доменная печь, вагранка, мартеновская или электродуговая печь [57]. Недостатком процесса является сложность поддержания постоянного уровня засыпи в кислородном реакторе между верхними и нижними фурмами агрегата. Эта техническая проблема до сих пор не решена.

1.2.2 Внедоменные процессы на базе кольцевой печи с вращающимся подом

В последние десятилетия все большую популярность получают одностадийные процессы прямого восстановления металлов на базе кольцевой печи с вращающимся подом (RHF-технологии), такие как ITmk3, DryIron, Inmetco, FASTMET, Redsmelt. Наибольшую популярность получила технология ITmk3, разработанная в 1996 году японской компанией Kobe Steel LTD [58].

Данная технология создавалась с целью производства высококачественной продукции для металлургической промышленности с последующим значительным сокращением стоимости производства и снижением негативного влияния на окружающую среду. Технология базируется на использовании кольцевой печи с вращающимся подом, которая работает на окатышах или брикетах, состоящих из железной мелочи и угольной пыли. Рабочая температура процесса 1350 - 1450 °С.

Данный способ производства в последние годы активно внедряют в ферросплавную промышленность. Способ получения ферроникеля с помощью такой технологии состоит из: стадии смешения исходного материала, содержащего оксид никеля и оксид железа с углеродистым восстановителем с получением смеси (Рисунок 2); восстановления при нагревании; плавления восстановленной смеси в плавильной печи с получением ферроникеля.

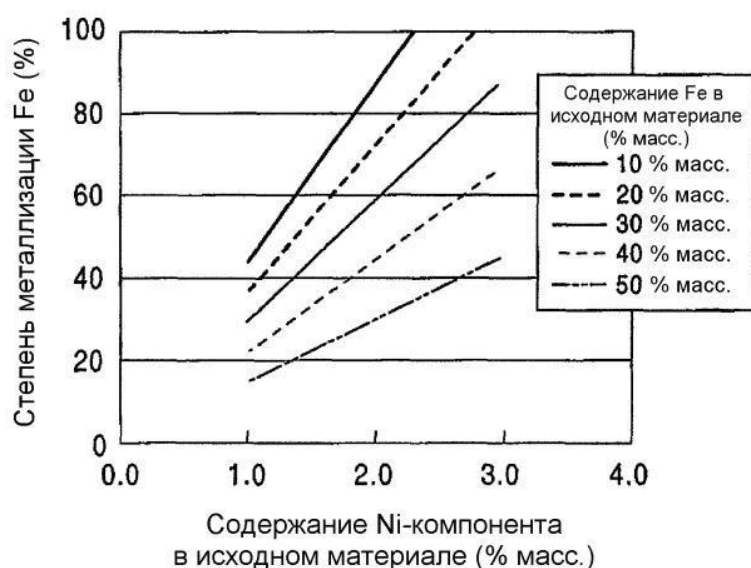


Рисунок 2 – Зависимость исходной концентрации никеля в руде от степени металлизации железа

В данном способе количество генерируемой пыли значительно снижается, тем самым предотвращается образование перегораживающего кольца, образующееся пылью осажденной на стенках печи.

В указанном способе время пребывания смеси, помещенной в печь с подвижным подом, предпочтительно регулируют таким образом, чтобы степень металлизации никеля в восстановленной смеси составляла 40% или более (предпочтительно – 85% или более), а степень металлизации железа в восстановленной смеси составляла по меньшей мере на 15% меньше, чем степень металлизации никеля в ней (Рисунок 3).

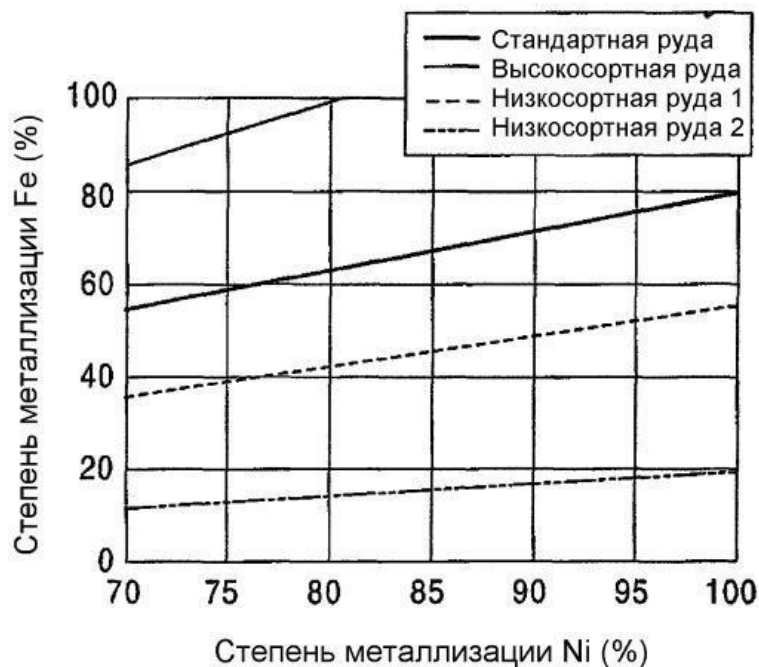


Рисунок 3 – Зависимость степени металлизации никеля от степени металлизации железа

В ITmk3 предусмотрено практически полное использование химической энергии компонентов природного газа в процессе производства, что повышает эффективность использования топлива. Еще одним основополагающим преимуществом является гибкость этой технологии в отношении вида восстановителя (может использоваться уголь, кокс, полукокс, нефтяной кокс и др.) и возможность приме-

нения для разнообразных перерабатываемых материалов. В качестве способа подготовки шихты используется брикетирование или окомкование руды с восстановителем. Схема процесса демонстрирует Рисунок 4:

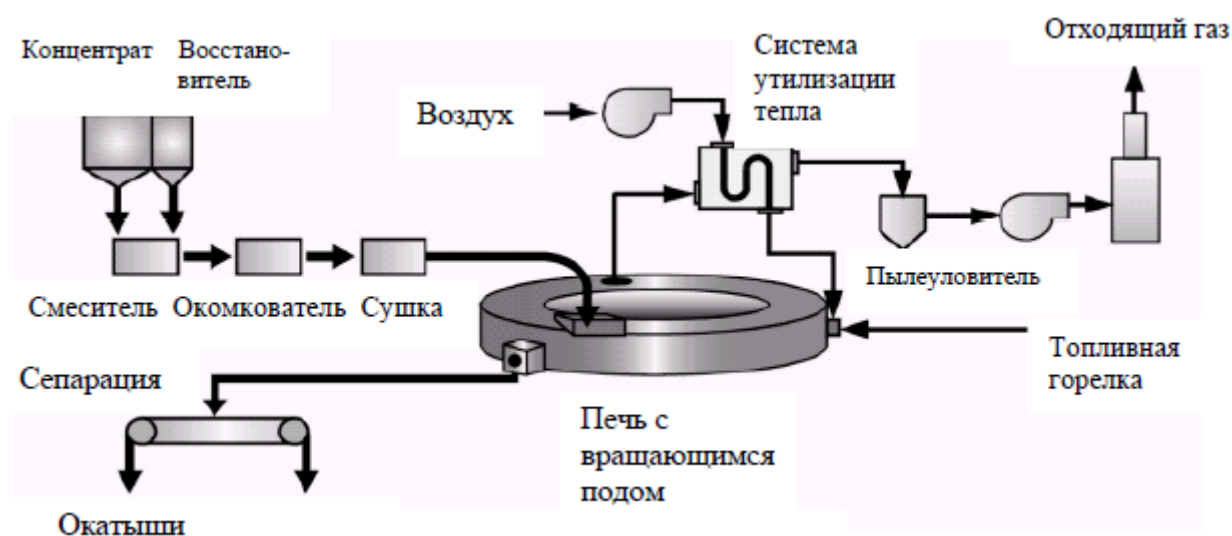


Рисунок 4 – Технологическая схема процесса ITmk3

Главным недостатком данной технологии является быстрый износ подины, так как, образующиеся металл и шлак привариваются к подине, что приводит к быстрому ее износу.

Технология ITmk3 имеет ряд преимуществ, перечисленных ранее, но в случае применения этой технологии для производства ферроникеля из окисленных никелевых руд рабочие температуры низкие, следовательно, в таких условиях можно получить только никелевую крицу, которую необходимо переплавлять в электрических печах, такая схема реализована в производстве никелевого чугуна в Китае [59]. Для условий нашей страны с учетом нынешней экономической ситуации данная схема пригодна только с существенной доработкой.

1.3 Брикетирование

Анализ технологий переработки окисленных никелевых руд показал, что перспективными технологиями являются способы одностадийного получения ферро-

никеля. В этих технологиях высокие скорости восстановления обеспечиваются благодаря специальной подготовке шихты к плавке – дробление до мелкой фракции, смешение руды и восстановителя в одном объекте [60].

Брикетиrowание представляет из себя процесс переработки сырья (в основном минерального) для получения кускового продукта из мелкозернистых полезных ископаемых за счет механических, химических или термических воздействий с применением специальных добавок или без них, за счет физико-химических процессов, позволяющих получить механически и термически прочный сортовой продукт – брикет определенной геометрической формы, размера и массы [61].

Брикетиrowание углей предложено в России в 30-х годах 19 века А.П. Вешняковым, который разработал метод получения брикетов из каменноугольной мелочи и древесного угля, назвав эти брикеты карболеином.

Брикетиrowание рудной мелочи впервые осуществлено в Швеции в 80-х годах 19 века (по патенту Г. Грёндаля). В дореволюционной России рудные брикетные фабрики появились в начале 20 века при многих металлургических заводах (Керченском, Таганрогском, Енакиевском, Кувшиновском и др.) [62].

В начале 20 столетия брикетиrowание было вытеснено агломерацией в силу таких причин, как: неэкономичность окускования маломощными прессами, возможность частичного удаления вредных примесей при агломерации (S, As, Zn, и др) и возможность получения офлюсованного агломерата [63].

С развитием новых технологий прямого восстановления металлов из руды, развитием технологий в области строительства новых брикетировочных прессов и образовавшимся дефицитом кусковой руды брикеты начинают все больше применяться в черной металлургии для подготовки сырья к переделу.

Брикетиrowание по сравнению с агломерацией и производством окатышей имеет следующие преимущества [64, 65, 66]:

- брикеты имеют одинаковую правильную форму и вес, обладают более высокой прочностью и лучшей транспортабельностью;
- обладают более высоким удельным весом;

- количество оборотного продукта на агломерационной фабрике составляет около 20 – 25%, а иногда и выше от общего потока шихты, в то время как на брикетной фабрике не более 2%;
- весь кислород руды в брикете остается активным, в агломерате же он находится в связанном состоянии (в виде силикатов);
- экологическая безопасность брикетов (безотходность, отсутствие высоких температур при изготовлении);
- возможность применения в брикете в любом соотношении углеродосодержащего наполнителя для активизации процессов в металлургической печи (карбюризатор, восстановитель, энергоноситель);
- возможность использования всех видов тонкодисперсных железифлюосолигируглеродосодержащих отходов металлургического передела [67, 68].

В металлургической отрасли при брикетировании мелкофракционных материалов применялись разнообразные конструкции брикет-прессов: штемпельные, ленточные, столовые, кольцевые [63, 69, 70]. В настоящий момент в металлургической промышленности наибольшее распространение получило брикетирование в валковых брикет-прессах, вибропрессование и жёсткая вакуумная экструзия, вследствие наличия у них ряда преимуществ относительно прессов других конструкций: непрерывность процесса, высокая производительность, простота в управлении, отсутствие динамических нагрузок, сравнительно малый износ рабочих поверхностей и невысокий расход энергии, отсутствие каких-либо попутных отходов [71, 72].

Применение жесткой вакуумной экструзии для окускования мелкой руды и дисперсных металлургических отходов в начале XXI в. освоила компания J.C.Steele & Sons, Inc. (США), основанная в 1889 г. Эта современная технология заключается в продавливании под давлением 3,0 - 3,5 МПа через отверстия в фильере влажной (12 – 16%) гомогенной смеси брикетируемых материалов со связующим под вакуумом, создаваемым в рабочей камере экструдера вакуумным насосом. Производительность промышленных экструдеров фирмы J.C.Steele & Sons, Inc. (США) со-

ставляет 15 - 115 т/ч. На данный момент технология экструзионного брикетирования широко применяется для подготовки шихты для доменного процесса (шламы, колошниковая пыль, металлургическая мелочь), для брикетирования латеритовой никелевой руды в Бразилии, для брикетирования мелочи хромовой руды в Казахстане [73]. Так же, брикеты, произведенные по данной технологии (официальное название BREX), были опробованы в качестве 100% шихты для доменного производства на предприятии Suraj Products Ltd в г. Руркела (Индия).

Брикетирование широко используется как метод окускования для утилизации мелких отходов металлургических заводов (сравнительно небольшие объемы, непостоянство физико-химических свойств и пр.). Металлургическими предприятиями Франции ежегодно перерабатывается в брикеты до 4 млн т железосодержащих шламов и уловленной в газоочистках пыли. В черной металлургии США и стран Западной Европы уже давно наряду с железосодержащими материалами брикетируются другие мелкие отходы: известковая пыль, отходы ферросплавного производства, некондиционная мелочь плавикового шпата и прочие весьма ценные материалы. На их основе получают шихтовые брикеты и флюсы для металлургического производства.

Впервые промышленное брикетирование никелевой руды в России для подготовки мелкой руды было осуществлено на Уфалейском никелевом заводе в 30-е годы и впоследствии на ЗАО «ПО «Режникель».

В данное время брикетирование как способ окускования мелкофракционных руд и концентратов применяется в РФ на ряде предприятий цветной металлургии: ОАО «Кольская ГМК», ООО «Медногорский Медно-Серный Комбинат», ОАО «Кировградский МК», и ранее на ООО «Буруктальский НЗ», ОАО «Уфалейникель» и ЗАО «ПО Режникель»; черной металлургии: ОАО «Косогорский МК», ОАО «Лебединский ГОК», ОАО «Челябинский Электрометаллургический Комбинат». Из зарубежных предприятий следует отметить: ОАО «Донской ГОК» (Казахстан), ОАО «Никопольский Завод Ферросплавов» и ОАО «Побужский Ферроникелевый Комбинат» (Украина), «Falconbridge Ltd.» (подразделение компании в Доминиканской Республике), «Nippon Yakin Kogyo Co. Ltd.» (Япония).

Технология брикетирования окисленных никелевых руд достаточно полно описана в отечественной научно-технической литературе [74, 75, 76], в основном определяется физико-химическими особенностями этих руд [77, 78, 79].

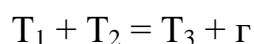
Брикетирование позволяет решить одну из основных проблем металлургии – возможность использования в производстве руды мелких классов, запасы которой велики и которая значительно дешевле дефицитной кусковой руды [80, 81]. Также брикетирование в одном объекте руды и восстановителя является перспективным и лучшим способом подготовки сырья к плавке [82, 83], в силу того, что обеспечиваются высокие скорости процесса восстановления за счет увеличенной площади контакта руды и восстановителя (используется мелкая фракция помола), следовательно, значительно сокращается необходимое время для полного восстановления металлов из руд [84].

Главным преимуществом брикетирования является возможность изучения всего процесса восстановления на одном брикете. Так как, процессы протекающие в одном образце полностью отражают все физико-химические процессы, протекающие в ходе восстановления в агрегате. Такой особенности нет у других видов подготовленного сырья.

На данный момент методик позволяющих изучить свойства брикета - кинетику процесса и механизм восстановления – не существует.

1.4 Экспериментальные методики изучения карботермического восстановления

При изучении твердофазных реакций типа:



у которых степень превращения α с высокой точностью описывается величиной потери массы или изменением теплоты процесса, широко используют методы непрерывного нагрева с постоянной скоростью - термогравиметрический анализ (ТГА) и дифференциальный термический анализ (ДТА) [85].

ДТА основан на регистрации разности температур исследуемого вещества и инертного образца сравнения при их одновременном нагревании. При изменении температуры в образце протекает множество различных процессов с изменением энтальпии – плавление, испарение, дегидратация, диссоциация, окисление, восстановление и др. Такие превращения сопровождаются поглощением или выделением тепла, благодаря чему температуры образца и эталона начинают различаться. Повышенная чувствительность дифференциального метода позволяет исследовать только микро образцы.

Преимуществами данного метода анализа являются:

- возможность проведения термодинамических и кинетических исследований, чаще используется для измерения теплоты химических и фазовых превращений, а также теплоемкости вещества [86];
- возможность проведения исследований в большом температурном диапазоне – как при очень низких температурах, так и при высоких температурах;
- этот метод является экспресс-методом.

Недостатки ДТА:

- «утечка» тепла, связанная с конструктивными особенностями прибора;
- невозможно подобрать инертный образец сравнения по физическим свойствам полностью идентичный исследуемому образцу [87].

ТГА основан на изменении массы образца в зависимости от температуры. Получаемая зависимость позволяет судить о термоустойчивости и составе вещества в начальном состоянии, на промежуточных стадиях процесса и о составе остатка.

Преимущества этого термического анализа:

- возможность проведения термодинамических и кинетических исследований, изменяя температуру систематическим и контролируемым образом, можно в одном эксперименте определить кинетику процесса – степень превращения - $f'(a)$, скорость реакции - A , энергия активации – $E_{акт}$ (на данный момент для ряда реакций разложения получено хорошее соответствие между величинами, полученными изотермическим и неизотермическими методами);

- воспроизводимость и точность результатов эксперимента, которые зависят от ряда факторов.

Недостатки ТГА:

- на кривую изменения массы существенно влияет атмосфера печи, это в свою очередь зависит от типа реакции, природы продуктов разложения и состава используемой атмосферы;

- скорость нагрева существенно влияет на форму кривой (при медленном нагревании возможно изучение последовательных процессов, при быстром нагревании удастся только обозначить температурные интервалы, на которых происходят интересующие реакции) [88];

- используются только микро образцы (0,01 – 1 г), результаты полученные данным методом сложно использовать для промышленных образцов и в реальных условиях.

Таким образом, проанализировав наиболее часто используемые методы анализа, сделали вывод, что методики, которая позволяет изучить процесс восстановления рудугольного брикета при высоких температурах, не существует по ряду объективных причин:

- до недавнего времени брикеты практически не использовались в черной металлургии;

- состав брикета многокомпонентный, что делает невозможным подбор эталона;

- масса брикета слишком большая для использования ТГА.

1.5 Обоснование направления исследований

Проанализировав классические технологии производства ферроникеля из окисленных никелевых руд, ставшие экономически не эффективными в силу резкого снижения стоимости никеля до 8,0 – 10,0 \$/кг на мировом рынке металлов, высоких тарифов на электроэнергию и выработку богатых никелевых месторождений, а также проанализировав новые перспективные технологии, пришли к выводу,

что каждая существующая технология имеет свои недостатки, требует качественной модернизации под конкретные условия [89].

На данный момент, экономическая обстановка в мире и стране не располагает к внедрению новых технологических процессов и к строительству новых заводов, связанных с покупкой дорогого импортного оборудования, следовательно, возникает необходимость в разработке такой технологии, которая могла бы быть внедрена на уже имеющихся производственных мощностях с небольшой их модернизацией и с использованием рудоугольных брикетов.

Отсюда цель работы – разработка новой перспективной адаптивной технологии для переработки бедной окисленной никелевой руды с прямым получением товарного продукта - ферроникеля.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- разработать экспериментальную методику, позволяющую изучить процессы восстановления в рудоугольных брикетах реального промышленного масштаба;
- изучить механизм и определить кинетические закономерности процессов карботермического восстановления в рудоугольных брикетах реального размера;
- установить рациональные технологические параметры процесса выплавки ферроникеля в условиях непрерывного кислородного реактора;
- усовершенствовать внедоменный процесс прямого получения металла в кислородном реакторе для переработки бедных окисленных никелевых руд.

2 РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ИЗУЧЕНИЯ КИНЕТИКИ КАРБОТЕРМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ МЕТОДОМ «БОЛЬШОГО» ОБРАЗЦА

Для решения важной проблемы металлургической промышленности Российской Федерации - возрождение собственной базы производства ферроникеля из окисленных никелевых руд разработана новая технология производства отличная от классических способов – твердожидкофазное карботермическое восстановление в непрерывном кислородном реакторе.

Для создания высокопроизводительной технологии с высокой степенью извлечения полезного элемента (никеля) в сплав, проводили лабораторное моделирование процесса восстановления в непрерывном кислородном реакторе. Решали следующие задачи:

- исследование особенностей восстановления окисленной никелевой руды (Буруктальского месторождения) в условиях непрерывного кислородного реактора;
- определение кинетических констант карботермического процесса восстановления оксида никеля из руды: константы скорости процесса, порядок реакции и энергию активации;
- установление лимитирующего звена карботермического твердожидкофазного восстановления никеля из окисленной руды;
- исследование влияния технологических факторов – температуры, вида восстановителя и концентрации восстановителя на скорость восстановления рудоугольных смесей;
- экспериментальное определение оптимального состава рудоугольных брикетов для переработки в кислородном реакторе на ферроникель.

2.1 Экспериментальная установка

Разработана и использована оригинальная методика исследования, позволяющая изучить процесс восстановления образцов промышленного размера (масса 30 г) с использованием газовой хроматографии. В качестве объекта исследования использовали рудоугольные брикеты, состоящие из бедной окисленной никелевой руды Буруктальского месторождения, восстановителя и флюса.

Эксперименты проводились на базе электропечи сопротивления СШВЭ 1.2.5/25 (Рисунок 6) с графитовым нагревателем диаметром 65 мм (обозначения на рисунке (5)). В изотермической зоне нагревателя располагали высокий алундовый тигель диаметром 60 мм (6) для защиты атмосферы рабочего тигля от графитового нагревателя, внутри которого устанавливали сменный алундовый рабочий тигель (7), в него сбрасывали рудоугольный брикет (1). Перед началом экспериментов печь с установленными в ней рабочими сменными алундовыми тиглями откачивали форвакуумным насосом до остаточного давления 10^{-1} Па и заполняли аргоном марки «ВЧ». Затем открывали сброс газа в атмосферу и устанавливали расход аргона через печь 0,4 л/мин. Включали нагрев печи, достигали и стабилизировали заданную температуру и через шлюз-дозатор (2) в тигель сбрасывали испытуемый рудоугольный брикет. Момент сброса считали началом эксперимента.

Температуру в печи контролировали и стабилизировали регулировочной термопарой ВР(А) 5/20, расположенной в изотермической зоне печи с внешней стороны нагревателя. Истинную температуру процесса измеряли второй измерительной термопарой ВР(А) 5/20 (11) с точностью ± 5 градусов, расположенной внутри нагревателя и опущенной сверху в рабочий алундовый тигель, температуру записывали на КСП-4 (12).

Температуру поверхности брикета измеряли с помощью тепловизора «Pyrovision M9000» (производство фирмы «Micron» US) (14). Данный прибор позволяет усреднить температуру поверхности образца по выбранной на кадре области, что отражает Рисунок 5. Поскольку распределение температуры по плавящемуся брикету неравномерно, то такая усредненная температура поверхности точнее

отражает интегральные последствия физико-химических процессов протекающих в брикете, чем внутренняя измерительная термопара.

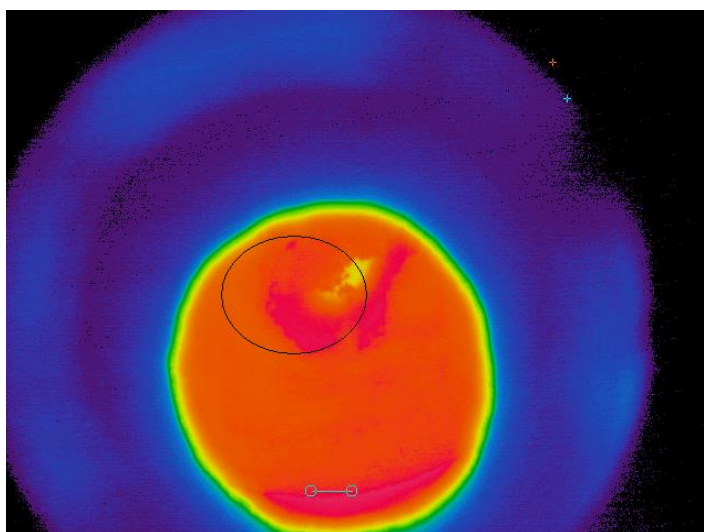


Рисунок 5 – Усреднение температуры брикета с помощью приборной опции

В ходе эксперимента осуществляли контроль состава газовой фазы на содержание оксида углерода и водорода с помощью хроматографа «Газохром-3101» (13), частота отбора проб - одна проба раз в минуту (время запаздывания отклика газовой системы определяли в ходе холостых экспериментов).

Шихтовые материалы для исследований измельчали в ступке до фракции 0,63 мм (распространенная фракция помола в промышленных условиях – менее 1 мм, это обеспечивает увеличение скорости реакций за счет большой площади контакта компонентов шихты), смешивали согласно выбранным составам и брикетировали. Изготовление брикетов проводили методом ударно-вибрационного прессования в стальной пресс-форме. Эксперимент длился 15 - 20 минут при температуре процесса 1500 °C [90].

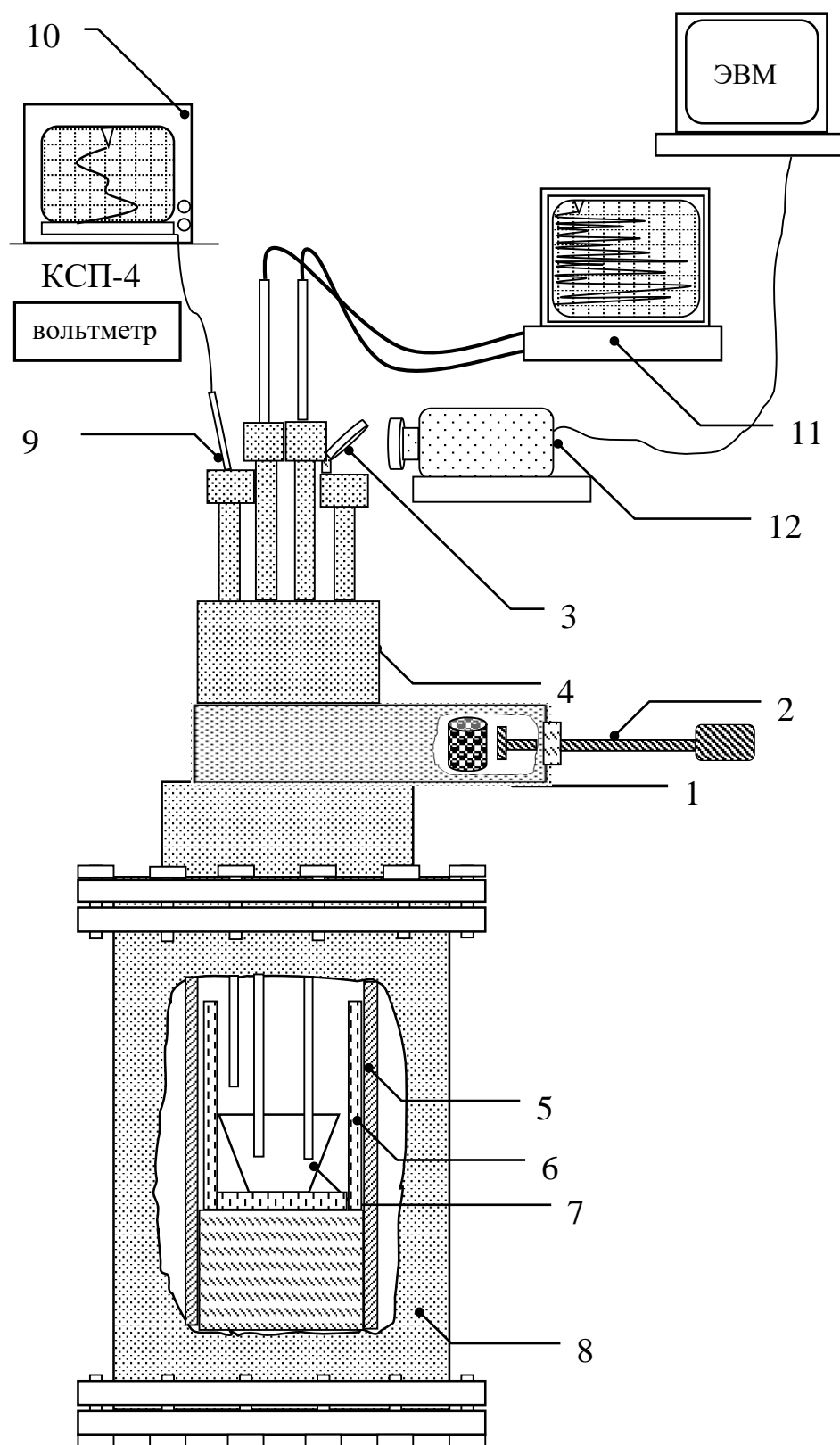


Рисунок 6 – Схема установки для исследований в изотермических условиях (температура 1400 – 1550 °C): 1 – брикет; 2 – шлюз-дозатор; 3 – зеркало; 4 – крышка печи; 5 – графитовый нагреватель; 6 – высокий алундовый тигель; 7 – рабочий алундовый тигель; 8 – корпус печи; 9 – термопара ВР 5/20; 10 – самописец КСП-4; 11 – хроматограф «Газохром-3101»; 12 – тепловизор «Pyrovision M9000».

После завершения эксперимента печь разгерметизировали, тигель с продуктами плавки извлекали и закачивали на воздухе. Печь закрывали, промывали аргоном и после установления требуемой температуры в рабочей зоне печи экспериментальный цикл повторяли.

Остывшие продукты плавки (корольки металла) анализировали для определения химического состава на оптическом эмиссионном анализаторе (фирмы «OBLF», Швейцария), шлаковую фазу анализировали на рентгено-флюоресцентном анализаторе «Магний-1» (РФ).

2.2 Проведение холостых экспериментов

Перед началом исследований процесса восстановления рудугольных брикетов была проведена серия холостых экспериментов с отбором проб и анализом отходящих газов при вводе в установку брикетов из отдельных чистых компонентов, используемых в экспериментах: брикетов только из никелевой руды и брикетов только из восстановителей – древесного угля (ДУ), полукокса (ПК) и шубаркульского угля (ШУ). Была осуществлена проверка запаздывания газовой системы путем впрыскивания эталонного газа в систему для введения поправок при обработке полученных экспериментальных данных.

Холостые эксперименты проводились по описанной выше методике: брикет сбрасывали в горячую зону печи при температуре 1500 °С и выдерживали на протяжении 15 минут в горячей зоне печи, в ходе эксперимента осуществляли пробоотбор отходящей газовой фазы из рабочего пространства печи, полученные данные обрабатывались.

Эксперименты с брикетами из чистой никелевой руды позволили установить содержание гидратной воды в руде по разнице массы брикета до и после эксперимента. Гидратной воды в руде содержится порядка 35%, эта цифра учитывалась при расчете степени восстановления основных металлов из руды.

Эксперименты с брикетами из чистых восстановителей (древесный уголь, шубаркульский уголь, полукокс) позволили ввести поправку на выделяющийся монооксид углерода в последующих экспериментах с рудоугольными брикетами при расчете степени превращения для каждого вида восстановителя.

Проверку запаздывания отклика газовой системы осуществляли с помощью эталонного газа с известным содержанием оксида углерода $\{CO\} = 28,45$ (% об.), что демонстрирует Рисунок 7.

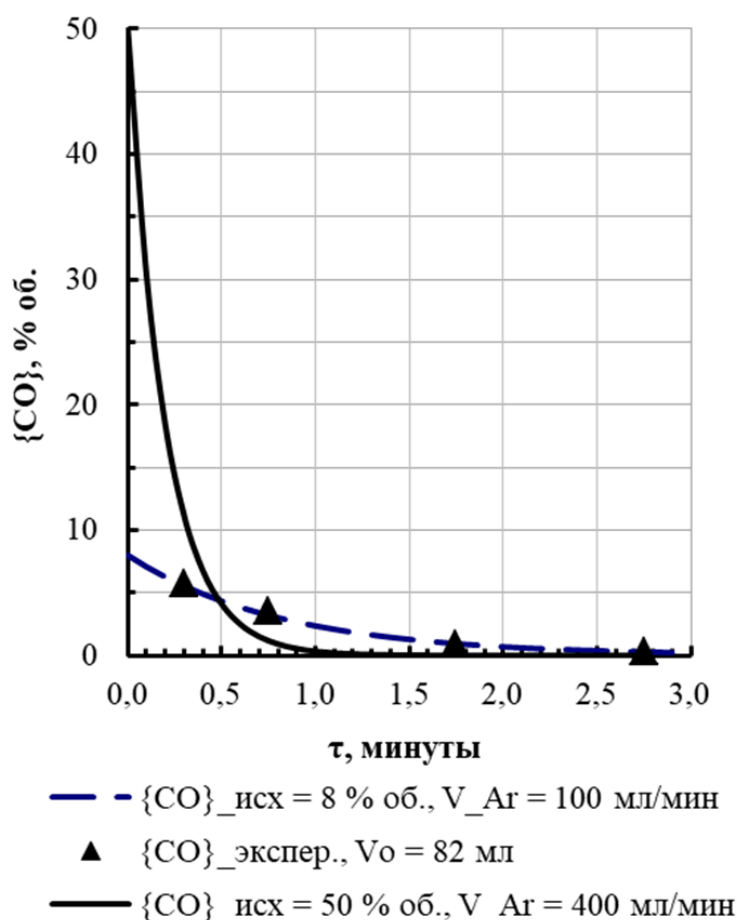


Рисунок 7 – Скорость выхода $\{CO\}$ из системы

Было установлено, что при используемом расходе аргона в экспериментах равный 400 мл/мин, эталонный газ очень быстро вымывался из пространства печи, это делало невозможным определение концентрации эталонного газа в потоке аргона. Для определения инерционности газовой системы расход аргона уменьшили до 100 мл/мин и производили «впрыски» эталонного газа, отбирая газовую фазу раз

в минуту, результаты эксперимента отображены треугольниками на графике (см. Рисунок 7).

Для проверки правильности полученных экспериментальных данных был произведен расчет изменения концентрации оксида углерода при том же условии - скорость продувки аргоном была задана равной 100 мл/мин. После чего был произведен расчет скорости изменения концентрации монооксида углерода с реальных 50% до 0% при расходе аргона 400 мл/мин, который использовался в экспериментах с рудоугольными брикетами.

В ходе данного эксперимента был определен объем реакционной ячейки - 82 мл из физических 500 мл реакционного объема, его можно трактовать как кажущийся объем реакционной ячейки в приближении реактора идеального смешения. Расчетные данные полностью совпали с экспериментальными данными, что подтверждается на графике (см. Рисунок 7).

Как видно из графика монооксид углерода {CO} (% об.) концентрацией в системе 50% полностью вымывается из рабочего пространства печи в течение одной минуты не оставляя следов в рабочем пространстве (см. Рисунок 7). Результаты обработки полученных данных позволили определить оптимальное время для пробоотбора в экспериментах с брикетами – один раз в минуту.

Модельные опыты показали, что постоянное время установки много меньше, чем для модели идеального смешения, иными словами, вытеснение газов в установке протекает в промежуточном режиме между идеальным смешением и режимом поршня [91].

2.3 Определение скорости изменения температуры "большого" образца

Выбор методики обработки получаемых экспериментальных данных зависел от скорости изменения температуры брикета во время эксперимента, которую необходимо было определить.

Широко используемый термогравиметрический метод (ТГА) исследований для расчета кинетических параметров процесса восстановления в данном случае не

применим [92, 93]. В ТГА используется маленький образец 0,01 - 1 г, температура которого в ходе эксперимента за счёт малой массы образца равна температуре печи, обычно она автоматически повышается по линейному закону. Кинетические данные, полученные на образцах малой массы (масса образцов отличается на несколько порядков), сложно применять для промышленных агрегатов [94].

Экспериментально установлено, что температура образца массой порядка 30 г при его сбросе в горячую зону печи всегда меняется по одному и тому же логарифмическому закону (Рисунок 8), коэффициенты уравнения которого зависят от температуры печи и массы образца (уравнение (1)).

$$T = C \cdot \ln \tau + d, \quad \frac{dT}{d\tau} = \frac{C}{\tau} \quad (1)$$

где: T – температура, К
 τ – время, мин;
 C и d – коэффициенты.

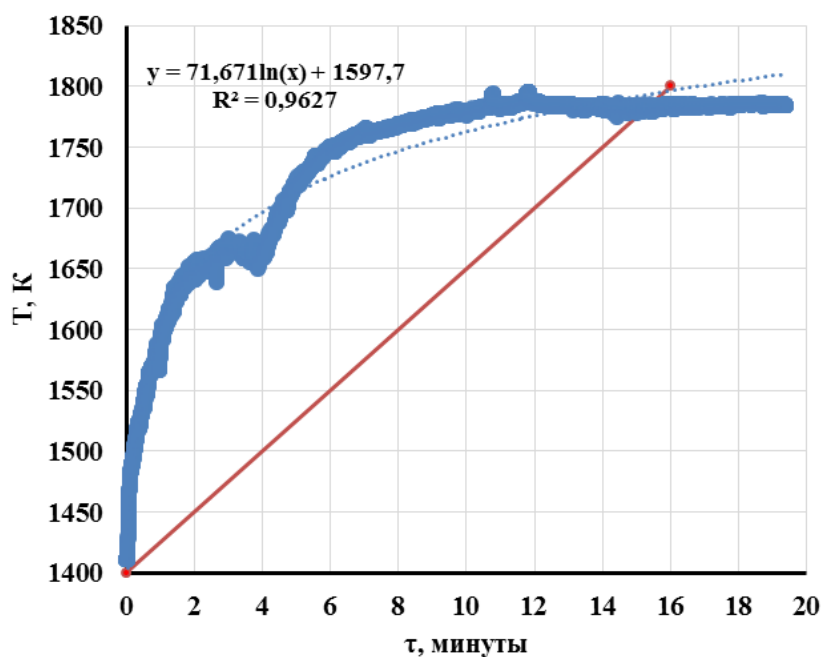


Рисунок 8 – Логарифмическая зависимость температуры брикета от времени

После определения основных параметров экспериментальной методики, таких как: логарифмический закон скорости изменения температуры образца, скорость пробоотбора газовым хроматографом в экспериментах с рудоугольными брикетами - один раз в минуту; а также введя допущение - образование в результате восстановления брикета в газовой фазе только оксида углерода (диоксидом углерода пренебрегаем в силу его небольшого объема в газовой фазе и быстрого окисления до монооксида углерода), которое учитывалось при обработке экспериментальных данных, была выбрана методика обработки полученных экспериментальных данных.

2.4 Методика обработки экспериментальных данных

Обработка полученных экспериментальных данных газохроматографического анализа начиналась с расчета степени превращения по газовому анализу (α_{CO} , [д.е.]).

Для проверки адекватности методики экспериментов и метода обработки полученных первичных экспериментальных данных использовались два независимых друг от друга способа: расчет степени превращения по газовому анализу (α_{CO} , [д.е.]) и расчет степени превращения по массе получаемого металла (α_{Me} , [д.е.]).

Выражение для степени превращения в общем представлении имеет вид:

$$\alpha_o = \frac{m_o(\tau)}{\sum m_o} \quad (2)$$

Для расчета степени превращения α_{CO} по результатам газового анализа использовали следующее 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 углерода, но количество молей газообразных продуктов реакции при этом не изменится:



Следовательно, при изменении массы кислорода на величину dm_o будет выделяться dV_{CO} мл окиси углерода, отсюда

$$dm_o = \frac{\mu_o}{V_\mu} dV_{CO} \tag{4}$$

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

$$\frac{dm_o}{d\tau} = \frac{\mu_o}{V_\mu} \frac{dV_{CO}}{d\tau} \tag{5}$$

Концентрация монооксида углерода $\{CO\}$, [% , об.] связана с мгновенным объемным расходом окиси углерода v_{CO} , [%/мин] следующим очевидным соотношением:

$$v_{CO} = V_{Ar} \frac{\{CO\} + \{CO_2\}}{100 - \{CO\} - \{CO_2\}} \tag{6}$$

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

Выражение связывающее скорость убыли массы кислорода за счет образования монооксида углерода с концентрацией $\{CO\}$ в газовой фазе получаем используя полученные уравнения (2) - (6). Количеством газа диоксида углерода $\{CO_2\}$

при этом пренебрегаем, в силу того обстоятельства, что диоксид углерода исчезает после 1000 °С из системы, за счет реакции газификации :

$$\frac{dm_O}{d\tau} = \frac{\mu_O}{V_\mu} V_{Ar} \frac{\{CO\}}{100 - \{CO\}} d\tau \quad (7)$$

Интегрируя выражение (7) от 0 до τ и подставляя в исходное выражение (6), получим окончательное уравнение связывающее степень превращения с составом отходящих газов:

$$\alpha_{(O)} = \frac{\mu_O}{V_\mu} \frac{V_{Ar}}{\sum m_O} \int_0^\tau \frac{\{CO\}}{100 - \{CO\}} d\tau \quad (8)$$

где: μ_O – атомная масса кислорода;

V_μ – мольный объем идеального газа при нормальном давлении (22 414 мл);

$\sum m_O$ – суммарная масса кислорода в оксидах руды;

$\{CO\}$ – объёмная концентрация оксида углерода в газовой фазе [% , об.].

Для расчета степени превращения по составу и количеству образовавшейся металлической фазы из оксидов руды вывели следующую формулу, основанное на формальном выражении степени превращения (2):

$$\alpha_{Me}(\tau) = \frac{m_O^{Me}(NiO) + m_O^{Me}(Fe_2O_3) + 0,05m_O^{Me}(SiO_2)}{m_O^p(NiO) + m_O^p(Fe_2O_3) + 0,05m_O^p(SiO_2)} \quad (9)$$

где: $m_O^{Me}(NiO)$, $m_O^{Fe}(Fe_2O_3)$ и $m_O^{Si}(SiO_2)$ – масса кислорода, отнятого соответственно от оксида никеля, от оксида железа (III) и от оксида кремния (IV) к моменту времени τ ;

$m_O^P(NiO)$, $m_O^P(Fe_2O_3)$ и $m_O^P(SiO_2)$ – количество кислорода, содержащегося в руде в оксиде никеля, в оксиде железа (III) и в оксиде кремния (IV).

Числитель уравнения (9) рассчитывается по химическому составу и массе полученного металла, знаменатель - по химическому составу и массе исходной руды и золы восстановителя. Оценка ошибки такого способа расчета составила 2%.

Достоверность методики проверяется сопоставлением полученных расчетных значений степени восстановления двумя независимыми способами. При правильном расчете степени восстановления значения α_{CO} и α_{Me} должны совпасть и на графике лечь на контрольную прямую, проведенную под углом 45° через начало координат.

Для расчета кинетических констант процесса: кажущейся энергии активации $E_{акт}$ (кДж/моль), константы скорости и порядка реакции n с последующим определением лимитирующей стадии твердожидкофазного карботермического процесса восстановления использовали прямой дифференциальный метод, преимущество которого – хорошая линейность графиков в случае правильно выбранных параметров уравнения [95].

Рассмотрим три основных уравнения:

1. Формально – математическое выражение степени превращения:

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = Kf'(\alpha); \quad f'(\alpha) = (1 - \alpha)^n \quad (10)$$

где n – порядок реакции.

2. Уравнение Аррениуса:

$$K = A \exp\{-E/RT\} \quad (11)$$

где: A – константа скорости;

R – универсальная газовая постоянная, равная 8,31 Дж/(моль*К);

E – энергия активации, Дж/моль;

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

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

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

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{\tau}{C} (1-\alpha)^n \exp\left\{\frac{-E}{RT}\right\} \quad (12)$$

Для применения этого основного кинетического уравнения к результатам экспериментов необходимо, чтобы:

- скорость реакции описывалась одним кинетическим уравнением во всем интервале значений;

- константа скорости удовлетворяла уравнению Аррениуса.

Прямое применение дифференциального уравнения считается наиболее простым способом получения кинетических параметров из неизотермических данных [96]. Представим уравнение в логарифмической форме с учетом параметров нашего эксперимента:

$$\frac{\ln \frac{d\alpha}{dT}}{f'(\alpha)} = \ln \frac{A}{b} - \frac{E}{RT} \quad (13)$$

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

Для использования прямого дифференциального уравнения необходимо предварительное значение порядка реакции n , которое неизвестно и само определяется по тем же измерениям.

Для подбора порядка реакции n , наилучшим образом описывающим экспериментальные данные, использовали следующий приём заключающийся в определении коэффициента уравнения от порядка реакции (n) для графика, построенного

в координатах $\left[\ln \frac{\frac{d\alpha}{dT}}{f'(\alpha)}; \frac{1}{T} \right]$. Порядок реакции n варьировали от 0 до 2 с шагом 0,1 и для n от 2 до 3 с шагом 0,25.

Значение кажущейся энергии активации $E_{акт}$ определяется по тангенсу угла наклона зависимости $\lg k = f(1/T)$, полученной логарифмированием уравнения Аррениуса.

3 ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ТВЕРДОЖИДКОФАЗНОГО КАРБОТЕРМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ БЕДНОЙ ОКИСЛЕННОЙ НИКЕЛЕВОЙ РУДЫ

3.1 Определение применимости процесса твердожидкофазного карботермического восстановления для никелевой руды

Применимость процесса твёрдожидкофазного карботермического восстановления для переработки бедной окисленной никелевой руды оценивается по форме получаемой металлической фазы, её 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 такой фактор, как избыточное количество твёрдого углерода в системе, равно как и недостаток его.

Для определения применимости процесса твердо-жидкофазного карботермического восстановления никеля из бедной окисленной никелевой руды были подготовлены рудоугольные брикеты из никелевой руды Буруктальского месторождения, состав руды демонстрирует Таблица 2.

В качестве восстановителя использовали три разных типа: древесный уголь (ДУ) - был выбран как самый реакционноспособный вид углеродистого восстановителя; полукокс (ПК) - имеет хорошие восстановительные способности, высокая реакционная способность, дешевле кокса; шубаркульский уголь (ШУ) - дешевый восстановитель с хорошими восстановительными свойствами [97]. Технический анализ состава выбранных восстановителей отражает Таблица 3.

В качестве флюса, вводимого в состав брикетов, использовали металлургический известняк, состав которого представляет Таблица 4. Флюс вводился в состав брикета для придания шлаку необходимых физико-химических свойств, в частности необходимой жидкотекучести при низких температурах.

В роли связующего для холодного брикетирования была выбрана меласса (отходы сахарного производства), которая показала себя эффективным связующим для рудоугольных смесей [98, 99, 100]. В опытах использовали аналог мелассы - 40% раствор сахара в воде.

Таблица 2 – Состав никелевой руды Буруктальского месторождения

Эл-т	Ni	Fe	Si	Ca	Cr	Mn	Al	Cu
%	1,14	32,10	8,95	0,43	0,17	0,48	0,64	0,13

Таблица 3 - Технический анализ состава восстановителей

Параметры	Древесный уголь	Шубаркульский уголь	Полукокс
W ^r (физическая влага)	4,00	11,40	10,80
V ^{daf} (летучие)	10,00	39,80	16,00
A ^c (зольность)	1,45	2,60	11,20
P ^d (фосфор)	-	0,01	0,03
S ^d (сера)	0,04	0,34	0,17
C _{fix} (твёрдый углерод)	84,50	45,90	61,80

Таблица 4 - Химический состав известняка в состоянии поставки

Оксид	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	CaCO ₃	Al ₂ O ₃	MgO	SO ₃	P ₂ O ₅	w
%, масс.	0,38	1,80	94,59	0,98	0,73	0,20	0,02	2,00

Составы исследуемых брикетов демонстрирует Таблица 5.

Таблица 5 – Состав рудополукоксовых брикетов

№	Условное название	Восстановитель		Руда, %	CaCO ₃ , %	Melassa, %
		Тип	%			
1	ДУ_3%	Древесный уголь	3	92	5	2
2	ДУ_5%	Древесный уголь	5	90	5	2
3	ДУ_10%	Древесный уголь	10	85	5	2
4	ШУ_3%	Шубарк. Уголь	3	92	5	2
5	ШУ_5%	Шубарк. Уголь	5	90	5	2
6	ШУ_10%	Шубарк. Уголь	10	85	5	2
7	ПК_3%	Полукокс	3	92	5	2
8	ПК_5%	Полукокс	5	90	5	2
9	ПК_10%	Полукокс	10	85	5	2

Ход восстановления рудугольных брикетов записывали с помощью тепловизора «Pyrovision M9000», основные этапы восстановления образцов представлены на фотографиях (Рисунок 9).

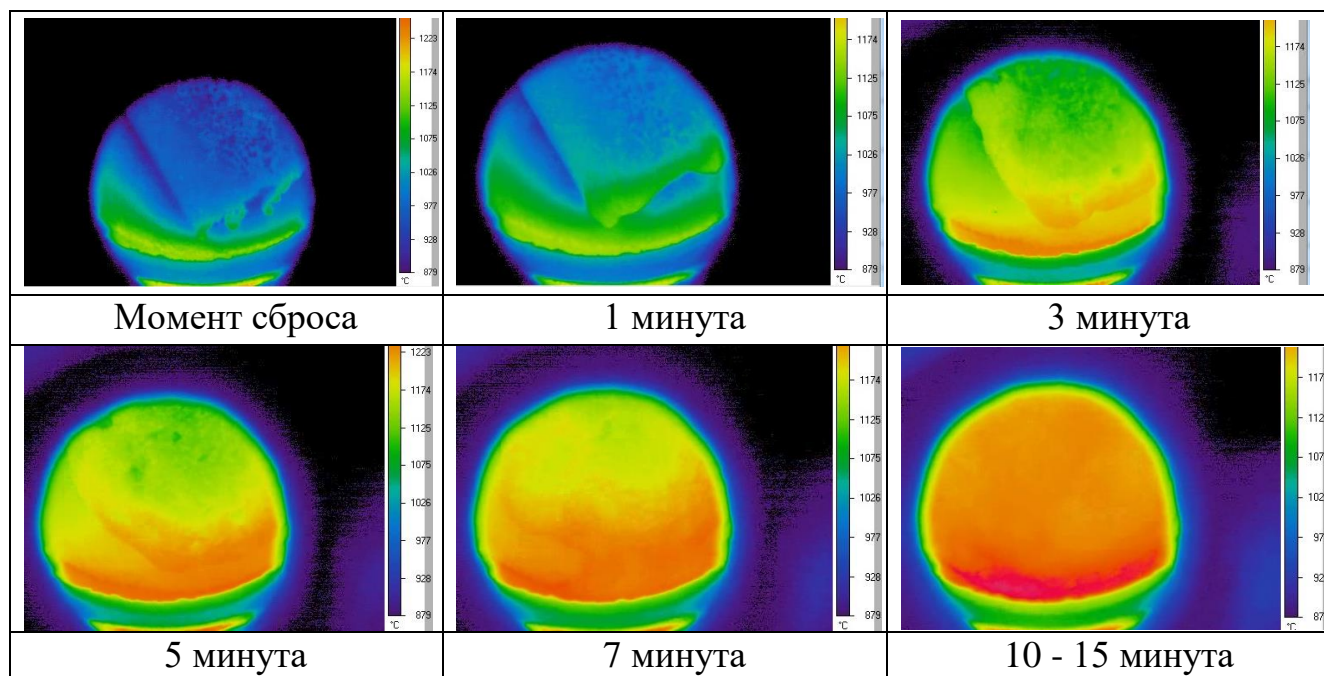


Рисунок 9 – Тепловизионные кадры процесса восстановления рудоуглеродного брикета

Характер восстановления всех брикетов был одинаковый: при попадании брикета в горячую зону печи из брикета быстро (в течении первой минуты) происходит удаление остаточных летучих, начинается прогрев брикета и восстановление оксидов, проявляющееся в появлении трещин на брикете вследствие убыли массы с газообразными продуктами реакций. Цилиндрическая форма брикета исчезает только вследствие накопления критического количества жидкотвёрдых фаз. На 10 - 12 минутах формирование единого королька металла заканчивается.

Внешний вид продуктов восстановления с разными типами восстановителя и разной его концентрацией в исходном брикете показывает Рисунок 10.

Замечено, что независимо от типа восстановителя при его исходной концентрации 3% - металл всегда имеет дисперсный характер, это существенно осложняет отделение металлической фазы от шлака, следовательно, понижается степень извлечения металлов из руды. Это четко наблюдается в случае с древесным углем –

образуются тончайшие пленки металла, которые невозможно отделить от шлака. В случае полукокса и шубаркульского угля корольки металла образуются немного больше.

При исходной концентрации восстановителя в брикете на уровне 5% во всех случаях восстановителей формируются более крупные и компактные корольки металла.

При высоком содержании восстановителя в исходных образцах на уровне 10% наблюдается переизбыток восстановителя – на поверхности расплава плавал не прореагировавший восстановитель, который помешал маленьким каплям металла слиться в единую крупную каплю металла, что повлекло за собой образование дисперсного металла и, как следствие, его потерю при отделении металла от шлака.

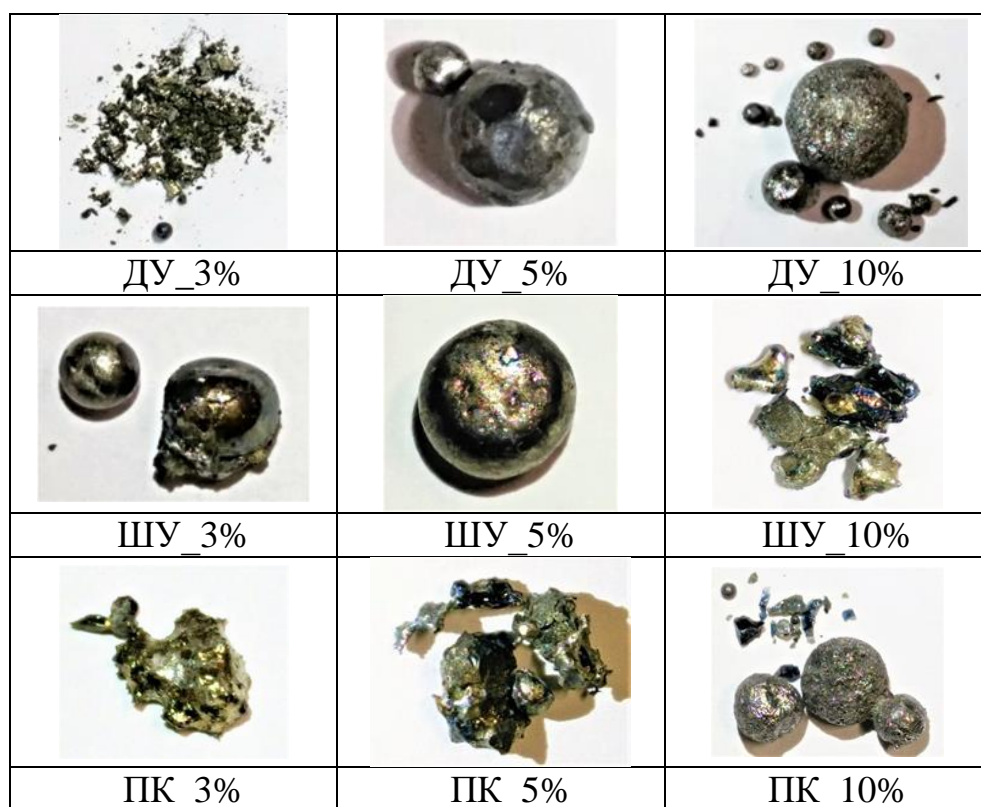


Рисунок 10 – Внешний вид продуктов восстановления

Рисунок 11 отображает зависимость концентрации никеля в металле и зависимость степени извлечения никеля в металл от типа и концентрации восстановителя в исходном брикете.

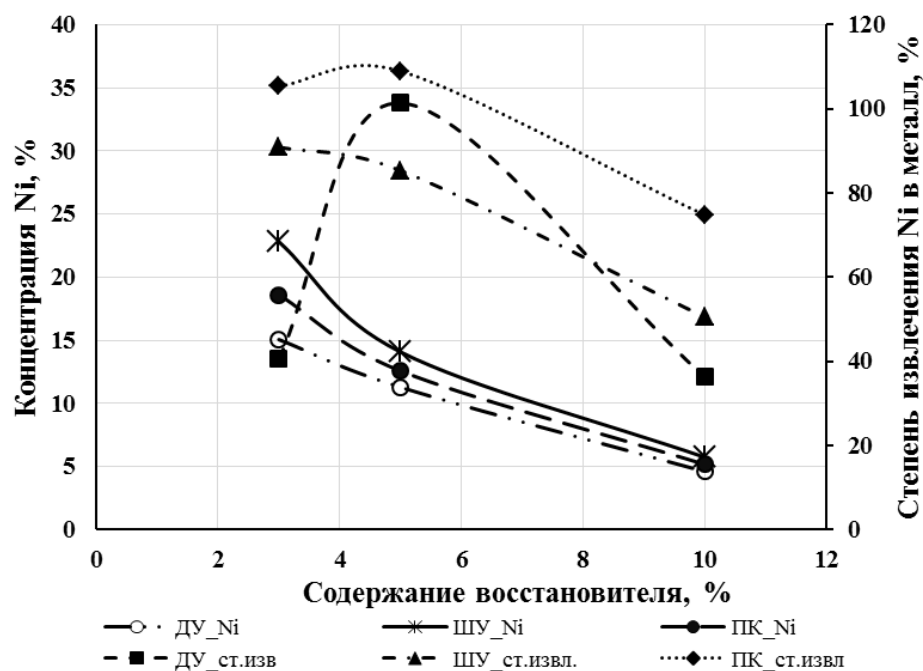


Рисунок 11 – Зависимость содержания никеля в металле и степени извлечения от типа и концентрации восстановителя в исходном образце

Характер восстановления и концентрация ведущего элемента (никеля) во всех брикетах, независимо от типа восстановителя, одинаковый: концентрация в конечном металле при низком содержании восстановителя в брикете (3%) высокая 15 – 23% (см. Рис. 11). С увеличением концентрации восстановителя в исходном брикете содержание никеля падает и находится примерно в одном диапазоне концентраций – для 5% восстановителя 11 – 15% никеля в металле, для 10% восстановителя 4,5 – 6%, это явление соответствует величине сродства к кислороду элементов входящих в состав никелевой руды - сначала восстанавливаются непрочные оксиды никеля и кобальта, затем оксиды железа. Чем больше восстанавливается железа, тем сильнее оно разбавляет никель и кобальт, следовательно, концентрация никеля в металле при этом падает.

Содержание железа в полученном металле подтверждает это наблюдение – с ростом концентрации восстановителя в исходном брикете увеличивается содержание железа в металле: для 3% содержания восстановителя железа содержится порядка 80% в случае полукокса и древесного угля, в случае с шубаркульским углем

концентрация железа понижается до 54%; для 5% содержания восстановителя в исходном брикете во всех случаях концентрация железа на уровне 82 – 85%; для 10% содержания восстановителя железа содержится в полученном металле 90 – 93%.

Таким образом, с точки зрения состава полученного металла тип восстановителя не оказывает сильного влияния на твердожидкофазное карботермическое восстановление окисленной никелевой руды.

Степень извлечения свыше 100% объясняется погрешностью измерений прибора, которая может составлять $\pm 10\%$.

Рассматривая степень извлечения никеля из руды в зависимости от концентрации восстановителя и типа восстановителя в брикете, а также учитывая форму и вид полученного металла (см. Рисунок 10) явно просматривается преимущество полукокса по сравнению с остальными видами восстановителей – степень извлечения никеля при его низких концентрациях в исходных брикетах (при 3% и 5%) близка к 100%, при содержании восстановителя 10% наблюдается понижение степени извлечения до 80%, что Независимо от концентрации полукокса в исходном брикете весь никель из руды восстанавливается и переходит в металл, но при 10% содержании восстановителя увеличиваются потери металла при магнитном отделении металла от шлака.

Схожее поведение процесса восстановления наблюдается в случае с шубаркульским углем, но степень извлечения никеля заметно ниже относительно полукокса. Вероятнее всего, это связано с большим содержанием летучих (39,8%) в составе угля.

В случае с древесным углем наблюдается заметное отклонение от общей тенденции, и, как видно из графика (см. Рисунок 11), степень извлечения сильно изменяется в зависимости от концентрации древесного угля в исходном брикете. Визуальный анализ полученного металла показывает, что металл имеет дисперсный характер, а это вызывает большие потери металла. Совокупность этих факторов при первом рассмотрении указывает на то, что древесный уголь как восстановитель для окисленной никелевой руды не совсем пригоден.

Согласно одному из основных требований для оценки применимости способа переработки никелевой руды, данный способ твердожидкофазного карботермического восстановления применим: капли компактного металла образуются, содержание ведущих элементов в полученном металле и степень извлечения их удовлетворительные.

3.2 Определение кинетических констант процесса

Рисунок 12 демонстрирует первичные данные лабораторного моделирования процесса карботермического восстановления рудоугольных брикетов в непрерывном кислородном реакторе. График отражает составы отходящих газов, полученные с помощью газохроматографического анализа с рудоугольными брикетами разного состава.

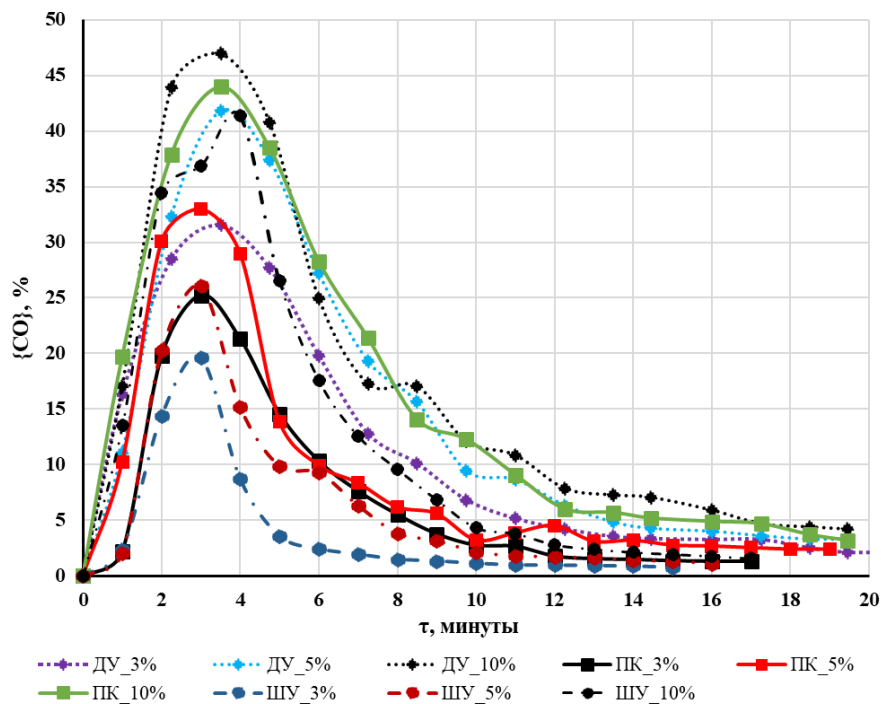


Рисунок 12 – Первичные результаты газохроматографического анализа

Характер восстановления всех образцов одинаковый независимо от восстановителя и концентрации его в исходном брикете. Отличия состоят в высоте и ширине пиков, что определяется содержанием восстановителя в исходном брикете и

типом восстановителя. Самые высокие пики наблюдаются у древесного угля, чуть ниже у полукокса, самые низкие у шубаркульского угля при одинаковых концентрациях, это объясняется содержанием C_{fix} в восстановителях (см. Таблица 2).

Полученные первичные данные газохроматографического анализа были обработаны - была посчитана степень превращения для каждого состава брикета с помощью уравнения (8).

Рисунок 13 представляет расчетные данные степени превращения α_{CO} , полученные интегрированием методом трапеций экспериментальных данных зависимости состава газовой фазы от времени за вычетом фона печи и с учетом поправок полученных в холостых экспериментах с чистыми восстановителями (по содержанию оксида углерода).

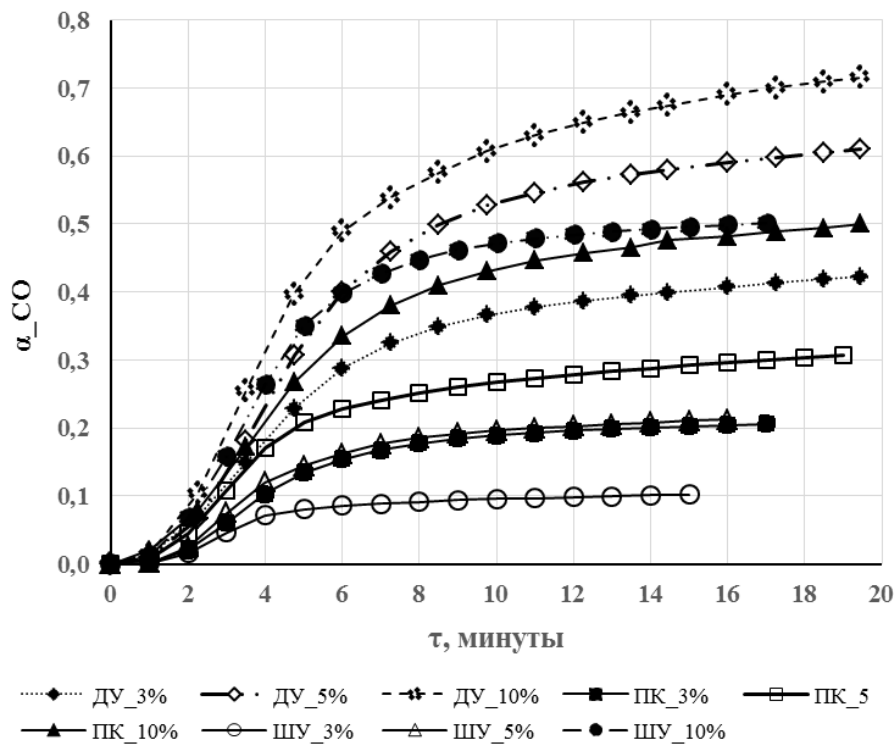


Рисунок 13 – Результаты расчета степени превращения по составу газовой фазы от времени

Рассчитав степень превращения $\alpha(o)$ двумя независимыми способами (используя уравнения (8) и уравнения (9)) и сопоставив их (Рисунок 14), отмечаем практически полное совпадение (точки лежат на контрольной прямой проходящей

через начало координат под углом 45°) в случае полукокса (ПК) и шубаркульского угля (ШУ). Небольшое отклонение от прямой объясняется потерями металлической фазы при отделении продуктов реакции – металла и шлака. В случае древесного угля (ДУ) замечено значительное отклонение от контрольной линии, это связано с сильно дисперсным характером металла, что привело к большим потерям металла. Сопоставление расчетных данных подтвердило правильность методики экспериментов и способа расчета основного параметра – степени превращения $\alpha_{(O)}$.

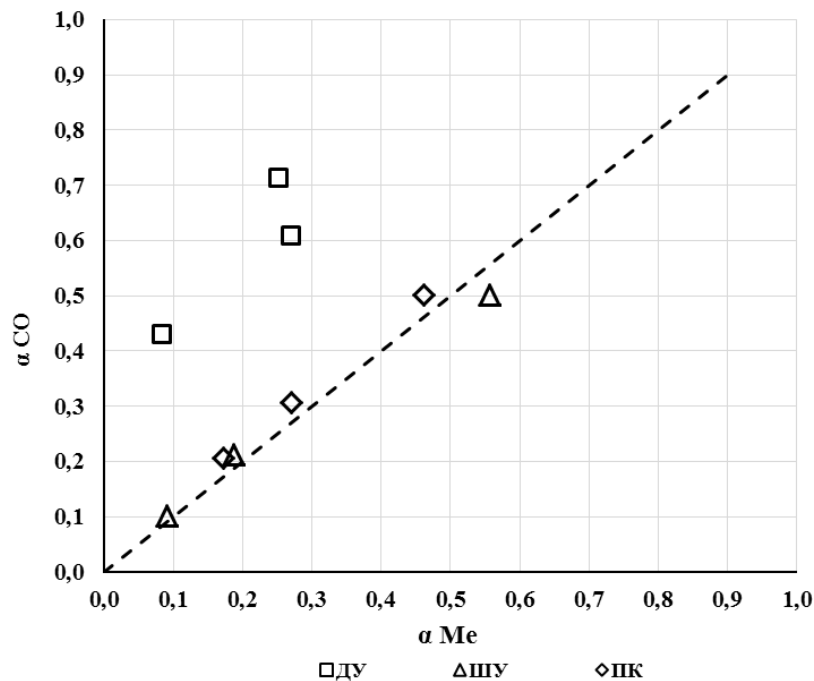


Рисунок 14 – Сопоставление результатов расчета степени превращения по составу газовой фазы α_{CO} и по составу полученного металла α_{Me}

В общем случае процесс восстановления в механической смеси оксидов с углеродом состоит из нескольких простых физических и химических «элементарных» процессов (явлений, стадий) перемещения частиц вещества, изменения его структуры, агрегатного состояния и химического состава [101]. В числе этих явлений (стадий) значение могут иметь химическая реакция, диффузия, возгонка или испарение, плавление и другие стадии, каждая из которых может быть лимитиру-

ющим звеном всего процесса [102]. Для определения лимитирующей стадии процесса карботермического твердожидкофазного восстановления окисленной никелевой руды необходимо определить кинетические константы процесса. Как указывалось ранее, для определения кинетических констант был выбран прямой дифференциальный метод, использование которого позволило определить примерный порядок реакции восстановления и кажущуюся энергию активацию процесса ($E_{\text{акт}}$).

Используя уравнение (13) экспериментальные данные были преобразованы в логарифмическую форму, это позволило определить коэффициенты уравнения необходимые для расчета энергии активации, что демонстрирует Рисунок 15.

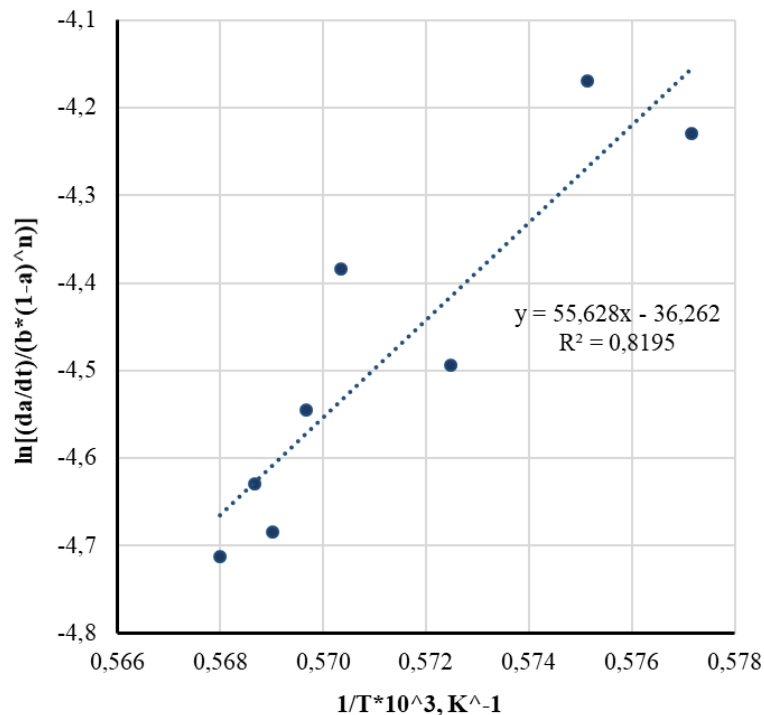


Рисунок 15 – Расчет кажущейся энергии активации в случае с древесным углем

При расчете кажущейся энергии активации использовали ранее найденные коэффициенты уравнения. Значение $E_{\text{акт}}$ определяли для каждого значения порядка реакции n в диапазоне от 0 до 3 для всех трех концентраций древесного угля в исходном брикете, что демонстрирует Рисунок 16.

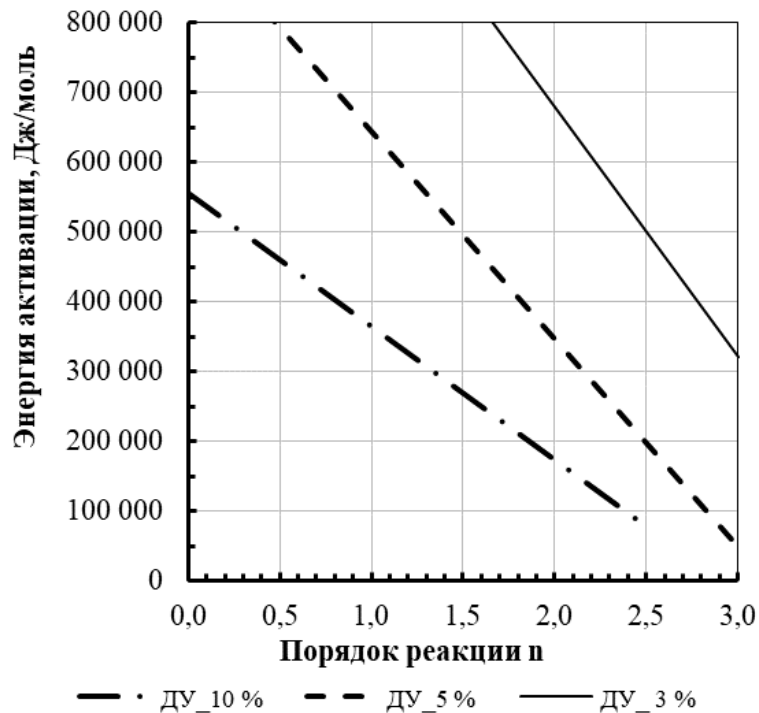


Рисунок 16 – Энергия активации процесса восстановления для случая рудоугольных брикетов с древесным углём

В случае с древесным углем наблюдается резкое отличие в значениях энергии активации $E_{акт}$ при содержании древесного угля 3% в исходном брикете от 5% и 10% содержания. В случае содержания угля на уровне 3% во всем диапазоне значений порядка реакции от 0 до 3 энергия активации сильно превышает значение 500 кДж/моль. В случае содержания 5% и 10% в исходном брикете в диапазоне значений порядка реакции n от 0 до 1, свойственным лимитирующим процессам в виде процессов внутреннего или внешнего массопереноса, отвечают во всех случаях слишком большие энергии активации; в диапазоне значений n 1,5 – 2 энергия активации изменяется в пределах от 150 до 500 кДж/моль. В случае древесного угля величины слишком сильно разнятся, вероятно, что одновременно протекает много разнородных процессов, данный случай требует более глубокого исследования протекающих процессов.

Полученные экспериментальные данные в случае с полукоксом обрабатывали также как и экспериментальные данные с древесным углем.

Рисунок 17 отражает метод расчета кажущейся энергии активации по коэффициентам уравнения, рассчитанным с помощью графика построенного в координатах логарифмической зависимости степени превращения от обратной температуры процесса.

Расчет кажущейся энергии активации производился по тому же принципу что и раннее для древесного угля.

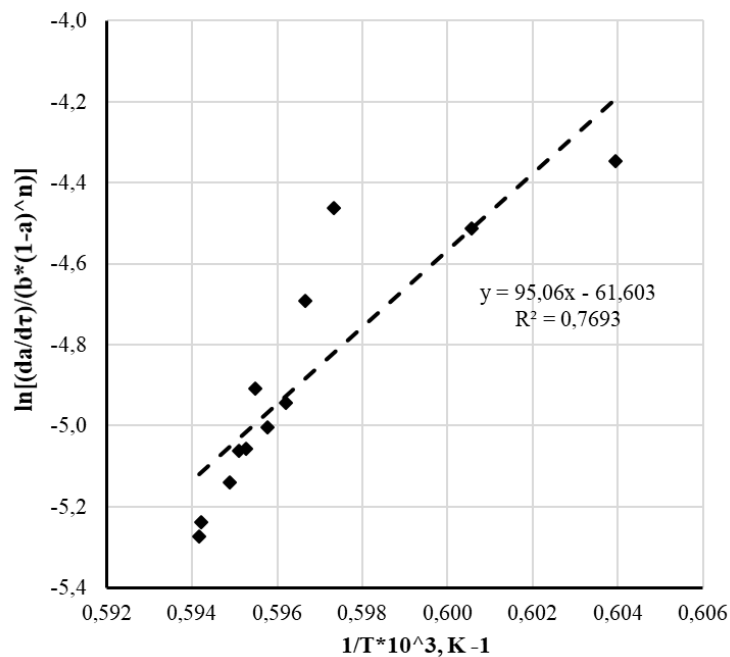


Рисунок 17 – Расчет кажущейся энергии активации в случае с полукоксом

Рисунок 18 демонстрирует зависимость энергии активации $E_{акт}$ от значения порядка реакции в случае полукокса. Для всех трех вариантов концентрации полукокса в исходном брикете для порядка реакции n в диапазоне от 0 до 1 кажущаяся энергия активации находится на уровне значений 380 - 630 кДж/моль. В наиболее вероятном диапазоне порядка реакции n 1,5 - 2 энергия активации находится на уровне 300 – 500 кДж/моль, что указывает на химическую реакцию как лимитирующее звено процесса.

Для расчета кажущейся энергии активации процесса карботермического восстановления рудугольных брикетов с шубаркульским углем определили коэффициенты дифференциального уравнения по графику построенному в логарифмических координатах, что отражает Рисунок 19.

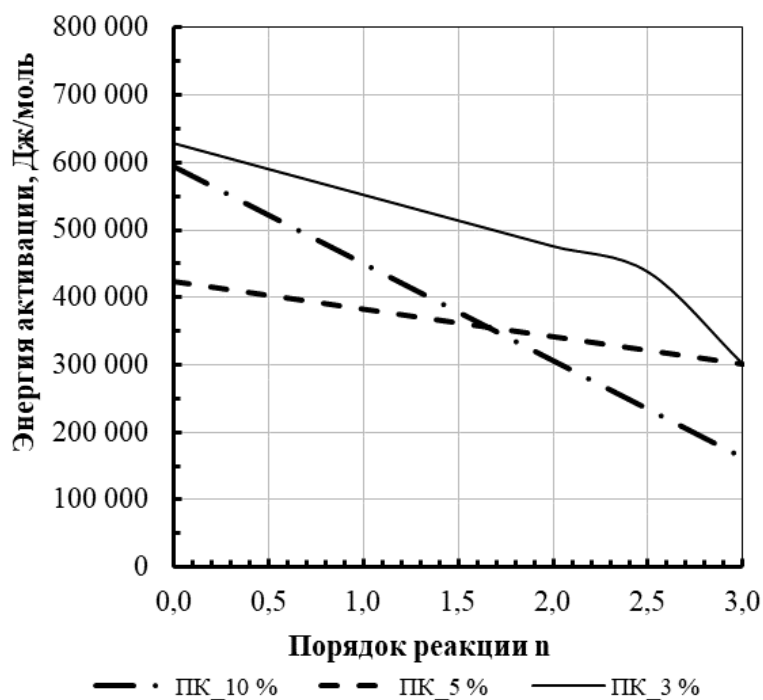


Рисунок 18 – Энергия активации процесса восстановления для случая рудугольных брикетов с полукоксом

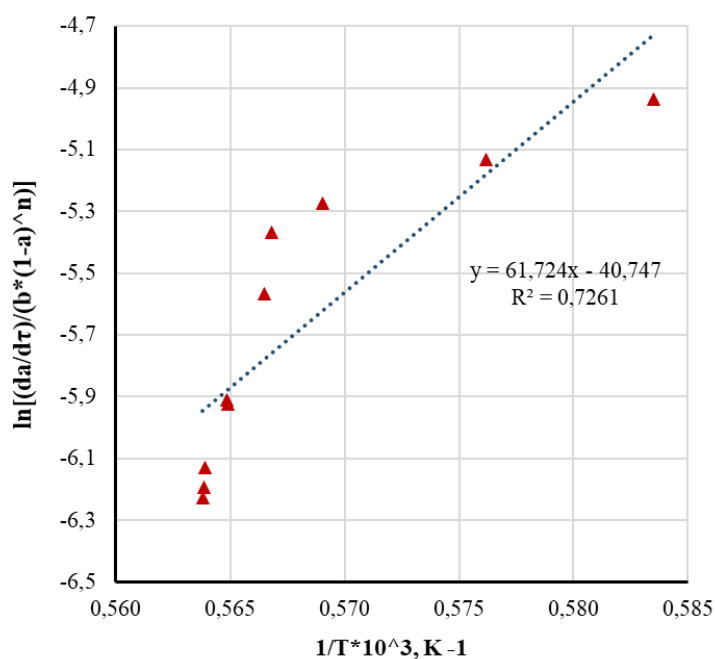


Рисунок 19 - Расчет кажущейся энергии активации для случая с шубаркульским углем

С помощью рассчитанных коэффициентов дифференциального уравнения в логарифмической форме перешли к расчёту кажущейся энергии активации в случае с шубаркульским углем.

На Рисунок 20 отображены результаты расчетов кажущейся энергии активации $E_{\text{акт}}$. Здесь наблюдается резкое отличие в значениях энергии активации в наиболее вероятном диапазоне порядка реакции n 1,5 - 2 для 3% в исходном брикете – энергия активации находится на уровне 700 кДж/моль, в случае с 5% и 10% угля в исходных брикетах энергия активации находится в диапазоне 170 - 200 кДж/моль. Такое различие в значениях энергии активации, скорее всего, связано с большим содержанием летучих в шубаркульском угле.

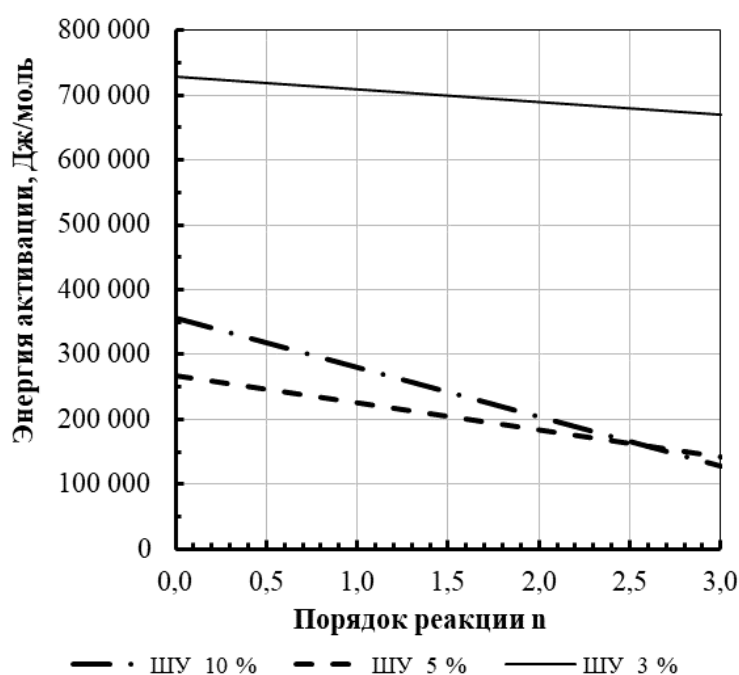


Рисунок 20 – Энергия активации процесса восстановления для случая рудоугольных брикетов с шубаркульским углем

Как видно из графиков, кажущаяся энергия активации во всех случаях исходных образцов, независимо от типа восстановителя и его концентрации в исходном брикете, в диапазоне значений порядка реакции n от 0 до 1, свойственным лимитирующим процессам в виде процессов внутреннего или внешнего массопереноса, отвечают слишком большие значения энергии активации $E_{\text{акт}}$ от 300 - 400 кДж/моль и более, не свойственные процессам массопереноса (50 - 150 кДж/моль). Значения порядка реакции n 1,5 – 2 отвечают энергии активации в пределах 200 – 600 кДж/моль, что соответствует общепринятым данным, указывающим на лимитирование процесса химической реакцией.

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

Базовыми экспериментами с разными видами и концентрациями восстановителя в брикете были установлены следующие промежуточные выводы:

- тип восстановителя – полукокс, в дальнейшем полукокс – один из конечных продуктов промышленного процесса;
- фракция компонентов – менее 1 мм, лимитирующая стадия близка к химической реакции;
- процесс твердожидкофазного карботермического восстановления для бедной окисленной никелевой руды Буруктаьского месторождения применим.

Для определения оптимальных условий процесса карботермического восстановления окисленной никелевой руды, обеспечивающих максимальное извлечение никеля из руды – температура процесса, необходимое время выдержки брикетов в горячей зоне печи, оптимальная концентрация восстановителя в исходном брикете - были проведены дополнительные исследования.

3.3 Определение оптимальных температуры и продолжительности процесса

Определение граничных условий карботермического восстановления окисленной никелевой руды Буруктаьского месторождения начали с подбора оптимальной температуры процесса, благоприятствующей быстрому и полному восстановлению никеля из руды.

Методика исследования была такой же как и в случае предыдущей серии экспериментов, варьировались температура процесса – было выбрано четыре разные температуры: 1400 °C, 1450 °C, 1500 °C, 1550 °C, и состав брикетов – 2 типа

брикетов с содержанием полукокса 5% (ПК_5%) и 10% (ПК_10%). В качестве восстановителя был использован только полукокс, выбранный как лучший восстановитель по результатам предыдущих исследований - зафиксирована самая большая степень восстановления никеля из руды – порядка 98% при высоком содержании его в металле и как второй конечный продукт промышленного процесса в условиях непрерывного кислородного реактора.

Поведение брикетов в ходе твердожидкофазного карботермического восстановления было схоже с подобными брикетами первой серии исследований, продукты экспериментов отражает Рисунок 21. Как видно из фотографий, при содержании полукокса 5% в исходном брикете и температурах 1400 °C и 1450 °C процесс идет только в твердофазном режиме, как оказалось, этой температуры при таком содержании восстановителя в исходном брикете недостаточно для перехода процесса в твердожидкофазный режим, при этом металлизация проходит полностью. Крупные и мелкие капли металла не образуются, что делает невозможным отделение металлической фазы простыми и доступными магнитными методами широко распространенными в производстве. В случае более высоких температур – 1500 °C и 1550 °C образуются крупные гранулы металла, которые легко отделяются от шлака, концентрация никеля отмечается на уровне 12,5% при $T = 1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ и 16,7 % при $T = 1550\text{ }^{\circ}\text{C}$, при таких температурах процесс протекает быстро (до 15 минут) и полностью.

При концентрации полукокса на уровне 10% в исходном брикете наблюдается формирование металла при всех температурах, но при $T = 1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ и 1450 °C визуально замечено резкое замедление процесса, по причине чего время эксперимента было увеличено до 20 минут. Также наблюдается отсутствие большого королька металла, что объясняется избытком восстановителя, который плавал на поверхности расплава в ходе эксперимента во всем диапазоне температур и оказал разобщающее действие на расплав металла. Содержание ведущего элемента никеля в металле во всех образцах наблюдается на уровне 4 – 5,2%, параллельно идет восстановление железа из руды, за счет этого происходит

разбавление получаемого металла по никелю, следовательно, концентрация никеля в конечном металле падает.

Визуальный анализ экспериментов при разной температуре процесса показал что предпочтительнее вести процесс восстановления при высоких температурах 1500 – 1550 °C.

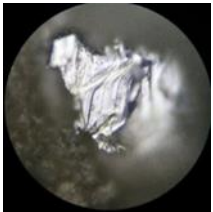





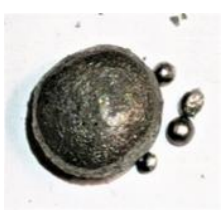

	T = 1400 °C	T = 1450 °C	T = 1500 °C	T = 1550 °C
ПК_5%				
ПК_10%				

Рисунок 21 – Внешний вид полученного металла при разной температуре

Данная серия экспериментов была обработана по той же методике как базовая серия экспериментов – были проанализированы газовые хроматограммы, посчитана степень превращения $\alpha_{(O)}$ двумя независимыми методами. Сопоставление результатов демонстрирует Рисунок 22, по которому видно что наилучшее совпадение степени превращения и лучшее протекание процесса наблюдается при T = 1500 °C для 5% содержания полукокса в брикете и при T = 1500 °C и T = 1550 °C для 10% полукокса в исходном образце, точки практически лежат на прямой проходящей через начало координат под углом 45°.

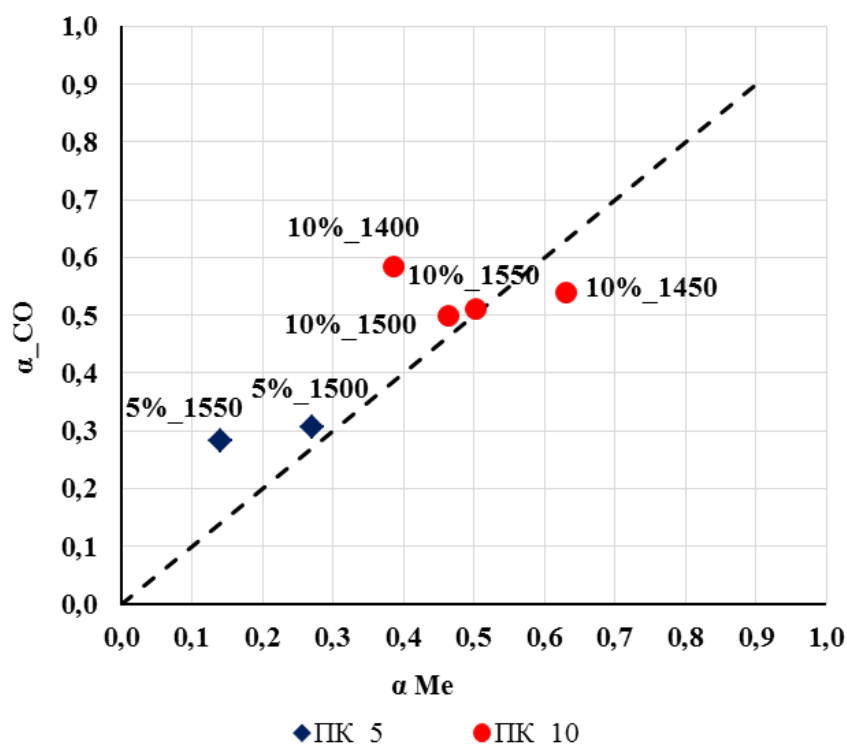


Рисунок 22 – Сопоставление степени превращения при разных температурах

Для определения оптимальных параметров процесса - время и температура, обеспечивающие полное восстановление никеля и максимальное его извлечение из окисленной никелевой руды, проанализировали изменение степени превращения α_{CO} в ходе экспериментов с разной температурой и при разном времени с шагом в 2 минуты, результаты отображает Рисунок 23 и Рисунок 24.

Проанализировав зависимость степени превращения α_{CO} от температуры и времени в случае содержания полукокса 5% в исходном брикете (см. Рисунок 23), отмечено, что при более низких температурах, таких как 1400 °C и 1450 °C α_{CO} выше, но металл не образовался, при более высоких температурах 1500 °C и 1550 °C α_{CO} ниже, но образовалась компактная капля металла. Степень извлечения никеля из руды в металл порядка 80% при 1550 °C и более 98% при 1500 °C (то есть, наблюдается полное извлечение из руды в металл). Основываясь на наблюдениях сделанных ранее, сделали вывод, что при содержании полукокса 5% в исходном брикете наиболее предпочтительна температура процесса 1500 °C – восстановление

идет быстро с образованием компактного королька металла и с максимальной степенью извлечения никеля из руды более 98%, следовательно, нецелесообразно перегревать агрегат до 1550 °С.

Проанализировав зависимость изменения α_{CO} от температуры во времени, было выявлено что процесс восстановления завершается на 10 минуте. Рисунок 23 показывает, что α_{CO} слабо изменяется после десятой минуты эксперимента, что также соответствует визуальному наблюдению с помощью тепловизора – металл сформировывался на 10 минуте. После 10 минут выдержки образца в печи наблюдается более глубокое восстановление железа из руды, концентрация железа в продукте повышается, за счет чего происходит разбавление расплава и концентрация никеля падает.

Таким образом, для 5% содержания полукокса в исходном брикете оптимальное время выдержки 10 – 12 минут при необходимой и достаточной температуре печного пространства 1500 °С, эти условия обеспечивают полное извлечение никеля из окисленной никелевой руды Буруктальского месторождения.

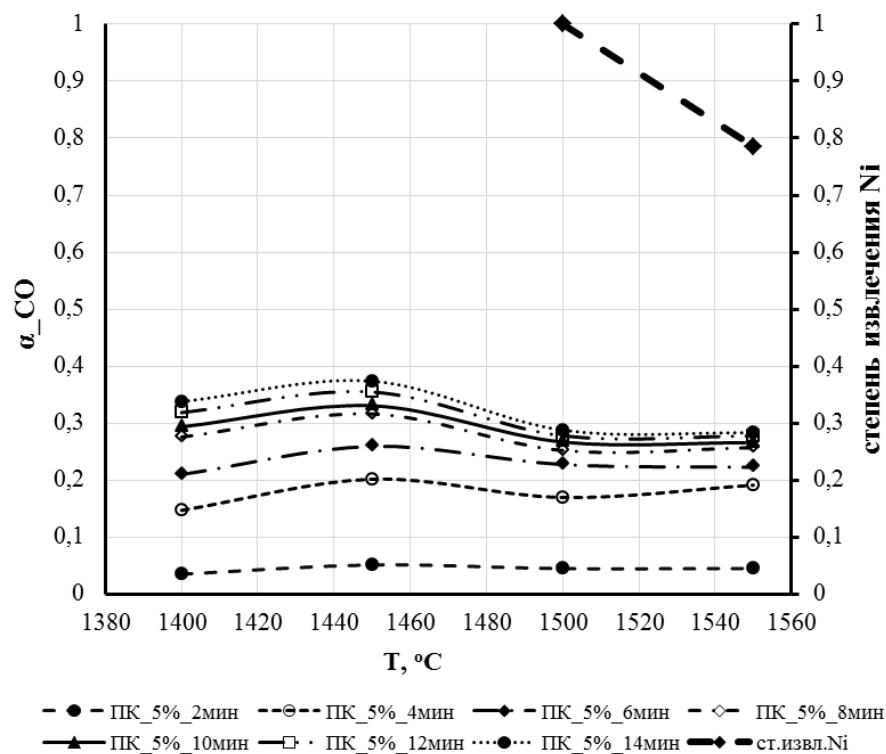


Рисунок 23 – Зависимость степени превращения от температуры и времени в случае содержания полукокса 5% в исходном брикете

Анализ зависимости степени превращения α_{CO} от температуры и времени при содержании полукокса 10% в исходном брикете, показал что при всех четырех температурах изменение значения степени превращения замедляется после 8 минуты эксперимента и увеличивается незначительно с каждой последующей минутой (см. Рисунок 24). Это увеличение происходит за счет дополнительного восстановления железа из руды, следовательно, при содержании полукокса в исходном брикете 10% время выдержки образца в печи составляет 8 – 12 минут. Анализ степени извлечения ведущего элемента (никеля) из руды в металл показывает лучшее извлечение при $T = 1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ и составляет порядка 75%, что существенно меньше чем при 5% полукокса в брикете.

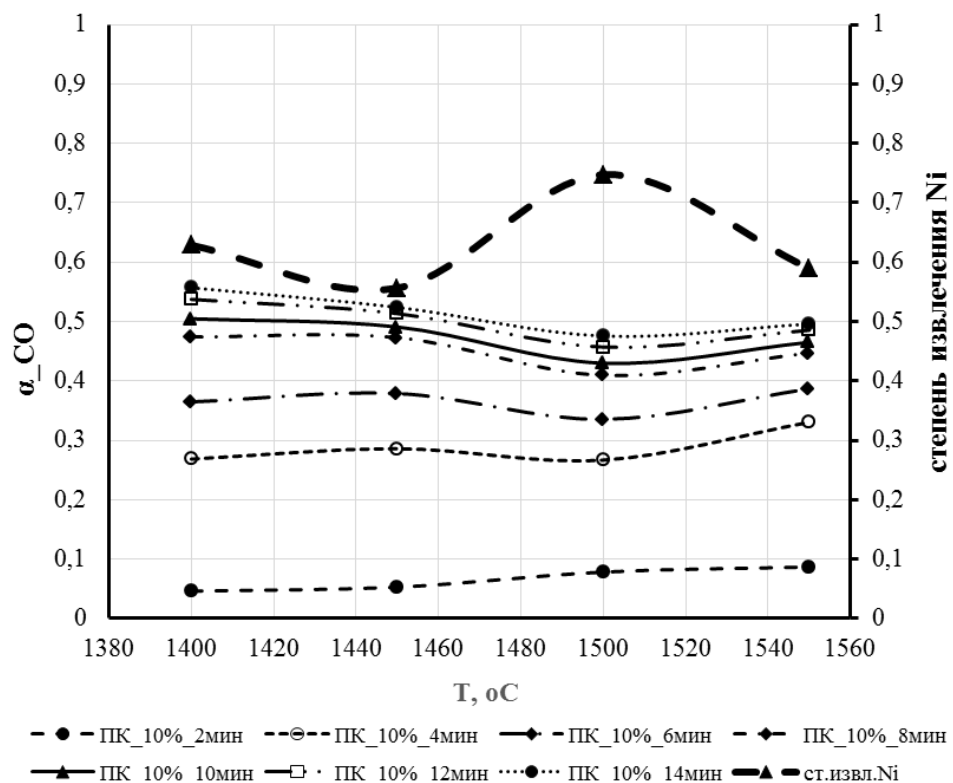


Рисунок 24 - Зависимость степени превращения от температуры и времени в случае содержания полукокса 10% в исходном брикете

Из проведённого анализа поведения рудоугольных брикетов с разным содержанием полукокса при разной температуре и сопоставив степень извлечения ни-

келя из руды, концентрацию его в полученном металле, степень превращения и необходимое время для полного восстановления и формирования компактной капли металла, следует, что наилучшим вариантом для промышленных условий является брикет содержащий 5% полукокса при температуре процесса 1500 °С и времени выдержки 10 – 12 минут. Эти условия обеспечивают наиболее полное восстановление никеля из руды и позволяют достичь высокую производительность технологии.

3.4 Определение оптимальной концентрации восстановителя

С целью уточнения необходимой и достаточной концентрации полукокса в исходном брикете для обеспечения быстрого и полного восстановления никеля из окисленной никелевой руды, были проведены лабораторные исследования с брикетами, содержащими восстановитель в широких концентрационных пределах от 3% до 14%.

Рисунок 25 демонстрирует результаты исследований - зависимость концентрации никеля в полученном металле от содержания полукокса. Замечено, что чем больше полукокса в исследуемом образце, тем меньше концентрация никеля, это явление объясняется более полным восстановлением железа из окисленной руды за счет избыточного содержания восстановителя в брикете.

Установлено, что при концентрациях свыше 6% полукокса в исходном брикете присутствует избыток восстановителя в системе – на поверхности расплава металла плавал непрореагировавший восстановитель, который осложнил процесс образования крупной капли металла. В случае содержания восстановителя в исходных брикетах на уровне 6 – 14% концентрация никеля в металле заметно падает с 10% до 2,5%, за счет более полного восстановления железа из руды как было неоднократно замечено ранее.

В случае содержания полукокса в исходном брикете 4% и менее наблюдается его недостаток, это проявляется в мелкодисперсном характере полученного металла (преимущественно твердофазное восстановление), что для промышленных условий не подходит, так как, осложняет процесс отделения металла от шлака.

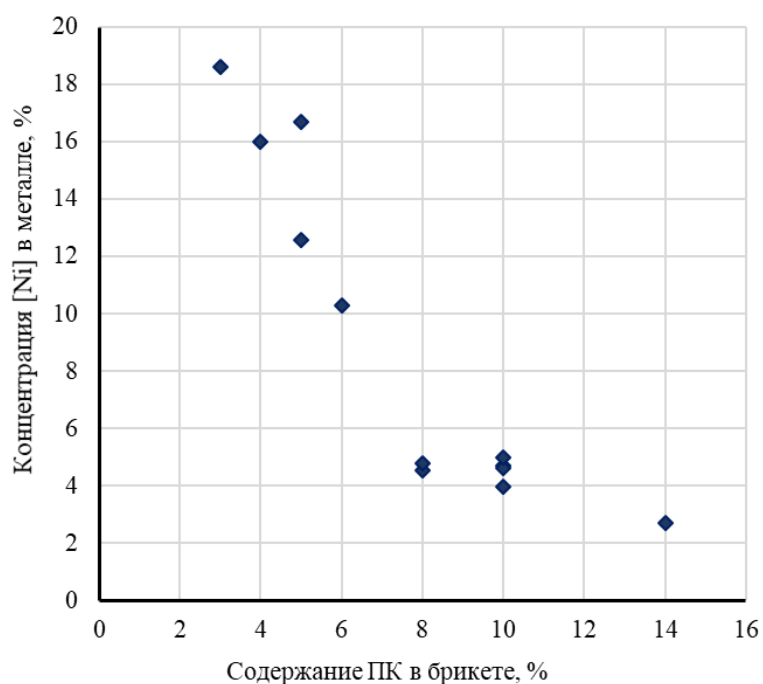


Рисунок 25 – Зависимость концентрации никеля в металле от содержания полукокса в брикете

Таким образом, исследования процесса карботермического твердожидкофазного восстановления никеля из бедной окисленной никелевой руды позволили установить следующие технологические условия:

- оптимальная температура процесса – не менее 1500°C , это обеспечивает время восстановления менее 12 минут.

- оптимальная концентрация полукокса в брикете – 5%, что приводит к получению степени извлечения никеля более 98% с одновременной концентрацией никеля в металле более 12%.

4 ПЕРЕРАБОТКА ТЕХНОГЕННЫХ НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ

В рамках данной работы параллельно проводились исследования на определение применимости процесса твердожидкофазного карботермического восстановления в условиях непрерывного кислородного реактора (НКР) для переработки техногенных отходов содержащих никель, в частности - никелевые гальваношламы, большие запасы которых оказывают негативное влияние на окружающую природную среду загрязняя ее [103].

Проблемы техногенного загрязнения окружающей природной среды с каждым годом все более обостряются и начинают приобретать глобальный масштаб. Главной задачей, по-прежнему, остается внедрение малоотходных экологически безопасных технологий, а также разработка процессов утилизации промышленных отходов, снижающих антропогенную нагрузку на биосферу и обеспечивающих рациональное использование природных ресурсов. Также запасы богатых руд заканчиваются, поэтому необходимо вовлекать в производство отходы ферросплавного производства, гальванические отходы, тем самым решая одновременно обе проблемы [104].

Гальваношламы представляют из себя осадки гальванической промышленности, содержащие тяжелые цветные металлы и получаемые на очистных сооружениях предприятий гальванотехники, являются промышленными отходами 2 и 3 классов опасности и основными источниками поступления тяжелых металлов в окружающую среду, в связи с отсутствием в большинстве регионов полигонов для захоронения соответствующих стандарту СНИП 2.01.28-85. Гальваношламы представляют собой суспензию или пасту гидроксидов различных тяжелых металлов (никеля, хрома, цинка, меди, железа и др.), которые оказывают вредное воздействие на организм человека и окружающую среду и являются мощными стимуляторами и возбудителями раковых и сердечно-сосудистых заболеваний, имеют тенденцию к накапливанию в пищевых цепочках, что усиливает их опасность для человека, поскольку загрязнение происходит по всей биосфере [105, 106].

Проблема утилизации гальваношламов является межотраслевой, поскольку гальванические цехи и участки имеются на большинстве крупных предприятий, но наиболее она выражена в машиностроении, где широко используется набор гальванических операций (электрохимическое травление, хромирование, никелирование, цинкование, меднение и др.) [107, 108]. Данный вид отходов является крупнотоннажным. [109, 110].

Решение проблемы утилизации осадков гальванического производства связано с социальным и технико-экономическим эффектами (отсутствие необходимости затрат на строительство полигонов – могильников, опасных в экологическом отношении; экономия природных ресурсов за счет возврата стратегически важных металлов в производство ферросплавов) [111, 112].

На данный момент разработаны технологии переработки гальванических шламов, но в силу их сложного и многокомпонентного состава, способы переработки являются сложными и многостадийными технологиями [113].

Переработка гальваношламов в непрерывном кислородном реакторе в случае применимости процесса твердо-жидкофазного карботермического восстановления для этого материала позволит уйти от сложных многостадийных способов переработки такого вида сырья и решит экологические проблемы.

4.1 Методика эксперимента

Для лабораторного исследования использовали шихтовые материалы производства предприятий гальванотехники г. Владимир и Владимирской области, химический состав отражен в Таблица 6.

В качестве восстановителя использовали уже испытанный и опробованный для твердо-жидкофазного карботермического восстановления полукокс Ленинск-кузнецкого завода полукоксования (см. Таблица 3).

Так как, экспериментальным материалом были многокомпонентные отходы гальванического производства с высоким содержанием никеля, меди, железа и неопределенным компонентным составом (предположительно металлы находятся в

виде оснований), состав брикетов определялся эмпирическим способом (содержание восстановителя и флюса подбирали в ходе всего исследования).

Таблица 6 – Химический состав никелевых гальваношламов

Соединение	(RO)_шлам	(R)_шлам
NiO	45,2	35,51
FeO	20,6	16,0
MnO (Mn)	0,42	0,27
Cr ₂ O ₃ (Cr)	0,125	0,09
SiO ₂	1,65	0,77
CaO	2,625	1,9
TiO ₂ (Ti)	0,3	0,18
CuO (Cu)	0,79	0,63
ZnO (Zn)	1,51	1,21
P ₂ O ₅ (P)	0,52	0,225
SO ₃ (S)	0,37	0,18

Экспериментальные образцы готовили по той же методике - измельченные порошки (фракция 0,63 мм) гальваношламов (предварительно прокаливали при 900⁰С для удаления гидратной воды), полукокс в качестве восстановителя и флюса с добавкой связующего смешивали во вращающемся смесителе в течение 3 - 5 минут, после чего методом ударно-вибрационного прессования в стальной пресс-форме делали брикеты.

Содержание полукокса варьировали в широких концентрационных пределах – для определения оптимальной концентрации в исходном брикете.

В качестве связующего для холодного брикетирования никелевых гальваношламов использовали цемент, жидкое стекло и 40% раствор сахара в воде, имитирующий мелассу. Количество связующего в случае жидкого стекла составляло 5 - 6% (сверх 100% массы брикета), в случае цемента – 6% (выполняет одновременно роль флюса и связующего), а в случае «мелассы» - 2% (также сверх 100% массы брикета). Добавляли также воду в количестве 5 - 10% от массы смеси для равномерного распределения связующего по смеси и получения пластичной массы для последующего прессования. Состав брикетов отражает Таблица 7.

Размеры получаемых брикетов: диаметр - 24 мм, высота – 25 мм, масса 25 - 27г, что соответствует размеру брикета промышленного образца. Готовые брикеты для ускоренного набора прочности сушили в сушильном шкафу при 110 °С в течение 60 – 120 минут.

Таблица 7 – Состав шламоугольных брикетов с полукоксом

№ опыта	НГШ, %	ПК, %	Цемент, %	SiO ₂ , %	CaCO ₃ , %	Na ₂ SiO ₄ , %	Melassa, сверх 100%
Н-0	82	16	0	0	0	0	2
Н-1	78	14	0	0	6	0	2
Н-2	79	15	6	0	0	0	0
Н-3	79	15	0	0	0	6	0
Н-4	90	10	0	0	0	0	2
Н-5	88	10	0	0	2	0	2
Н-6	86	10	0	0	4	0	2
Н-7	84	14	0	0	2	0	2
Н-8	82	14	0	0	4	0	2
Н-9	94	6	0	0	0	0	2
Н-10	92	8	0	0	0	0	2
Н-11	92	6	0	2	0	0	2
Н-12	90	8	0	2	0	0	2
Н-14	94	4	0	2	0	0	2
Н-15	96	2	0	2	0	0	2

4.2 Выбор оптимальных условий для твердо-жидкофазного карботермического восстановления гальваношламов

Экспериментальная работа по исследованию этого материала с целью максимального восстановления никеля и железа началась с определения пригодности технологии твердожидкофазного карботермического восстановления для переработки никелевых гальваношламов. Далее определяли физико-химические свойства никелевых гальваношламов, после чего перешли к определению оптимального содержания восстановителя в системе.

Применимость процесса твёрдо-жидкофазного восстановления для никелевых гальваношламов оценивается по таким же факторам: форме получаемой металлической фазы, её химическому составу, количеству шлака, степени извлечения ведущих элементов из шлака, температуре процесса.

Эксперименты с гальваношламами проводились на той же установке и по той же методике при температуре в рабочем пространстве 1500 - 1550 °С (см. Рис. 6). Отличия в методике экспериментов заключались в отсутствии газового хроматографа; отсутствие высокого алундового тигля, выполнявшего роль защиты атмосферы; на дно рабочего тигля была уложена углеродистая насадка, которая была использована для полного моделирования процесса восстановления в непрерывном кислородном реакторе.

Образцы выдерживали в печи 20 минут. После чего печь разгерметизировали, тигель с продуктами плавки извлекали и закаливали 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.

Остывшие продукты плавки (капли металла) анализировали на оптическом эмиссионном анализаторе (фирмы «OBLF», Швейцария), точное содержание серы и углерода было определено методом инфракрасной абсорбции на газоанализаторе LECO CS-600 (окислительное плавление в керамическом тигле в индукционной печи с плавнем, детектирование углерода и серы по количеству выделившихся газообразных CO_2 и SO_3), шлаковую фазу анализировали на рентгено-флюоресцентном анализаторе «Магний-1» (РФ).

Для всех составов брикетов характер восстановления одинаковый: сброшенный в тигель брикет быстро прогревался и начиналось восстановление металлов из соединений, проявляющееся в появлении трещин на брикете вследствие убыли массы с газообразными продуктами реакций. Летучие вещества выделялись практически в течение всего эксперимента в большом количестве, что сильно осложняло визуальный анализ процесса восстановления. Брикет сжимался и растрескивался, в результате были получены сформировавшиеся капли металла на дне тигля.

Анализируя процесс восстановления в зависимости от состава исходных брикетов, были отмечены следующие закономерности:

- в брикетах с содержанием известняка (CaCO_3) не происходит полного восстановления: брикет практически сохраняет свою первозданную форму, на теле брикета распределены капельки металла, замечено, что данный вид флюса сильно осложняет процесс восстановления;

- брикет содержащий 6% цемента до конца не проплавился, но сформировалась капля металла с приваренным к поверхности металла шлаком;

- в случае бесфлюсового состава брикета были сформированы крупные капли металла и шлака (брикеты данного состава выдерживали в течение 15 и 20 минут в горячей зоне печи); 15 минут оказалось недостаточно, капли металла и шлака не успевают сформироваться в отдельные фазы, зафиксирован недостаток флюса;

- в случае брикетов в которых содержался оксид кремния (SiO_2) в количестве 2% было отмечено формирование жидкоподвижного шлака.

Полученные продукты исследований отражает Рисунок 26:

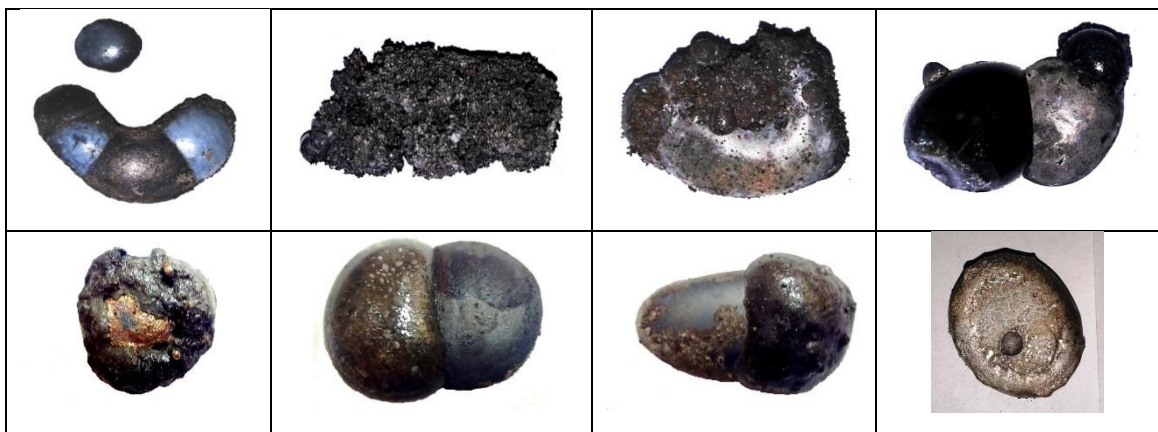


Рисунок 26 – Продукты восстановления брикетов из никелевых гальваношламов

В ходе исследований определили оптимальную концентрацию полукокса в исходном брикете, которое составило 6 – 8%. При концентрации 2 - 4% восстановителя в исходном брикете наблюдается его нехватка и металлическая система довосстанавливается за счет углерода углеродистой насадки. В случае концентрации

более 6% полукокса в исходном образце процесс восстановления проходит полностью. В случае 10% и выше содержания полукокса в брикете наблюдается избыток восстановителя, это отражается на конечном содержании углерода в получаемом металле и делает металл мелкодисперсным. Результаты анализа отображает Рисунок 27.

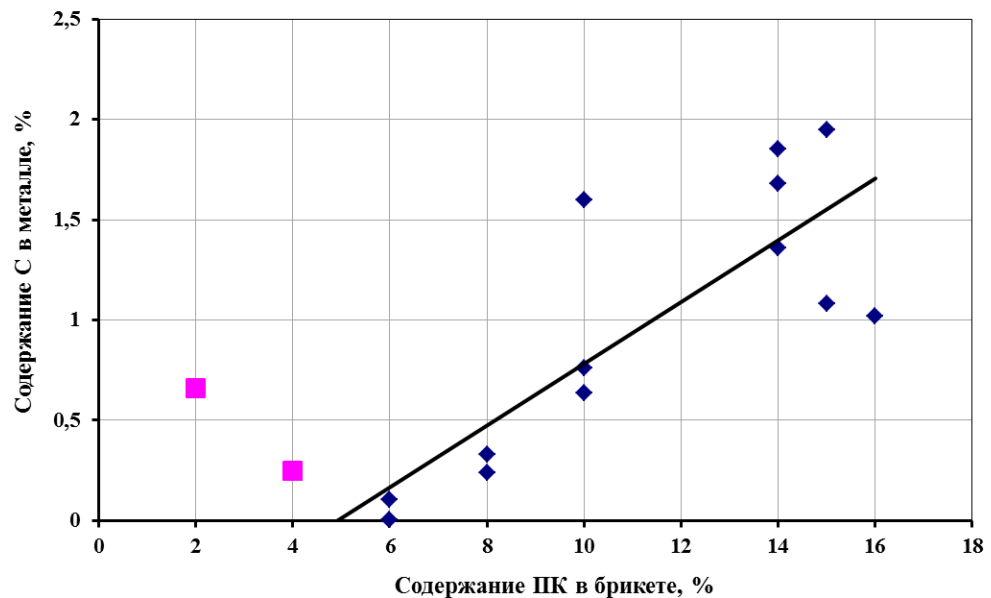


Рисунок 27 – График зависимости концентрации углерода в металле от исходной концентрации восстановителя в брикете

Анализ полученного металла показал стабильно высокое содержание никеля в конечном продукте на уровне $62 \pm 2\%$ (Рисунок 28). Это свидетельствует о правильном подборе условий проведения процесса карботермического твердожидкофазного восстановления никелевых гальваношламов.

Характер восстановления никеля из гальванических отходов подобен характеру восстановления никеля из окисленной никелевой руды – восстановление идет прямым и косвенным способами.

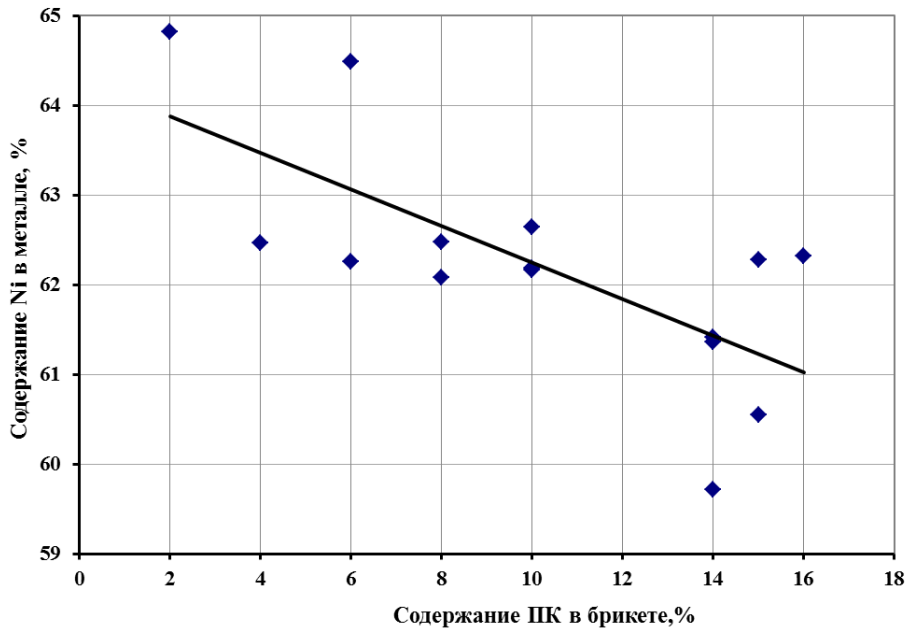


Рисунок 28 - Зависимость содержания [Ni] в металле от исходного содержания полукокса

Анализ степени извлечения никеля в металл в зависимости от концентрации восстановителя в исходном брикете показал ту же закономерность - степень извлечения падает с ростом концентрации полукокса в исходном брикете, это объясняется разобшающим эффектом избытка восстановителя, следовательно, слияние капель металла в единую каплю не происходит, что влечет за собой потерю ведущих элементов в виде корольков металла в шлак.

Согласно графику зависимости степени извлечения никеля от концентрации восстановителя (Рисунок 29), наибольшая степень извлечения никеля наблюдается при содержании полукокса в исходном брикете 2 – 8%, свыше 10% восстановителя в исходном брикете степень извлечения никеля в металл падает.

Степень извлечения свыше 100% объясняется погрешностью измерений прибора, которая может составлять $\pm 10\%$.

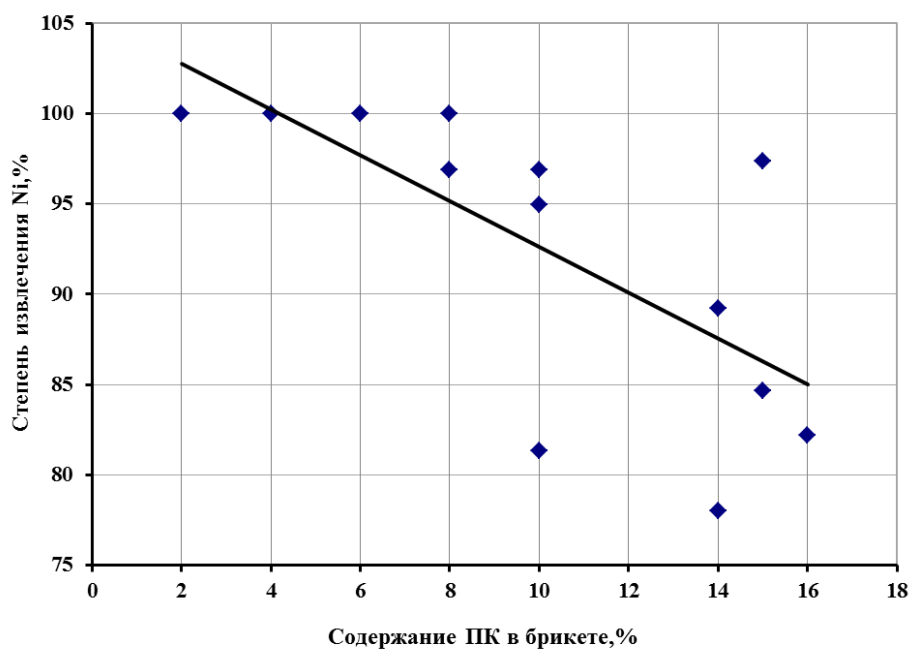


Рисунок 29 – Зависимость степени извлечения никеля от содержания полукокса в исходном брикете

Анализ металла показал, что железо при карботермическом восстановлении никелевых гальваношламов практически полностью восстанавливается во всем диапазоне концентраций полукокса, это отражает Рисунок 30 и Рисунок 31. Наибольшая концентрация железа в металле 31 – 33% зафиксирована при содержании восстановителя 4 - 8% в исходном брикете.

Анализ степени извлечения железа демонстрирует аналогичные результаты с никелем – полное восстановление железа из гальваношламов наблюдается при концентрации восстановителя в исходном брикете 2 – 8%, с увеличением содержания полукокса в брикете степень извлечения железа в металл падает, что является следствием неизрасходованного C_{fix} восстановителя, который мешает слиянию королек металла в единую каплю.

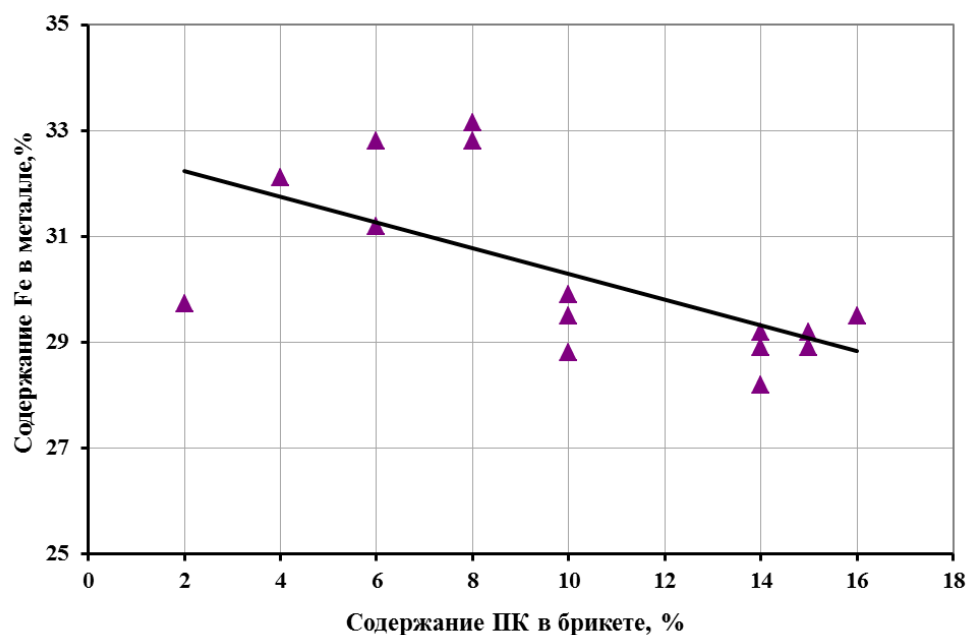


Рисунок 30 - Зависимость содержания железа в металле от количества восстановителя

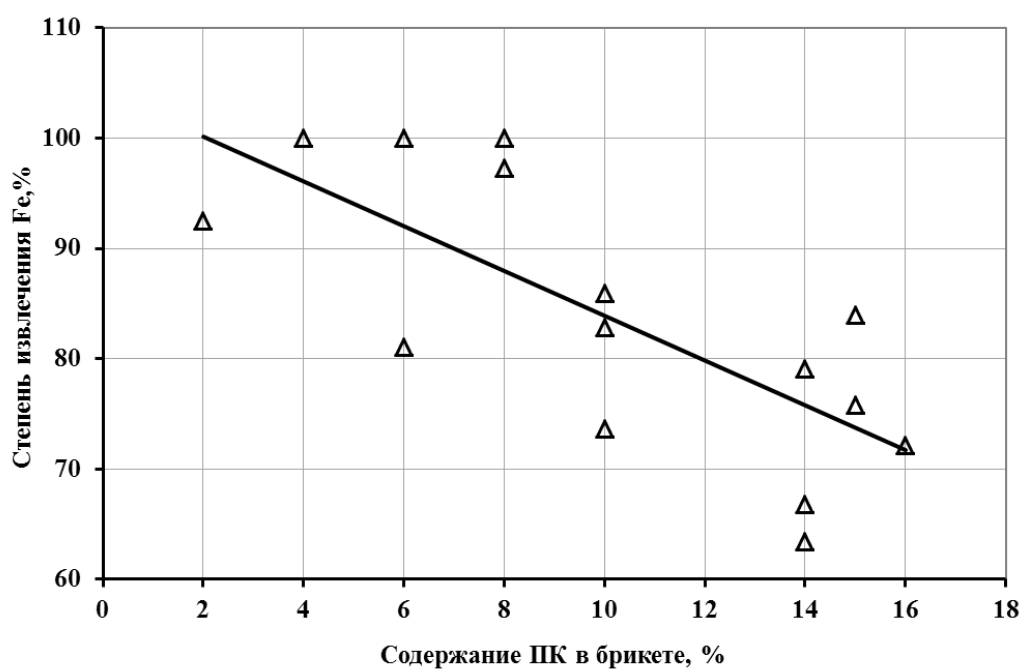


Рисунок 31 – Степень извлечения железа из никелевых гальваношамов

Визуальный анализ процесса восстановления, вид и анализ конечного металла позволили определить оптимальную концентрацию восстановителя, которое составило 6 - 8%, такое содержание обеспечивает практически полное извлечение основных металлов и исключает перерасход дорогого восстановителя.

В исследуемом материале изначально содержится сера порядка 0,78%, эксперименты показали, что в среднем в металл переходит 2,4% от всего исходного содержания. Анализ показал что среднее содержание серы в металле колеблется в диапазоне 0,02 - 0,05%.

Рисунок 32 демонстрирует зависимость концентрации серы в металле от содержания полукокса и типа флюса в исходном брикете. Установлено, что с увеличением количества восстановителя в брикете содержание серы в металле уменьшается, то есть наблюдается эффект первичной десульфурации. Но определить наиболее подходящий тип флюса для первичной десульфурации с учетом остальных факторов процесса не удалось: для брикета, в составе которого отсутствует флюс, характерен тугоплавкий шлак; в случае брикетов с известняком наблюдается наименьшее содержание серы в металле, но образцы до конца не проплавляются; в случае образцов содержащих оксид кремния наблюдается удовлетворительная концентрация серы в конечном продукте эксперимента, при этом образуется жидкотекучий шлак, который облегчает формирование отдельных капель металла и шлака.

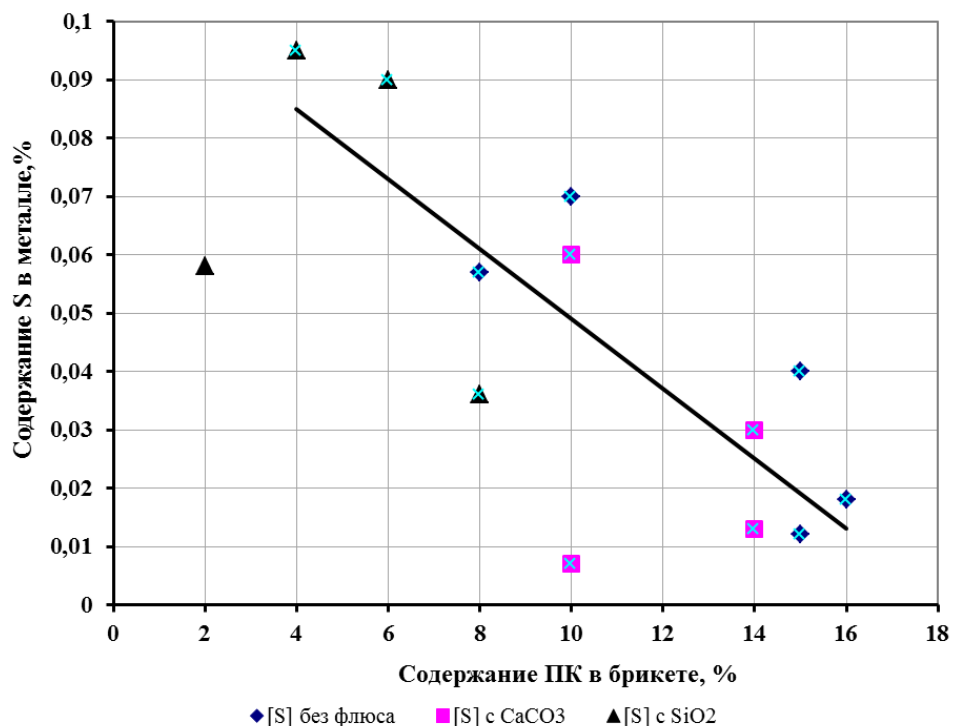


Рисунок 32 - Содержание серы в металле в зависимости от содержания восстановителя и флюса в брикете

В никелевых гальваношламах изначально содержится фосфора на уровне 0,6%, в полученном металле содержится стабильно в количестве 0,3 - 0,35%.

В составе исходного материала было отмечено содержание меди на уровне 1%, которая в ходе экспериментов восстанавливалась наряду с основными элементами (никель, железо) и переходила со средней степенью извлечения в металл равной 85,2%. Среднее содержание меди в полученном металле составляет 2,0 - 2,2%.

После проведения экспериментов была собрана с внутренней поверхности печи пыль и проанализирована на ретгено-флюорцентном анализаторе «Магний-1» (РФ). Анализ показал стабильно высокое содержание цинка на уровне 15%, при такой концентрации целесообразно перерабатывать пыль с целью извлечения цинка.

Эксперименты с никелевыми гальваношламами показали удовлетворительные результаты - капля металла сформировалась, содержание никеля и железа в полученном металле высокое ($[Ni] = 62\%$, $[Fe] = 32\%$) при небольшом расходе восстановителя 4 – 8%. Содержание вредных примесей во всех образцах составляет: фосфора порядка 0,3 - 0,35%, меди на уровне 2,2 – 2,7%, серы в пределах 0,012 - 0,04%. Это подтверждает возможность извлечения никеля и железа из никелевых гальванических шламов твердо-жидкофазным карботермическим способом.

Полученная таким способом лигатура может использоваться для выплавки износостойких чугунов типа «ни-резист» с Ni, Cu и P и для выплавки нержавеющей сталей группы марок SUS300 ($[Cu] < 1,0\%$) и $[P] < 0,045\%$) с предварительной окислительной дефосфорацией железоникелевого расплава в ДСП.

Получено свидетельство Ноу-хау на новый способ переработки никелевых гальваношламов карботермическим способом (Приложение Б).

5 ПЕРСПЕКТИВНЫЙ СПОСОБ ПЕРЕРАБОТКИ НИКЕЛЕВОЙ РУДЫ В НЕПРЕРЫВНОМ КИСЛОРОДНОМ РЕАКТОРЕ

5.1 Описание процесса новой технологии в непрерывном кислородном реакторе

На основе анализа доступной информации и проведённого собственного экспериментального моделирования разработана новая схема внедоменного способа переработки бедных окисленных никелевых руд, которая учитывает большинство недостатков известных способов.

Процесс производства ферроникеля из рудоугольных никелевых брикетов осуществляется в агрегате, названном далее, как непрерывный кислородный реактор (НКР), который представляет из себя туннельную нагревательную печь (линейную или кольцевую) с подвижным подом и состоящую из следующих зон (Рисунок 33):

- 1) зоны формирования на ленте агрегата непроницаемой углеродистой насадки (например, из смеси угля и известняка) и укладки на нее в один слой рудоугольных никелевых брикетов;
- 2) зоны предварительного нагрева шихты до температуры 600 – 800 °С;
- 3) восстановительной зоны с максимальной температурой 1500 °С.
- 4) зоны охлаждения водой до температуры 300 °С с последующей разгрузкой ленты.

В первую зону предварительного нагрева непрерывно поступают рудоугольные брикеты с характеристическим размером 30 мм (стандартный размер промышленного брикета, полученного брикетировочным прессом). За счёт тепла газовоздушных (или газокислородных) горелок брикеты и верхний слой насадки прогреваются до 600 – 800 °С. В результате из угля, входящего в состав брикетов, и угля углеродистой насадки испаряется влага и выделяются летучие углеводороды. Выделившиеся газы и нагретая шихта вместе с нагретыми до 1000 °С продуктами сгорания природного газа поступают во вторую зону агрегата.

Во второй восстановительной зоне при повышении температуры от 800 °С до 1500 °С в рудоугольных брикетах протекают восстановительные процессы, появляются металлическая и шлаковые фазы, формируются капли расплавов. Источниками тепла процесса является тепло от сжигания летучих веществ, поступивших из первой зоны НКР, и тепло от дожигания оксида углерода, образовавшегося во второй зоне в ходе реакций прямого восстановления оксидов шихты углеродом газообразным кислородом, подаваемым во вторую зону кислородными фурмами. Кислородные фурмы устанавливаются в стенах агрегата с шагом 0,5 - 1 м.

В зоне охлаждения производится душирование ленты водой до температуры 200 – 300 °С, с последующей разгрузкой ленты, причём сначала удаляется с ленты тонкий поверхностный слой, где сосредоточены продукты восстановления, а затем при обороте ленты с неё сбрасывается прокалённая углеродистая насадка.

Полученные капли металла и шлака разделяются в дальнейшем при помощи магнитной сепарации, а отработанная углеродистая насадка, состоящая в сущности из полукокса и извести измельчается до фракции менее 1 мм, далее применяется для изготовления исходных рудоугольных брикетов.

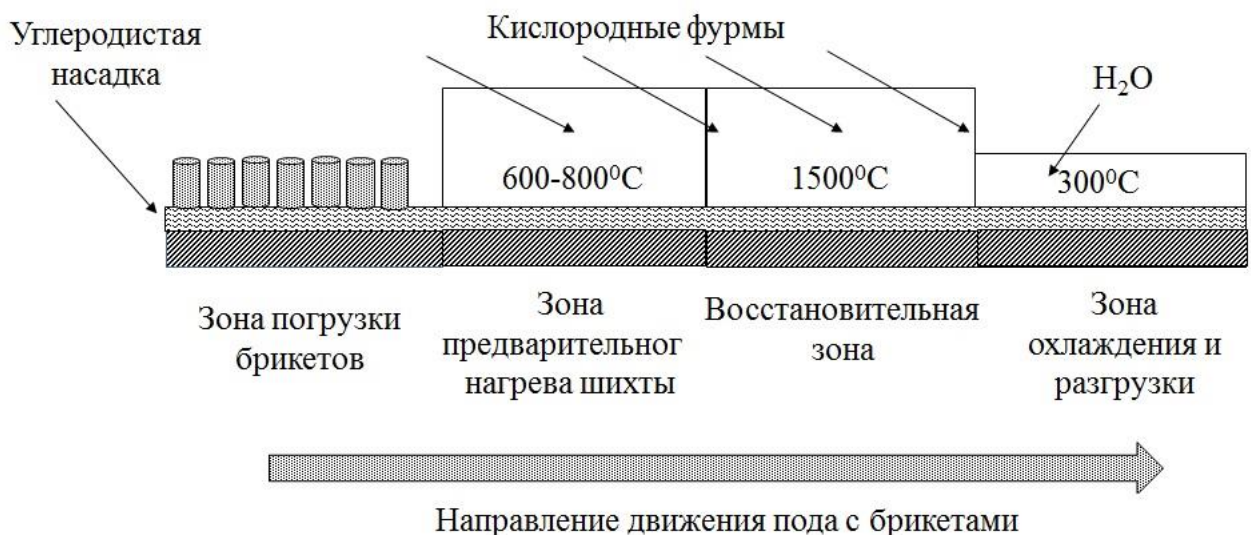


Рисунок 33 – Схема непрерывного кислородного реактора (НКР)

Главным преимуществом описанного способа является самообеспеченность процесса собственным топливом. Тепло в агрегате выделяется за счёт дожигания

оксида углерода, выделяющегося в реакциях карботермического восстановления и летучих веществ угля из углеродистой насадки. Количество выделяющихся летучих регулируется за счёт подбора марки угля с нужным содержанием летучих или за счёт разбавления свежего угля насадки углём отработанной насадки (полученным полукоксом). Природный газ используется в минимальном количестве только в зоне предварительного нагрева шихты до температуры 600 – 800 °С. В дальнейшем не исключается выполнять предварительный нагрев шихты за счёт тепла конечных отходящих газов с температурой 1600 °С за счёт возврата части этих газов в начало агрегата.

В качестве окислителя целесообразно использовать газообразный кислород, что даёт возможность легко получать температуру газового пространства более 1500 °С, она необходима для получения "богатого" ферроникеля с пониженным содержанием углерода. Такой сплав имеет температуру плавления порядка 1450°С. В случае использования воздуха в качестве окислителя для достижения такого уровня температур требуется подогрев воздуха до температуры 800 – 1000 °С, что в свою очередь вызывает необходимость строительства громоздких (и дорогих) теплообменников (кауперов), следовательно, происходит усложнение аппаратурного оформления процесса.

Применение кислорода позволяет существенно упростить оборудование технологической схемы процесса. Учитывая, что для успешного протекания процесса чистота кислорода особого значения не имеет, это делает возможным в перспективе рационально использовать кислородные блоки нового типа - адсорбционные. Такие блоки, вырабатывающие газообразный кислород чистотой 94 – 96%, по сравнению с традиционными компрессорными более простые и автоматизированные, обладают минимальным временем запуска и остановки, а главное - существенно дешевле.

Основными преимуществами новой технологии являются:

- минимальная подготовка шихты (усреднение, дробление, брикетирование);
- получение двух товарных продуктов одновременно (металл и полукокс);
- самообеспеченность технологии собственным теплом;

- отсутствие футеровки;
- адаптивная технология под любые производственные возможности (печь с выкатным подом, аглолента и другие);
- возможность переработки практически любого вида сырья (руда мелких классов, техногенные отходы);
- низкая прогнозная себестоимость товарного продукта по сравнению с классическими технологиями производства ферросплавов.

5.2 Опытные - промышленные испытания на КЛФЗ

На основе результатов полученных в ходе экспериментального моделирования твердожидкофазного карботермического восстановления окисленной никелевой руды Буруктаьского месторождения в лабораторных условиях, предложены базовые условия проведения процесса восстановления в агрегате непрерывном кислородном реакторе (НКР).

Было заготовлено 9 видов брикетов идентичных по составу, виду, массе и исходных материалов (см. Таблица 5), использованных в первой серии лабораторных исследований. Задача стояла проанализировать поведение брикетов в ходе восстановления в промышленном агрегате и сравнить полученные результаты на одинаковых образцах в лабораторных и промышленных условиях.

Испытанный на Камышинском литейно - ферросплавном заводе непрерывный кислородный реактор был смоделирован на имеющемся агрегате – печь с выкатным подом. Реактор имел размер плавильного пространства 2,5*5*5 м, был оборудован шестью кислородными фурмами, суммарный расход кислорода через все фурмы составлял 80 м³/час.

Предварительный нагрев агрегата до 800 °С проводили на газоздушном дутье, а разогрев до рабочей температуры осуществляли с помощью кислородного дутья, подаваемого через 6 кислородных фурм.

Для создания коксовой насадки был применен полукокс марки ПК-3, содержащий 15% летучих веществ. Полукокс в количестве 60 кг был помещён в стальную опоку, уплотнён и на его поверхности разместили рудоугольные брикеты.

Было проведено три опытных плавки. Общая длительность плавки от загрузки брикетов до их выгрузки составляла 40 минут. Зафиксированная при помощи хромель-алюмелевой термопары температура печного пространства в верхней зоне печи составила 1192 °С при верхнем пределе измерения температуры данным устройством в 1200 °С. Визуальная оценка температуры поверхности углеродистой насадки составила 1300 – 1400 °С. Рекомендуемая температура $T = 1500$ °С процесса не была достигнута, в силу отсутствия технологической возможности поднять температуру процесса до требуемый (Приложение А).

В ходе промышленного моделирования опытные брикеты частично оплавившись, но полного разделения из-за недостаточно высокой температуры на отдельные шлаковую и металлическую фазы не произошло, следовательно, процесс не прошел до конца (Рисунок 34). Из брикетов были изготовлены шлифы и проанализированы на электронном сканирующем микроскопе («Quanta 650 SEM FEI», оснащён системой рентгеноспектрального микроанализа). По результатам опытных плавок сделали вывод, что для достижения требуемой температуры на подине реактора необходимо увеличить количество углеродистой насадки и сократить время выдержки брикетов в агрегате.

Общий вид брикетов после промышленных экспериментов отражает неполное протекание процесса восстановления – процесс восстановления шел в твердофазном режиме, в твердожидкофазный режим процесс так и не перешел, но процесс металлизации прошел полностью. Поверхность брикетов оплавлена и на ней наблюдается «белый» налет – это флюс, которому так же не хватило температуры для расплавления.

Для более детального визуального анализа брикеты распилили пополам и проанализировали (Рисунок 35).










Содержание восстановителя	Древесный уголь	Шубаркульский уголь	Полукокс
3%			
5%			
10%			

Рисунок 34 – Внешний вид брикетов после экспериментов










Содержание восстановителя	Древесный уголь	Шубаркульский уголь	Полукокс
3%			
5%			
10%			

Рисунок 35 – Вид макро шлифов

В полурасплавившейся массе брикета обнаружены многочисленные неслившиеся частицы металла.

Отмечено, что количество металлической фазы зависит от типа восстановителя и его концентрации в брикете. Наибольшее количество металла обнаружено в брикетах с полукоксом, наименьшее - в брикетах с древесным углём. Брикет с шубаркульским углём занимает промежуточное положение. Это коррелирует с величиной реакционной способности восстановителя, которая увеличивается в ряду полукокс - шубаркульский уголь - древесный уголь. Очевидно, что в случае высокореакционноспособного древесного угля время пребывания брикета в печи значительно превышало время восстановления, за которое восстановитель полностью расходовался на процессы взаимодействия с кислородом восстановимых оксидов никелевой руды, следовательно, на последующую защиту от окисляющего воздействия печной атмосферы его не хватало. В случае полукокса остатки восстановителя предохраняли полученный металл от вторичного окисления - чем больше было исходное содержание полукокса в образце, тем большее количество металла наблюдали в брикете.

Анализ показал, что металлическая часть брикета содержит никель и кобальт в количестве 4 – 18% в зависимости от количества восстановителя в брикете, что подтверждает возможность создания восстановительных условий в непрерывном кислородном реакторе при использовании чисто кислородного дутья.

Рисунок 36 отражает внутреннюю структуру полурасплавившихся брикетов. Видно, что металлизация прошла и металл восстановился, о чем свидетельствуют многочисленные мелкие капли металла в структуре брикета, но из-за низкой температуры капли не слились в более крупные.

Анализ внешнего вида брикетов и химический состав корольков металла, полученных после промышленных испытаний подтвердили, что температура процесса должна быть не менее 1500 °С. Такая температура обеспечивает быстрое протекание процессов восстановления.

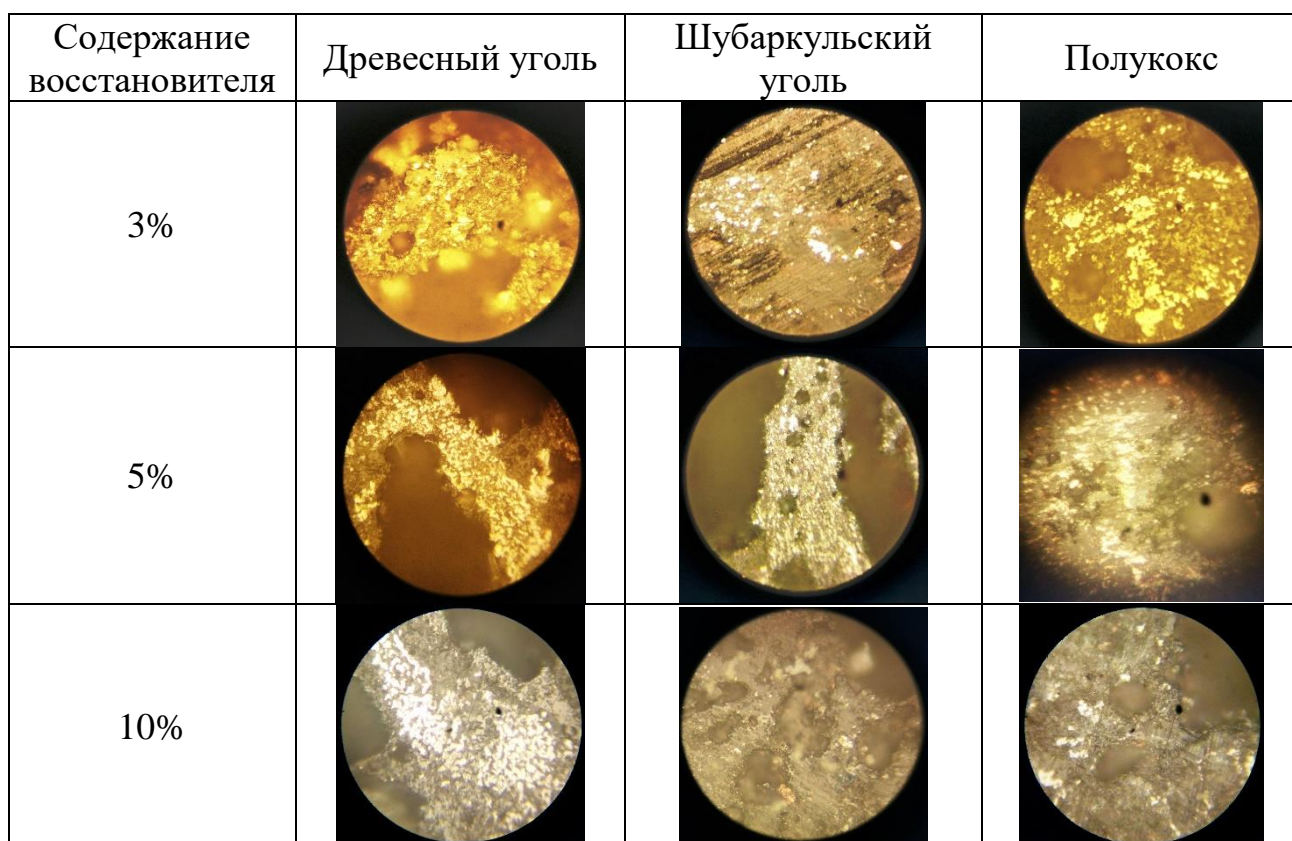


Рисунок 36 – Вид микрошлифов

Было отмечено, что поведение брикетов в промышленных условиях не отличается от поведения их в лабораторных условиях, следовательно, подтвердилась гипотеза - брикетирование в одном объекте руды и восстановителя является лучшим способом подготовки сырья к плавке, а превращения в одном брикете имитируют весь процесс восстановления в целом, что не свойственно для других видов подготовленного сырья.

Более детальному анализу подвергли образцы с полукоксом, в силу того, что они вызывают наибольший интерес, исходя из выводов, сделанных после проведения лабораторных исследований (Рисунок 37 и Таблица 8).

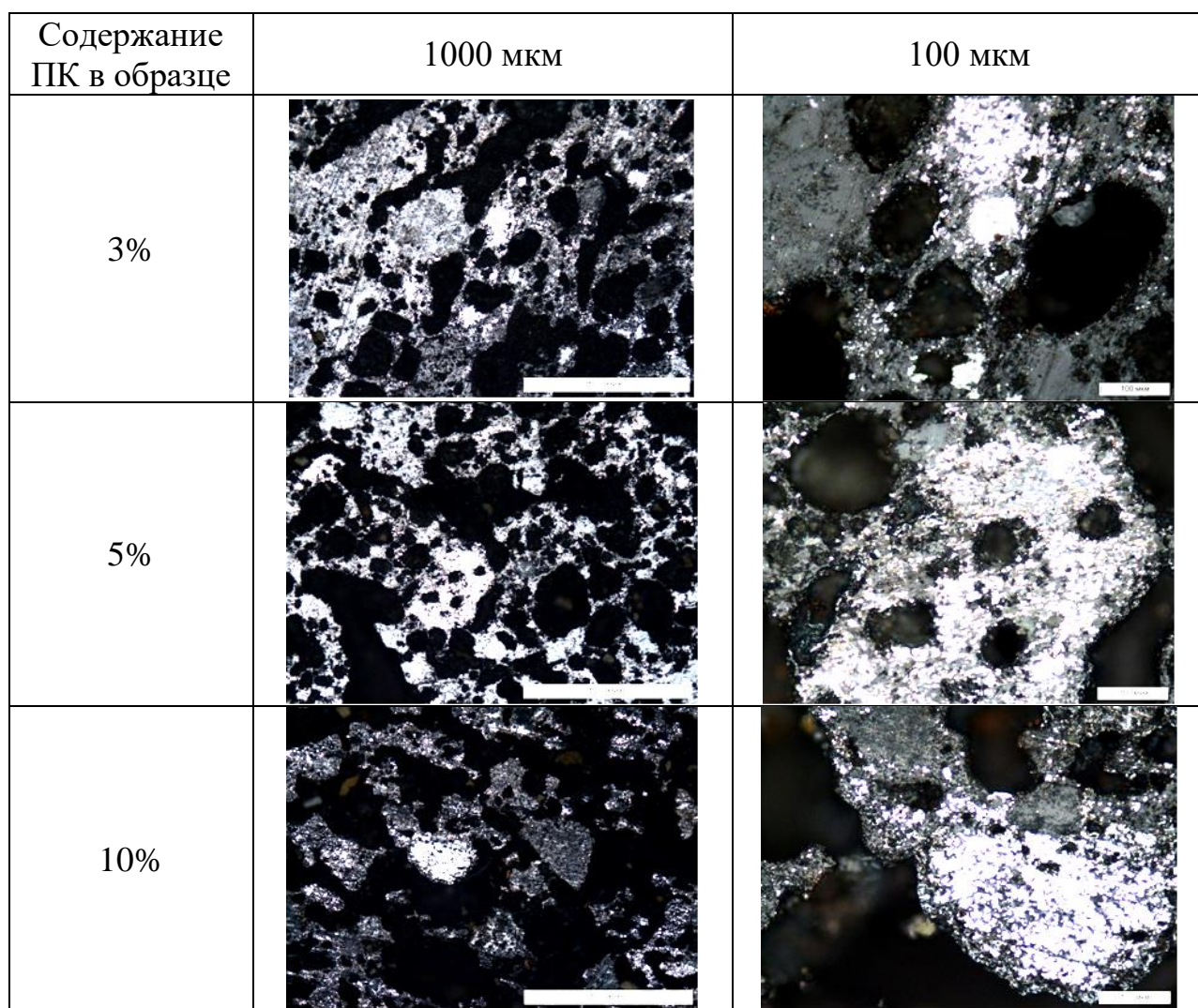


Рисунок 37 - Вид микро шлифов брикетов с полукоксом

Таблица 8 – Содержание ведущих элементов в микро шлифах

Содержа- ние эле- ментов	ПК_3%	ПК_5%	ПК_10%
[Fe], w%	84,73 – 95,35	81,13 – 85,46	90,22 – 97,37
[Ni], w%	4,25 – 12,60	8,52 – 17,67	2,14 – 8,38
[Co], w%	0,40 – 6,49	0,76 – 6,02	0,49 – 1,40

Электронномикроскопический анализ металлических включений микрошлифов практически полностью подтвердил зависимость содержания никеля и кобальта в конечном металле от концентрации восстановителя (Рисунок 38). Чем больше было полукокса в исходном брикете, тем меньше никеля и кобальта было в металлической части брикета, за исключением случая с содержанием полукокса 3% в исходном брикете, в случае промышленного эксперимента концентрация никеля заметно ниже относительно концентрации полученной в лабораторных экспериментах. Эта закономерность соответствует величине сродства к кислороду элементов, входящих в состав никелевой руды - сначала восстанавливаются непрочные оксиды никеля и кобальта, затем оксиды железа. В области малых содержаний полукокса в брикете также проявляется эффект вторичного окисления полученного металла.

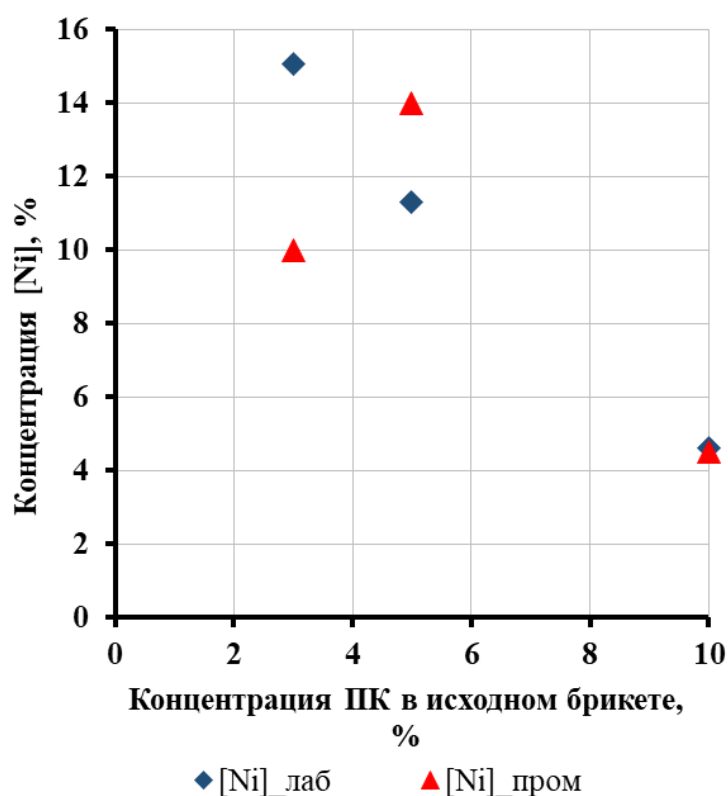


Рисунок 38 – Сопоставление полученных результатов в лабораторных и промышленных условиях

Выводы:

- промышленный эксперимент подтвердил гипотезу – брикет является квантом процесса, то есть, один брикет имитирует процесс восстановления, это подтверждает сопоставление результатов лабораторных и промышленных экспериментов;
- при содержании восстановителя на уровне 5% в исходном брикете удалось получить металл с содержанием никеля свыше 12%;
- необходимая температура восстановления 1500 °С и выше, которое обеспечивает время для полного восстановления 15 минут.

5.3 Укрупнённый материальный баланс и технико-экономические показатели

Для расчета теплового и материального балансов была разработана методика, основанная на разбиении реактора на зону предварительного нагрева и восстановительную зону. Алгоритм расчёта сводится к чередующемуся расчёту материальных (методом балансовых уравнений) и тепловых балансов отдельных зон до полного их схождения.

Расчет материального баланса осуществляется для второй зоны реактора, в которой происходит полное восстановление руды, появляются шлаковая фаза и металл в виде капель. Источником тепла является тепло от дожигания кислородом оксида углерода, образовавшегося в результате восстановительных реакций и летучих веществ, поступивших из первой зоны.

Во вторую восстановительную зону поступают брикеты, состоящие из никелевой руды, вторичного угля и известняка, а также прокалённая углеродистая насадка (вторичный уголь и известь), продукты сгорания природного газа в кислороде и летучие, выделившиеся из угля насадки.

Распределение элементов между продуктами плавки второй зоны отражено в Таблица 9.

Таблица 9 - Распределение элементов между продуктами плавки второй зоны

Элемент:	m_Me	s_slak	p_пыль	сумма
Ni	0,98	0,01	0,01	1,00
Fe	0,30	0,60	0,10	1,00
Cr	0,10	0,80	0,10	1,00
Si	0,01	0,89	0,10	1,00
S	0,20	0,30	0,50	1,00
P	0,30	0,20	0,50	1,00
Ca	0,00	0,98	0,02	1,00
Al	0,00	0,98	0,02	1,00
Mg	0,00	0,98	0,02	1,00

Расчет материального баланса проводится на примере ферроникеля содержащего 10% никеля и углерода в металле 1,5% (содержание углерода корректируется в зависимости от концентрации оксида железа FeO в шлаке). Основность шлака принимаем равной 0,5. Влага и летучие шихты целиком переходят в газ без взаимодействия с шихтой.

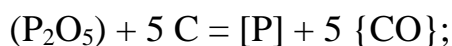
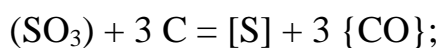
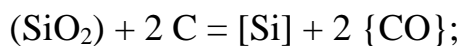
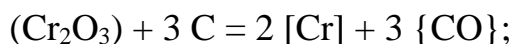
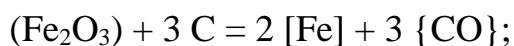
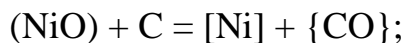
Для схождения баланса вводили постулируемые величины:

- расход первичного угля из углеродистой подины равным 57,9 кг/100 кг ферроникеля.

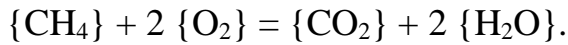
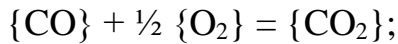
- расход природного газа, расходуемого на нагрева шихты до 800 °С, необходимого для получения 100 кг ферроникеля равным 37,2 кг/100 кг ферроникеля.

Постулируемые величины вводятся для схождения баланса.

Для расчета материального баланса необходимо задаться уравнениями химических реакций, предположительно которые протекают во второй зоне печи:



Реакции дожигания оксида углерода и летучих газообразным кислородом:



Задавшись первичными условиями и уравнениями химических реакций, составили балансовые уравнения. Для этого ввели обозначения:

$Q_{\text{руды}}$ - расход никелевой руды на 100 кг ферроникеля, кг/100 кг;

$Q_{\text{флюс}}$ - расход известняка на 100 кг ферроникеля, кг/100 кг;

$Q_{\text{в.угл}}$ - расход вторичного угля на 100 кг ферроникеля, кг/100 кг.

Уравнение состава сплава:

Из никелевой руды в сплав перейдет, кг:

$$\text{Ni} = Q_{\text{руды}} * (\% \text{Ni}_p / 100) * m_{\text{Ni_Me}} = 0,00794 * Q_{\text{руды}};$$

$$\text{Fe} = Q_{\text{руды}} * (\% \text{Fe}_p / 100) * m_{\text{Fe_Me}} = 0,06717 * Q_{\text{руды}};$$

$$\text{Cr} = Q_{\text{руды}} * (\% \text{Cr}_p / 100) * m_{\text{Cr_Me}} = 0,00100 * Q_{\text{руды}};$$

$$\text{Si} = Q_{\text{руды}} * (\% \text{SiO}_{2p} / 100) * (m_{\text{Si}} / m_{\text{SiO}_2}) * m_{\text{Si_Me}} = 0,00150 * Q_{\text{руды}};$$

$$\text{S} = Q_{\text{руды}} * (\% \text{S}_p / 100) * m_{\text{S_Me}} = 0,00010 * Q_{\text{руды}};$$

$$\text{P} = Q_{\text{руды}} * (\% \text{P}_p / 100) * m_{\text{P_Me}} = 0,00012 * Q_{\text{руды}};$$

$$\text{Итого:} \quad 0,07782 * Q_{\text{руды}}.$$

Из известняка в сплав перейдет, кг:

$$\text{Fe} = Q_{\text{флюс}} * (\% \text{Fe}_f / 100) * m_{\text{Fe_Me}} = 0,00080 * Q_{\text{флюс}};$$

$$\text{Si} = Q_{\text{флюс}} * (\% \text{SiO}_{2ф} / 100) * (m_{\text{Si}} / m_{\text{SiO}_2}) * m_{\text{Si_Me}} = 0,00008 * Q_{\text{флюс}};$$

$$\text{S} = Q_{\text{флюс}} * (\% \text{S}_f / 100) * m_{\text{S_Me}} = 0,00016 * Q_{\text{флюс}};$$

$$\text{P} = Q_{\text{флюс}} * (\% \text{P}_f / 100) * m_{\text{P_Me}} = 0,00002 * Q_{\text{флюс}};$$

$$\text{Итого:} \quad 0,00107 * Q_{\text{флюс}}.$$

Из золы вторичного угля в сплав перейдет, кг:

$$\text{Fe} = Q_{\text{в.угл}} * (\% \text{зола}) / 100 * (\% \text{Fe}_{\text{зола}} / 100) * m_{\text{Fe_Me}} = 0,0049 * Q_{\text{в.угл}};$$

$$Si = Q_{\text{в.угл}} * (\% \text{зола}) / 100 * (\% \text{SiO}_{2\text{зола}} / 100) * (m_{\text{Si}} / m_{\text{SiO}_2}) * m_{\text{Si_Me}} = 0,00024 * Q_{\text{в.угл}};$$

$$S = Q_{\text{в.угл}} * (\% S_{\text{p}} / 100) * m_{\text{S_Me}} = 0,0006 * Q_{\text{в.угл}};$$

$$P = Q_{\text{в.угл}} * (\% P_{\text{p}} / 100) * m_{\text{P_Me}} = 0,00009 * Q_{\text{в.угл}};$$

$$\text{Итого: } 0,00583 * Q_{\text{в.угл}}.$$

Итоговое уравнение сплава выглядит следующим образом:

$$0,078 * Q_{\text{руды}} + 0,001 * Q_{\text{флюс}} + 0,006 * Q_{\text{в.угл}} = 98,5$$

Уравнение шлака составляется по подобию уравнения сплава, с учетом принятого в исходных условиях отношения в шлаке оксидов.

Из никелевой руды в шлак перейдет, кг:

$$\text{SiO}_2 = Q_{\text{руды}} * (\% \text{SiO}_{2\text{p}} / 100) * s_{\text{slag_Si}} = 0,2848 * Q_{\text{руды}}$$

$$\text{CaO} = Q_{\text{руды}} * (\% \text{CaO}_{\text{p}} / 100) * s_{\text{slag_Ca}} = 0,0196 * Q_{\text{руды}}$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 = Q_{\text{руды}} * (\% \text{Al}_2\text{O}_{3\text{p}} / 100) * s_{\text{slag_Al}} = 0,882 * Q_{\text{руды}}$$

$$\text{MgO} = Q_{\text{руды}} * (\% \text{MgO}_{\text{p}} / 100) * s_{\text{slag_Mg}} = 0,1274 * Q_{\text{руды}}$$

$$\text{Итого: } 0,3926 * Q_{\text{руды}}$$

Из известняка в шлак перейдет, кг:

$$\text{SiO}_2 = Q_{\text{флюс}} * (\% \text{SiO}_{2\text{ф}} / 100) * s_{\text{slag_Si}} = 0,01602 * Q_{\text{флюс}}$$

$$\text{CaO} = Q_{\text{флюс}} * (\% \text{CaO}_{\text{ф}} / 100) * s_{\text{slag_Ca}} = 0,5194 * Q_{\text{флюс}}$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 = Q_{\text{флюс}} * (\% \text{Al}_2\text{O}_{3\text{ф}} / 100) * s_{\text{slag_Al}} = 0,00274 * Q_{\text{флюс}}$$

$$\text{MgO} = Q_{\text{флюс}} * (\% \text{MgO}_{\text{ф}} / 100) * s_{\text{slag_Mg}} = 0,00715 * Q_{\text{флюс}}$$

$$\text{Итого: } 0,53816 * Q_{\text{флюс}}$$

Из золы вторичного угля в шлак перейдет, кг:

$$\text{SiO}_2 = Q_{\text{в.угл}} * (\% \text{зола}) / 100 * (\% \text{SiO}_{2\text{зола}} / 100) * s_{\text{slag_Si}} = 0,04619 * Q_{\text{в.угл}}$$

$$\text{CaO} = Q_{\text{в.угл}} * (\% \text{зола}) / 100 * (\% \text{CaO}_{\text{зола}} / 100) * s_{\text{slag_Ca}} = 0,00098 * Q_{\text{в.угл}}$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 = Q_{\text{в.угл}} * (\% \text{зола}) / 100 * (\% \text{Al}_2\text{O}_{3\text{зола}} / 100) * s_{\text{slag_Al}} = 0,0196 * Q_{\text{в.угл}}$$

$$\text{MgO} = Q_{\text{в.угл}} * (\% \text{зола}) / 100 * (\% \text{MgO}_{\text{зола}} / 100) * s_{\text{slag_Mg}} = 0,00588 * Q_{\text{в.угл}}$$

$$\text{Итого: } 0,07265 * Q_{\text{в.угл}}$$

Итоговое уравнение состава шлака будет иметь вид:

$$(\text{CaO} + \text{MgO})/(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3) = 0,5$$

$$(-0,040)*Q_{\text{руды}} + 0,517*Q_{\text{флюс}} + (-0,026)*Q_{\text{в.угл}} = 0$$

Уравнение баланса необходимого углерода для восстановления оксидов составляется с помощью реакций приведенных выше.

На восстановление оксидов никелевой руды потребуется углерода, кг:

$$\text{Ni} = Q_{\text{руды}} * (\% \text{Ni}_p / 100) * m_{\text{Me_Ni}} * (m_C / m_{\text{Ni}}) = 0,00162 * Q_{\text{руды}};$$

$$\text{Fe} = Q_{\text{руды}} * (\% \text{Fe}_p / 100) * m_{\text{Fe_Me}} * (3 * m_C / 2 * m_{\text{Fe}}) = 0,02167 * Q_{\text{руды}};$$

$$\text{Cr} = Q_{\text{руды}} * (\% \text{Cr}_p / 100) * m_{\text{Me_Cr}} * (3 * m_C / 2 * m_{\text{Cr}}) = 0,00032 * Q_{\text{руды}};$$

$$\text{Si} = Q_{\text{руды}} * (\% \text{SiO}_{2p} / 100) * (m_{\text{Si}} / m_{\text{SiO}_2}) * m_{\text{Si_Me}} * (2 * m_C / (m_{\text{Si}} + 2 * m_{\text{O}})) = 0,00128 * Q_{\text{руды}};$$

$$\text{S} = Q_{\text{руды}} * (\% \text{S}_p / 100) * m_{\text{S_Me}} * (3 * m_C / m_{\text{S}}) = 0,00011 * Q_{\text{руды}};$$

$$\text{P} = Q_{\text{руды}} * (\% \text{P}_p / 100) * m_{\text{P_Me}} * (5 * m_C / 2 * m_{\text{P}}) = 0,00012 * Q_{\text{руды}};$$

$$\text{Итого: } 0,02512 * Q_{\text{руды}}.$$

На восстановление оксидов известняка потребуется углерода, кг:

$$\text{Fe} = Q_{\text{флюс}} * (\% \text{Fe}_f / 100) * m_{\text{Fe_Me}} * (3 * m_C / 2 * m_{\text{Fe}}) = 0,00026 * Q_{\text{флюс}};$$

$$\text{Si} = Q_{\text{флюс}} * (\% \text{SiO}_{2f} / 100) * (m_{\text{Si}} / m_{\text{SiO}_2}) * m_{\text{Si_Me}} * (2 * m_C / (m_{\text{Si}} + 2 * m_{\text{O}})) = 0,00007 * Q_{\text{флюс}};$$

$$\text{S} = Q_{\text{флюс}} * (\% \text{S}_f / 100) * m_{\text{S_Me}} * (3 * m_C / m_{\text{S}}) = 0,00018 * Q_{\text{флюс}};$$

$$\text{P} = Q_{\text{флюс}} * (\% \text{P}_f / 100) * m_{\text{P_Me}} * (5 * m_C / 2 * m_{\text{P}}) = 0,00002 * Q_{\text{флюс}};$$

$$\text{Итого: } 0,00053 * Q_{\text{флюс}}.$$

На восстановление золы вторичного угля потребуется углерода, кг:

$$\text{Fe} = Q_{\text{в.угл}} * (\% \text{зола}) / 100 * (\% \text{Fe}_{\text{зола}} / 100) * m_{\text{Fe_Me}} * (3 * m_C / 2 * m_{\text{Fe}}) = 0,00203 * Q_{\text{в.угл}};$$

$$\text{Si} = Q_{\text{в.угл}} * (\% \text{зола}) / 100 * (\% \text{SiO}_{2\text{зола}} / 100) * (m_{\text{Si}} / m_{\text{SiO}_2}) * m_{\text{Si_Me}} * (2 * m_C / (m_{\text{Si}} + 2 * m_{\text{O}})) = 0,0 * Q_{\text{в.угл}};$$

$$\text{S} = Q_{\text{в.угл}} * (\% \text{S}_p / 100) * m_{\text{S_Me}} * (3 * m_C / m_{\text{S}}) = 0,00067 * Q_{\text{в.угл}};$$

$$\text{P} = Q_{\text{в.угл}} * (\% \text{P}_p / 100) * m_{\text{P_Me}} * (5 * m_C / 2 * m_{\text{P}}) = 0,00002 * Q_{\text{в.угл}};$$

$$\text{Итого: } 0,00273 * Q_{\text{в.угл}}.$$

На науглероживание сплава требуется 1,5 кг углерода, тогда итоговое уравнение имеет вид:

$$(-0,025)*Q_{\text{руды}} + (-0,001)*Q_{\text{флюс}} + 0,777*Q_{\text{в.угл}} = 1,5$$

Система балансовых уравнений:

$$0,078*Q_{\text{руды}} + 0,001*Q_{\text{флюс}} + 0,006*Q_{\text{в.угл}} = 98,5$$

$$(-0,040)*Q_{\text{руды}} + 0,517*Q_{\text{флюс}} + (-0,026)*Q_{\text{в.угл}} = 0$$

$$(-0,025)*Q_{\text{руды}} + (-0,001)*Q_{\text{флюс}} + 0,777*Q_{\text{в.угл}} = 1,5$$

Система решается матричным методом, с помощью которого находим:

- масса навески никелевой руды: $Q_{\text{руды}} = 1261,1$ кг/100 кг ФНи;
- масса навески известняка: $Q_{\text{флюс}} = 98,47$ кг/100 кг ФНи;
- масса навески вторичного угля: $Q_{\text{в.угл}} = 42,8$ кг/100 кг ФНи.

С помощью полученных данных рассчитывали количество и состав сплава, все полученные расчетные значения отображает Таблица 10.

Таблица 10 - Количество и состав сплава

Элемент	В сплав переходит, кг			Масса сплава, кг	Состав сплава, %
	Из руды	Из флюса	Из в. угля		
(Ni + Co)	10,010	-	-	10,010	10,011
Fe	84,710	0,080	0,210	85,000	85,000
Cr	1,260	-	-	1,260	1,260
Si	1,890	0,008	0,100	1,910	1,905
S	0,130	0,016	0,026	0,170	1,170
P	0,150	0,002	0,004	0,160	0,160
C	-	-	1,500	1,500	1,500
Сумма	98,150	0,100	1,750	100,000	100,000

Расчет количества и состава отвального шлака производится аналогично расчету количества сплава по трем балансовым уравнениям. Результаты расчета отражает Таблица 11.

Таблица 11 - Количество и состав шлака

Компонент	В шлак переходит, кг			Масса шлака, кг	Состав шлака, %
	Из руды	Из флюса	Из в. угля		
(NiO)	0,130	-	-	0,130	0,010
(FeO)	217,956	0,202	0,539	218,697	23,104
(Cr ₂ O ₃)	14,746	-	-	14,746	1,560
(SiO ₂)	359,169	1,578	1,975	362,722	38,320
(CaO)	24,718	51,147	0,042	75,907	8,020
(Al ₂ O ₃)	111,232	0,270	0,838	112,340	11,870
(MgO)	160,668	0,704	0,168	161,541	17,070
(S)	0,189	0,024	0,038	0,251	0,030
(P ₂ O ₅)	0,231	0,004	0,003	0,237	0,030
Сумма	889,040	53,929	3,604	946,572	100,000

Кратность шлака: $K_{\text{шл}} = M_{\text{шл}}/M_{\text{Ме}} = 946,572/100 = 9,47$

Заданная основность шлака в исходных условиях соответствует имеющимся опытным и расчетным данным.

Расчет количества и состава пыли осуществляется также по балансовым уравнениям, результаты расчета отражает Таблица 12:

Таблица 12 - Количество и состав пыли

Компонент	В пыль переходит, кг			Масса пыли, кг	Состав пыли, %
	Из руды	Из флюса	Из в. угля		
(NiO)	0,130	-	-	0,130	0,140
(Fe ₂ O ₃)	40,371	0,037	0,200	40,608	44,090
(Cr ₂ O ₃)	1,843	-	-	1,843	2,000
(SiO ₂)	40,356	0,177	0,222	40,755	44,250
(CaO)	0,504	1,044	0,001	1,549	1,680
(Al ₂ O ₃)	2,270	0,006	0,017	2,290	2,490
(MgO)	3,279	0,014	0,005	3,298	3,580
(SO ₃)	0,787	0,098	0,160	1,046	1,140
(P ₂ O ₅)	0,578	0,009	0,001	0,588	0,640
Сумма	90,119	1,386	0,606	92,111	100,000

Расчет количества и состава газов осуществляется так же с помощью балансовых уравнений, согласно следующим реакциям:

1) образование оксида углерода {CO} в ходе восстановительных реакций и его дожигания газообразным кислородом до диоксида углерода {CO₂};

- 2) диссоциации карбонатов известняка на оксид кальция и диоксид углерода;
- 3) условно принимаем, что летучие вторичного угля дожигаются газообразным кислородом до диоксида углерода и воды с выделением тепла во второй зоне;
- 4) условно принимаем, что выделение влаги из вторичного угля, никелевой руды и флюса происходит также во второй восстановительной зоне процесса, но необходимое тепло затрачивается в первой зоне;
- 5) выделение влаги и летучих из угля углеродистой насадки происходит в первой зоне предварительного нагрева, газообразные продукты передаются во вторую зону печи, где дожигаются газообразным кислородом до $\{CO_2\}$ с выделением тепла во второй зоне;
- 6) газы образовавшиеся в первой зоне предварительного нагрева за счет работы газоздушных горелок предварительного нагрева шихты до $800^\circ C$.

$$1) \quad \{CO\} = (Q_{\text{руды}} * k_1 + Q_{\text{флюс}} * k_2 + Q_{\text{в.угл}} * k_3) * (m_{CO}/m_C) = 74,29 \text{ кг};$$

На реакцию дожигания необходимо кислорода 42,43 кг или $29,7 \text{ м}^3$.

$$2) \quad \{CO_2\} = Q_{\text{флюс}} * (\%CO_{2_флюс}/100) = 40,96 \text{ кг};$$

$$3) \quad \{CH_4\} = Q_{\text{в.угл}} * (\%лет_в.угл/100) = 2,14 \text{ кг}$$

принимаем, что при выделении и разложении летучих вторичного угля образуется метан, который дожигается до CO_2 и H_2O по реакциям указанным выше, тогда на дожигание летучих потребуется 8,53 кг или $5,97 \text{ м}^3$ кислорода.

$$4) \quad \{H_2O\}_{\text{руды}} = Q_{\text{руды}} * (\%H_2O_r/100) = 117,03 \text{ кг},$$

$$\{H_2O\}_{\text{флюс}} = Q_{\text{флюс}} * (\%H_2O_{\text{ф}}/100) = 1,97 \text{ кг},$$

$$\{H_2O\}_{\text{в.угл}} = Q_{\text{в.угл}} * (\%H_2O_{\text{в.угл}}/100) = 2,87 \text{ кг},$$

Итого: 121,87 кг.

5) $\{H_2O\}_{\text{перв.уг}} = Q_{\text{перв.уг}} * (\%H_2O_{\text{в.уг}}/100) = 7,93 \text{ кг}$ – выделяется влаги из первичного угля и поступает во вторую зону

$\{CH_4\} = Q_{\text{перв.уг}} * (\%лет_перв.угл/100) = 22,00 \text{ кг}$ – летучие первичного угля.

В результате образуется CO_2 и H_2O при дожигании CH_4 газообразным кислородом $\{\text{CO}_2\} = 60,36$ кг и $\{\text{H}_2\text{O}\} = 49,41$ кг. На дожигание этого количества летучих потребуется 87,77 кг или $61,44 \text{ м}^3$ кислорода.

б) При дожигании этого CH_4 газообразным кислородом образуется $\{\text{CO}_2\} = 101,91$ кг и $\{\text{H}_2\text{O}\} = 83,44$ кг. На дожигание потребуется 148,2 кг или $103,74 \text{ м}^3$.

Количество и состав газовой фазы, образовавшейся только из рудоугольных брикетов с дожиганием выделившихся в газ газообразных веществ кислородом отражает Таблица 13:

Таблица 13 – Количество и состав газовой фазы

Комп.	В газ переходит, кг					Количество		Состав	
	1	2	3	4	5 и 6	кг	м^3	%масс.	%об.
CO_2	116,72	40,96	5,87	-	162,27	325,27	165,94	54,92	33,27
H_2O	-	-	4,80	121,87	140,78	267,45	332,76	45,08	66,73
Сумма:	116,72	40,96	10,67	121,87	303,05	593,26	498,69	100,00	100,00

Сводный материальный баланс на 100 кг и 1000 кг гранулированного ферроникеля с $[\text{Ni}] = 10,0\%$ второй восстановительной зоны приведен в Таблица 14 и Таблица 15.

Таблица 14 – Сводный материальный баланс на 100 кг ФНи

Задано	кг	Получено	кг	%
Никелевая руда	1261,1	Ферроникель	100,0	5,8
Известняк	98,5	Отвальный шлак	946,6	54,7
Вторичный уголь	42,8	Пыль	92,1	5,3
Первичный уголь	57,9	Отходящие газы	778,6	34,3
Природный газ с 1-й зоны	37,2	Полукокс из первичного угля	27,8	
Газооб. $\{\text{O}_2\}$ общий	435,1			
Газ. $\{\text{O}_2\}$, м^3	304,6			
Итого:	1932,5	Итого:	1945,1	100,0

Невязка = 0,64 %.

Таблица 15 – Сводный баланс на 1000 кг гранулированного ФНи

Задано	кг	Получено	кг	%
Никелевая руда	12611,3	Ферроникель	100,0	5,8
Известняк	984,7	Отвальный шлак	9465,7	54,7
Вторичный уголь	427,6	Пыль	921,1	5,3
Первичный уголь	579,0	Отходящие газы	7786,1	34,3
Природный газ с 1-й зоны	371,5	Полукокс из первичного угля (подина)	277,9	
Газооб. $\{O_2\}$ общий	4351,3			
Газ. $\{O_2\}$, м ³	3045,9			
Итого:	19325,4	Итого:	19450,9	100,0

Предполагается использовать полностью полукокс полученный из первичного угля (277,9 кг) при изготовлении рудоугольных брикетов в качестве «вторичного» угля (необходимо 427,6 кг).

5.4 Тепловой баланс непрерывного кислородного реактора

Расчет теплового баланса осуществляется по зонам, сначала рассчитывается тепловой баланс для второй восстановительной зоны, потом для первой зоны предварительного нагрева.

5.4.1 Тепловой баланс Второй восстановительной зоны

I. Исходные условия:

Расчет ведется на 100 кг сплава ферроникеля: $1 \text{ кВт} \cdot \text{ч} = 3600 \text{ кДж}$

Приход тепла складывается из:

1. физического тепла, вносимого шихтовыми материалами подогретыми в первой зоне до 800°C газовоздушными горелками.

2. тепла, выделяемого при протекании экзотермических реакций:

3. тепла дожигания $\{CO\}$, образовавшегося в ходе восстановительных реакций, кислородом;

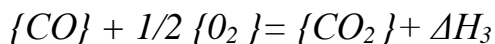
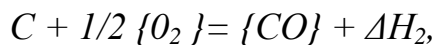
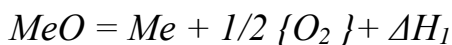
4. тепла дожигания летучих, образовавшегося при нагреве из вторичного и первичного угля, газообразным кислородом;

5. тепла окисления углерода до $\{CO\}$ при протекании восстановительных процессов.

Расход тепла складывается из:

1. тепла, затрачиваемого на эндотермические реакции диссоциации оксидов;
2. физического тепла, выносимого из печи жидкими сплавом и шлаком, пылью и отходящими газами;
3. потерь тепла через стены, свод и подину печи;
4. тепла, затрачиваемого на нагрев первичного угля подины от 800 до 1500⁰С.

В металлургических расчетах используется правило Гесса, которое позволяет разделить сложную реакцию разделить на простые реакции:



После чего производить алгебраические действия.

Принимаем:

- температуру расплавов в печи равную = 1500 ⁰С ($T_{жид} = 1773$ K);
- температуру отходящих газов из печи = 1600 ⁰С ($T_{отх.г} = 1873$ K).

Задаем внешние размеры печи для выплавки ферроникеля: длина = 35 м, ширина 3,5 м, высота 2 м ($T_k = 410$ K, $T_{п} = 390$ K, $T_{атм} = 283$ K).

Тепловые эффекты химических реакций рассчитаны при помощи прикладного пакета расчёта термодинамических равновесий "HSC-6" фирмы "Outtech".

II. Расчет прихода тепла

- Теплота дожигания $\{CO\}$, образовавшегося в ходе восстановительных реакций, кислородом до $\{CO_2\}$:



$$Q_1 = \Delta H_0 * \{CO\} / (m_{CO}) = - 278\,507 * 74,3 / 28 = - 738\,626,9 \text{ кДж.}$$

- Теплота дожигания летучих первичного и вторичного угля $\{CH_4\}$, образовавшегося в ходе деструкции углей, кислородом до $\{CO_2\}$:



$$Q_2 = \Delta H_0 * \{CH_4\} / (m_{CH_4}) = - 810\,096 * 24,1 / 16 = - 1\,218\,980 \text{ кДж.}$$

- Тепла окисления углерода до $\{CO\}$ при протекании восстановительных процессов:



$$Q_3 = \Delta H_{0_1773} * \{CO\} / (m_{CO}) = - 117\,955 * 74,3 / 28 = - 312\,827,8 \text{ кДж.}$$

$$\text{Итого приход тепла: } Q_{\text{прих}} = Q_1 + Q_2 + Q_3 = - 1\,957\,606 \text{ кДж } (- 543,78 \text{ кВт}).$$

III. Расчет расхода тепла

III.I. Расход тепла на эндотермические реакции:

На диссоциацию (NiO)



$$Q_{NiO} = \Delta H_{0_1773} * [Ni] / (m_{Ni}) = 250\,120 * 10 / 58,7 = 42\,663,3 \text{ кДж,}$$

На диссоциацию (Fe_2O_3):



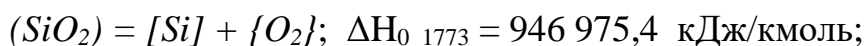
$$Q_{Fe_2O_3} = \Delta H_{0_1773} * [Fe] / (m_{Fe}) = 802\,934,6 * 85 / 111,7 = 611\,025 \text{ кДж.}$$

На диссоциацию (Cr_2O_3):



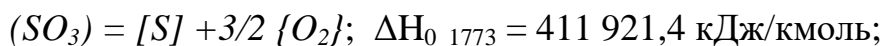
$$Q_{Cr_2O_3} = \Delta H_{0_1773} * [Cr] / (m_{Cr}) = 1\,123\,268,9 * 1,3 / 104,0 = 13\,622,1 \text{ кДж,}$$

На диссоциацию (SiO_2):



$$Q_{SiO_2} = \Delta H_{0_1773} * [Si] / (m_{Si}) = 946\,975,4 * 1,9 / 28,1 = 64\,233,5 \text{ кДж,}$$

На диссоциацию (SO_3):



$$Q_{SO_3} = \Delta H_{0_1773} * [S] / (m_S) = 411\,921,4 * 0,2 / 32,1 = 2\,152,0 \text{ кДж,}$$

На диссоциацию (P_2O_5):

$$(P_2O_5) = 2 [P] + 5/2 \{O_2\}; \Delta H_{0_1773} = 1\,238\,339,3 \text{ кДж/кмоль};$$

$$Q_{P_2O_5} = \Delta H_{0_1773} * [P] / (m_P) = 1\,238\,339,3 * 0,2 / 61,9 = 3\,149,4 \text{ кДж}.$$

Итого расход тепла на эндотермические реакции: $Q_{\text{энд}} = 736\,844,9 \text{ кДж}$ (204,68 кВт).

III. II Расход тепла на физическое тепло, выносимого из печи жидкими сплавом, шлаком, пылью и газом:

– Расход тепла на нагрев сплава от 800 до 1500 °C:

	ΔH_{0_1073}	ΔH_{0_1773}	ΔH_0
Теплосодержание кг-атома Ni, кДж/кмоль	24 405,9	67 067	42 661,1
Теплосодержание кг-атома Fe, кДж/кмоль	28 655,5	57 143	28 487,4
Теплосодержание кг-атома Cr, кДж/кмоль	21 738,9	49 517	27 778,1
Теплосодержание кг-атома Si, кДж/кмоль	18 880,9	88 586	69 705,2
Теплосодержание кг-атома S, кДж/кмоль	78 204,2	91 699	13 494,3
Теплосодержание кг-атома P, кДж/кмоль	85 754,6	98 819	13 064,5
Теплосодержание кг-атома C, кДж/кмоль	13 393,2	29 884	16 490,5

Теплосодержание [Ni] в сплаве = 7 276,8 кДж;

Теплосодержание [Fe] в сплаве = 43 357,2 кДж;

Теплосодержание [Cr] в сплаве = 673,7 кДж;

Теплосодержание [Si] в сплаве = 4 728,1 кДж;

Теплосодержание [S] в сплаве = 70,5 кДж;

Теплосодержание [P] в сплаве = 66,5 кДж;

Теплосодержание [C] в сплаве = 2 059,4 кДж;

Итоговое теплосодержание $Q_{\text{сплав}} = 58\,232,2 \text{ кДж}$ (16,176 кВт).

– Расход тепла на нагрев шлака от 800 до 1500 °C:

	ΔH_{0_1073}	ΔH_{0_1773}	ΔH_0
Теплосодержание кг-атома NiO, кДж/кмоль	198 148	157 700	40 447,7
Теплосодержание кг-атома FeO, кДж/кмоль	224 145	155 730	68 415,3
Теплосодержание кг-атома Cr_2O_3 , кДж/кмоль	1 040351	948 198	92 153,3
Теплосодержание кг-атома SiO_2 , кДж/кмоль	860 388	807 695	52 693,4
Теплосодержание кг-атома CaO, кДж/кмоль	596 529	559 649	36 879,8
Теплосодержание кг-атома Al_2O_3 , кДж/кмоль	1 588459	1 496700	91 759,5
Теплосодержание кг-атома MgO, кДж/кмоль	564 941	527 837	37 104,5
Теплосодержание кг-атома S, кДж/кмоль	78 204	91 699	13 494,3
Теплосодержание кг-атома P_2O_5 , кДж/кмоль	13 393,2	29 884	16 490,5

Итоговое теплосодержание $Q_{\text{шлак}} = 835\,102,4$ кДж (231,973 кВт).

– Расход тепла на нагрев пыли от 800 до 1500 °C:

	ΔH_{0_1073}	ΔH_{0_1773}	ΔH_0
Теплосодержание кг-атома NiO, кДж/кмоль	198 148	157 700	40 447,7
Теплосодержание кг-атома FeO, кДж/кмоль	224 145	155 730	68 415,3
Теплосодержание кг-атома Cr_2O_3 , кДж/кмоль	1 040351	948 198	92 153,3
Теплосодержание кг-атома SiO_2 , кДж/кмоль	860 388	807 695	52 693,4
Теплосодержание кг-атома CaO, кДж/кмоль	596 529	559 649	36 879,8
Теплосодержание кг-атома Al_2O_3 , кДж/кмоль	1 588459	1 496700	91 759,5
Теплосодержание кг-атома MgO, кДж/кмоль	564 941	527 837	37 104,5
Теплосодержание кг-атома SO_3 , кДж/кмоль	342 393	285 995	56 398,0
Теплосодержание кг-атома P_2O_5 , кДж/кмоль	678 195	613 445	64 750,0

Итоговое теплосодержание $Q_{\text{пыль}} = 81\,717,1$ кДж (22,699 кВт).

– Расход тепла на нагрев отходящих газов от 800 до 1600 °C:

	ΔH_{0_1073}	ΔH_{0_1773}	ΔH_0
Теплосодержание кмоль CO_2 , кДж/кмоль	356 087	309 677	46 410,2
Теплосодержание кмоль H_2O , кДж/кмоль	212 724	175 202	37 522,0

Теплосодержание (CO_2) = 343 583,0 кДж;

Теплосодержание (H_2O) = 557 044,5 кДж;

Итоговое теплосодержание $Q_{\text{отх.газ}} = 83\,932,2$ кДж (23,314 кВт).

– Потери тепла через футеровку:

Оценочная суточная производительность печи: 100,0 т/сут (36 500,0 т/год).

Тепловой поток, идущий из печи через футеровку, внешне проявляется в нагреве стен, свода и подины печи.

Теплоотдача с поверхности кожуха в окружающую среду осуществляется конвекцией и излучением и зависит от температуры теплоотдающих поверхностей и воздуха.

Коэффициент теплоотдачи α_0 : 30,88.

Величина внешней поверхности печи: 385,0 м².

Теплоотдача с внешней поверхности печи: 113 103,22 МДж*сут.

Суммарная теплоотдача: 113 103,22 МДж*сут.

Потери теплопередачей на 1 т сплава составят 1 131 032,2 кДж/т.

Потери тепла через футеровку на 100 кг жидкого сплава 113 103,2 кДж (31,4кВт).

IV. Расход тепла на нагрев первичного угля подины от 800 до 1500 °С.

	ΔH_{0_1073}	ΔH_{0_1773}	ΔH_0	кВт
Теплосодержание кг-атома С, кДж/кмоль	13393,2	29 884	16 490,5	
Теплосодержание С, кДж			31 797,5	8,8

Теплосодержание золы первичного угля:

Теплосодержание FeO, кДж: 2 819,5;

Теплосодержание SiO₂, кДж: 12 727,5;

Теплосодержание CaO, кДж: 41,2;

Теплосодержание Al₂O₃, кДж: 918,6;

Теплосодержание MgO , кДж: 575,3;

Теплосодержание P_2O_5 , кДж: 0,0024.

Итоговое теплосодержание $Q_{\text{перв.уг.}} = 48\,879,6$ кДж (13,578 кВт).

Тепловой баланс второй восстановительной стадии плавки на 100 кг сплава демонстрирует

Таблица 16 и на 1 000 кг сплава демонстрирует Таблица 17:

Таблица 16 – Тепловой баланс второй восстановительной зоны

Приход тепла	кДж	%	Расход тепла	кДж	%
Экзотерм. реакции	1 957 606	100,00	Эндотерм. реакции	736 845	37,64
			Физ.тепло сплава	58 232	2,97
			Физ.тепло шлака	835 102	42,65
			Физ.тепло газов	83 932	4,29
			Физ.тепло пыли	81 717	4,17
			Потери через фут.	113 103	5,78
			Нагрев угл.подины	48 880	2,50
Итого:	1 957 606	100,00	Итого:	1 957 812	100,00

Невязка = 0,01%.

Таблица 17 – Тепловой баланс второй зоны на 1 000 кг сплава

Приход тепла	кВт*ч	%	Расход тепла	кВт*ч	%
Экзотерм. реакции	5 438	100,00	Эндотерм. реакции	2 047	37,64
			Физ.тепло сплава	162	2,97
			Физ.тепло шлака	2 320	42,65
			Физ.тепло газов	233	4,29
			Физ.тепло пыли	227	4,17
			Потери через фут.	314	5,78
			Нагрев угл.подины	136	2,50
Итого:	5 438	100,00	Итого:	5 438	100,00

Невязка = 0,01%.

5.4.2 Тепловой баланс первой зоны предварительного нагрева

В первую зону предварительного нагрева непрерывно поступают рудоугольные брикеты, уложенные в один слой на углеродистую непроницаемую насадку. За счёт тепла газокислородных горелок брикеты и верхний слой насадки прогреваются до 800 °С. В результате из угля, входящего в состав брикетов, и угля углеро-

дистой насадки испаряется влага и выделяются летучие углеводороды. Выделившиеся газы и нагретая шихта вместе с нагретыми продуктами сгорания природного газа поступают во вторую зону агрегата.

I. Исходные условия.

Приход тепла складывается из тепла, выделяемого при окислении природного газа газообразным кислородом до $\{CO_2\}$ и $\{H_2O\}$. Расход природного газа заранее задаётся в материальном балансе.

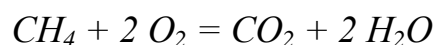
Расход тепла складывается из:

1. тепла, затрачиваемого на нагрев рудугольных брикетов от 25 до $800^{\circ}C$, т.е. на нагрев никелевой руды, вторичного угля и известняка;
2. тепла, затрачиваемого на нагрев первичного угля подины от 25 до $800^{\circ}C$, т.е. на нагрев отдельных компонентов первичного угля;
3. нагрев продуктов сгорания природного газа до $800^{\circ}C$.

Принимаем, что потери тепла через стены и подину печи уже учтены при расчёте второй стадии процесса.

II. Расчет прихода тепла.

Рассчитываем количество образующихся $\{CO_2\}$ и $\{H_2O\}$ при дожигании метана газообразным кислородом:



Количество $\{CO_2\} = 101,91$ кг и $\{H_2O\} = 83,44$ кг.

На дожигание этого количества летучих до $\{CO_2\}$ и $\{H_2O\}$ потребуется газообразного кислорода $Q_{O_2} = 148,2$ кг или $V_{O_2} = 103,73$ м³.

Теплота окисления природного газа газообразным кислородом при $800^{\circ}C$ составляет - 1 856 493 кДж.

III. Расход тепла на физическое тепло шихты, подины и газов:

III.1 Расход тепла на нагрев никелевой руды от 25 до $800^{\circ}C$:

$$\Delta H_{0_298} \quad \Delta H_{0_1073} \quad \Delta H_0$$

Теплосодержание кг-атома NiO, кДж/кмоль	239 700	198 148	41 552,3
Теплосодержание кг-атома Fe ₂ O ₃ , кДж/кмоль	822 999	712 741	110258,0
Теплосодержание кг-атома Cr ₂ O ₃ , кДж/кмоль	1 134700	1 040351	94 348,6
Теплосодержание кг-атома SiO ₂ , кДж/кмоль	910 856	860 388	50 467,6
Теплосодержание кг-атома CaO, кДж/кмоль	634 919	596 529	38 390,3
Теплосодержание кг-атома Al ₂ O ₃ , кДж/кмоль	1 675690	1 588459	87 230,5
Теплосодержание кг-атома MgO, кДж/кмоль	601 599	564 941	36 657,7
Теплосодержание кг-атома SO ₃ , кДж/кмоль	395 764	342 393	53 371,0
Теплосодержание кг-атома P ₂ O ₅ , кДж/кмоль	1 505048	1 356390	148658,0
Теплосодержание кг-атома H ₂ O, кДж/кмоль	285 830	205 040	80 790,0

Итоговое количество тепла необходимое на нагрев никелевой руды составляет 1 426 959,5 кДж.

III.II Расход тепла на нагрев вторичного угля от 25 до 800 °C:

	ΔH_{0_298}	ΔH_{0_1073}	ΔH_0
Теплосодержание кг-атома C, кДж/кмоль	13 393,2	29 884	16 490,5
Теплосодержание кг-атома CH ₄ , кДж/кмоль	74 600,0	30 372	44 228,0
Теплосодержание кг-атома H ₂ O, кДж/кмоль	285830,0	205 040	80 790,0
Теплосодержание золы:			
Теплосодержание кг-атома NiO, кДж/кмоль	239 700	198 148	41 552,3
Теплосодержание кг-атома FeO, кДж/кмоль	267 270	224 145	43 125,0
Теплосодержание кг-атома SiO ₂ , кДж/кмоль	910 856	860 388	50 467,6
Теплосодержание кг-атома CaO, кДж/кмоль	634 919	596 529	38 390,3
Теплосодержание кг-атома Al ₂ O ₃ , кДж/кмоль	1 675690	1 588459	87 230,5
Теплосодержание кг-атома MgO, кДж/кмоль	601 599	564 941	36 657,7
Теплосодержание кг-атома SO ₃ , кДж/кмоль	395 764	342 393	53 371,0
Теплосодержание кг-атома P ₂ O ₅ , кДж/кмоль	1 505048	1 356390	148658,0

Итоговое количество тепла необходимое на нагрев вторичного угля составляет 68 150,7 кДж.

III.III Расход тепла на нагрев известняка от 25 до 800 °C:

	ΔH_{0_298}	ΔH_{0_1073}	ΔH_0
Теплосодержание кг-атома Fe_2O_3 , кДж/кмоль	822 999	712 741	110258,0
Теплосодержание кг-атома SiO_2 , кДж/кмоль	910 856	860 388	50 467,6
Теплосодержание кг-атом CaCO_3 , кДж/кмоль	1 206599	1 120234	86 365,0
Теплосодержание кг-атома Al_2O_3 , кДж/кмоль	1 675690	1 588459	87 230,5
Теплосодержание кг-атома MgO , кДж/кмоль	601 599	564 941	36 657,7
Теплосодержание кг-атома SO_3 , кДж/кмоль	395 764	342 393	53 371,0
Теплосодержание кг-атома P_2O_5 , кДж/кмоль	1 505048	1 356390	148658,0
Теплосодержание кг-атома H_2O , кДж/кмоль	285 830	205 040	80 790,0

Итоговое количество тепла необходимое на нагрев известняка составляет 146 437,9 кДж.

III.IV Расход тепла на нагрев первичного угля от 25 до 800 °C:

	ΔH_{0_298}	ΔH_{0_1073}	ΔH_0
Теплосодержание кг-атома C, кДж/кмоль	13 393,2	29 884	16 490,5
Теплосодержание кг-атома CH_4 , кДж/кмоль	74 600,0	30 372	44 228,0
Теплосодержание кг-атома H_2O , кДж/кмоль	285830,0	205 040	80 790,0
Теплосодержание золы:			
Теплосодержание кг-атома NiO , кДж/кмоль	239 700	198 148	41 552,3
Теплосодержание кг-атома FeO , кДж/кмоль	267 270	224 145	43 125,0
Теплосодержание кг-атома SiO_2 , кДж/кмоль	910 856	860 388	50 467,6
Теплосодержание кг-атома CaO , кДж/кмоль	634 919	596 529	38 390,3
Теплосодержание кг-атома Al_2O_3 , кДж/кмоль	1 675690	1 588459	87 230,5
Теплосодержание кг-атома MgO , кДж/кмоль	601 599	564 941	36 657,7
Теплосодержание кг-атома SO_3 , кДж/кмоль	395 764	342 393	53 371,0
Теплосодержание кг-атома P_2O_5 , кДж/кмоль	1 505048	1 356390	148658,0

Итоговое количество тепла необходимое на нагрев первичного угля составляет 131 999,6 кДж.

III.V Расход тепла на нагрев продуктов сгорания природного газа от 25 до 800 °C:

	ΔH_{0_298}	ΔH_{0_1073}	ΔH_0
Теплосодержание кмоля CO_2 , кДж/кмоль	356 087	309 677	46 410,2
Теплосодержание кмоля H_2O , кДж/кмоль	212 724	175 202	37 522,0

Количество тепла необходимое на нагрев продуктов сгорания составляет 83 932,2 кДж.

Общее количество необходимого тепла составляет 1 857 480 кДж.

Тепловой баланс первой зоны предварительного нагрева на 100 кг сплава демонстрирует Таблица 18 и на 1 000 кг сплава Таблица 19 отражает :

Таблица 18 – Тепловой баланс первой зоны на 100 кг сплава

Приход тепла	кДж	%	Расход тепла	кДж	%
Экзотерм. реакции	1 856 493	100,00	Нагрев ник. руды	1 426 959	76,04
			Нагрев втор.угля	87 231	4,65
			Нагрев известняка	146 438	7,80
			Нагрев перв. угля	132 000	7,03
			Нагрев прод. газа	83 932	4,47
Итого:	1 856 493	100,00	Итого:	1 876 560	100,00

Невязка = 1,07 %.

Таблица 19 – Тепловой баланс первой зоны на 1 000 кг сплава

Приход тепла	кВт*ч	%	Расход тепла	кВт*ч	%
Экзотерм. реакции	5 157	100	Нагрев ник. руды	3 964	76,04
			Нагрев втор.угля	242	4,65
			Нагрев известняка	407	7,80
			Нагрев перв. угля	367	7,03
			Нагрев прод. газа	233	4,47
Итого:	5 157	100	Итого:	5 213	100

Невязка = 1,07 %.

5.5 Оценка экономической эффективности процесса

По расчетам материального и теплового балансов была рассчитана примерная себестоимость продукта производимого в непрерывном кислородном реакторе для ферроникеля, содержащего 10% никеля.

Расчет производился по курсу 1 \$ = 55 руб. на 122,27 кг никеля. Детальный расчет себестоимости продукта плавки в агрегате – непрерывный кислородный реактор, отражает Таблица 20.

Таблица 20 – Расчет себестоимости продукта

Материалы	Расход кг/т ФНи	Цена	Сумма	\$/1 кг Ni
Никелевая руда	12350,40			2,00
Известняк	474,30	50,0	23,71	0,19
Газовый уголь	2863,70	50,91	145,79	1,19
Кварцит	0,00			
Кислород (суммарн.)	4209,80	0,06	244,93	2,00
Полная себестоимость (без учета стоимости Fe – 200 \$)				6,74

При такой себестоимости готового ферроникеля данная технология является экономически эффективным и рентабельным способом переработки бедной окисленной никелевой руды.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработана новая экспериментальная методика, воспроизводящая в лабораторных условиях поведение рудугольного брикета в реальных промышленных агрегатах – метод «большого» образца. На основании измерений температуры образца и состава газовой фазы методика позволяет рассчитать скорость восстановления, степень восстановления и кинетические константы процесса карботермического восстановления.

2. Изучены кинетические закономерности карботермического твёрдожидкофазного восстановления окисленной никелевой руды с содержанием никеля $\sim 1\%$. Установлено, что наиболее правдоподобны значения порядка реакции (n) для карботермического восстановления бедной окисленной никелевой руды между 1 и 2 в случае полукокса и шубаркульского угля при значениях энергии активации 300 - 1000 кДж/моль. В случае древесного угля эти величины сильно разнятся, вероятно, одновременно протекает много разнородных процессов. Предположительно процесс протекает в смешанном режиме с одновременным контролем внутренним массопереносом и химической реакцией.

3. Определены оптимальные условия карботермического восстановления бедной окисленной никелевой руды в промышленных условиях – фракция 0,63 мм, тип восстановителя – полукокс при концентрации 5%, температура процесса 1500⁰С. При таких условиях достигается концентрация никеля в ферроникеле не менее 10%, степень извлечения никеля в металл превышает 98%, при этом продолжительность процесса составляет не более 12 минут.

4. Определены оптимальные технологические параметры для переработки богатого техногенного никелевого сырья – гальваношламов, с получением сплава с $[\text{Ni}] \geq 60\%$, при степени извлечения никеля более 92%.

5. Разработана и предложена усовершенствованная технология прямого получения металла в кислородном реакторе, в которой восстановление рудугольных брикетов из бедной окисленной никелевой руды происходит на поверхности непроницаемой подвижной угольной насадки. Образующиеся металл и шлак остаются в

виде корольков на поверхности подвижной насадки и извлекаются механически. Источником тепла являются экзотермические реакции окисления монооксида углерода. Дефицит тепла для процесса покрывается за счет дожигания летучих веществ газового угля, из которого формируется насадка. При этом, твердый угольный остаток формирует попутный продукт – полукокс, используемый затем в составе рудоугольных брикетов.

6. Разработана методика расчета материально-тепловых балансов НКР, основанная на разбиении реактора на зону предварительного нагрева и восстановительную зону. Алгоритм расчёта сводится к чередующемуся расчёту материальных (методом балансовых уравнений) и тепловых балансов отдельных зон до полного их схождения. Расчётный расход на 1 т ферроникеля с 10% никеля составляет: 12,6 т никелевой руды, 0,98 т известняка, 0,43 т полукокса.

7. Технология выплавки ферроникеля из бедной окисленной никелевой руды прошла успешную промышленную апробацию на прототипе непрерывного кислородного реактора на базе ЗАО «Камышинский литейно – ферросплавный завод» (Волгоградская обл., г. Камышин). Испытания подтвердили рентабельность и высокие технико-экономические показатели процесса: при полной себестоимости 6,5-7,0 \$/кг Ni и рыночной стоимости 9 - 10 \$/кг.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Л.И. Леонтьев, В.И. Жучков, А.В. Жданов, В.Я. Дашевский. Современное состояние ферросплавного производства в России // Сталь. – 2015. - № 10. – С. 21 – 25.
- 2 Столбов А.Г., Савельева С.Б., Гринь Ю.А. Перспективы устойчивого развития никелевой промышленности России в условиях перехода мировой экономики к новому технологическому укладу // Вестник Мурманского государственного технического университета. - 2016. - Т. 19. - № 2. - С. 528 – 535.
- 3 А.В. Павлов, Е.А. Бут, Р.М. Мустафин, А.В. Никитин, И.Н. Бабич. Повышение глубины переработки бедного железорудного сырья с использованием внедоменных бескоксовых технологий // Рациональное освоение недр. – 2015. - №5-6. – С. 83 – 92.
- 4 Потылицын В.А., Тарасов А.В. 80 лет с начала производства никел. // Цветная металлургия. - 2013. - № 6. - С. 6 – 11.
- 5 Никитин К.К. Глазковский А.А. Никеленосные коры выветривания ультрабазитов и методы их изучения. – М.: Недра, 1970. – 216 с.
- 6 Бугельский Ю.Ю., Витовская И.В., Никитина А.П. Экзогенные рудообразующие системы кор выветривания– М.: Наука, 1990. – 244 с.
- 7 Жатканбаев Е.Е., Жатканбаева Ж.К., Жакиенова А.Т. Обзор существующих технологий переработки силикатных никелькобальтовых руд. // Национальная Ассоциация Ученых. - 2015. – № 2–2 (7). - С. 164 – 167.
- 8 Пименов Л.И. Михайлов В.И. Переработка окисленных никелевых руд.- М. Металлургия, 1972. – 336 с.
- 9 Тавастшерна С.С. Доброхотова Е.В. Исследование кричного способа переработки окисленных никелевых руд // Тр. Ин-та Гипроникель. – 1985. – вып. 3. – С. 38 – 61.
- 10 Тавастшерна С.С., Петрова З.Н. Кричный способ переработки окисленных никелевых руд. – 1958. – вып. 3. – С. 187 – 195.

11 Диомидовский Л.А., Онищин Б.П., Линев В.Д. Металлургия ферроникеля. – М.: Metallurgy, 1983. – 184 с.

12 Энциклопедический словарь Ф.А. Брокгауза и И.А. Ефрона

13 Садыхов Г.Б., Анисонян К.Г., Олюнина Т.В. Исследования по восстановительному обжигу магнезиальных латеритных руд во вращающихся печах с прямым получением ферроникеля // Сб. трудов конф. «Физико-химические основы металлургических процессов. – Москва, 2017 г.

14 Быстров В.П., Бруэк В.Н., Пичугин О.В., Лозицкий В.Ю. Плавка окисленной никелевой руды в печи Ванюкова на штейн // Цветные металлы. – 2009. - № 10. – С. 19 – 21.

15 Ковган П.А., Абуов М.Г., Едильбаев А.И. Перспективные технологии переработки бедных окисленных никелевых руд // Цветные металлы. – 2008. - № 2. – С. 43 – 45.

16 Гуцин С.Н. Теплотехника и теплоэнергетика металлургического производства: Учеб. для вузов / С.Н. Гуцин [и др.]. - М.: Metallurgy, 1993. - 366с.

17 Ванюков А.В., Быстров В.П., Васкевич А.Д. и др. Плавка в жидкой ванне: Учебник для вузов / Издательство: Metallurgy, 1988. – 208 с.

18 Федоров А.Н., Комков А.А., Бруэк В.Н. и др. Освоение процесса Ванюкова для переработки окисленных никелевых руд на Южно-Уральском никелевом комбинате /Цветные металлы. – 2007. - № 12. – С. 33 – 37.

19 Щетинин А.П., Быстров В.П., Салихов З.Г., Головлев Ю.И. Новые подходы к повышению эффективности переработки окисленных никелевых руд // Цветные металлы. – 2003. - № 11. – С. 42 – 43.

20 Цымбулов Л. Б. Князев М. В., Цемехман Л.Ш. и др. Анализ различных вариантов технологической схемы переработки окисленных никелевых руд на ферроникель с применением двухзонной печи Ванюкова // Цветные металлы. - 2010. - № 10. - С. 15 - 21.

21 Старых Р.В., Пахомов Р.А. Особенности плавки окисленных никелевых руд в агрегате барботажного типа. I. Термодинамический анализ плавов. // Металлы. - 2015. - № 5. - С. 3 – 14.

22 Старых Р.В., Пахомов Р.А. Особенности плавки окисленных никелевых руд в агрегате барботажного типа. II. Экспериментальные исследования. // Металлы. - 2016. - № 4. - С. 10 – 14.

23 Патент на изобретение № 2639396 РФ. Способ пирометаллургической переработки окисленной никелевой руды / Вусихис А.С., Леонтьев Л.И., Селиванов Е.Н., Подгородецкий Г.С. // Дата регистрации 10.01.2017. Патентообладатель: УРО РАН.

24 Шабля Н.В., Заикин Н.А., Подгородецкий Г.С., Козлова О.Н. Разработка технологии получения товарного ферроникеля из легированных чугунов, выплавленных из окисленных никелевых руд Южного Урала // Сб. док-в: Современные проблемы горно-металлургического комплекса. Наука и производство материалы Двенадцатой Всероссийской научно-практической конференции. - 2015. - С. 329.

25 Ковган П.А. Новые рубежи цветной металлургии // Сб. науч. Тр. Гинццветмета. – 2002. – С. 78 – 84.

26 Пахомов Р.А., Старых Р.В. Особенности плавки окисленных никелевых руд в агрегате барботажного типа. I. Термодинамический анализ плавок // Металлы. - 2015. - № 5. - С. 3 - 14.

27 Патент № 2092587 РФ. Способ переработки окисленных никельсодержащих материалов // Дата регистрации 1998. Патентообладатель: АООТ «Южуралникель».

28 Yucel O., Turan A., Yildirim H. Investigation of pyrometallurgical nickel pig iron (NPI) production process from lateritic ores / 3rd International Symposium on High-Temperature Processing, TMS (The Minerals, Metals & Material Society). – P. 17 - 23.

29 Захаров Б.Н, Воробьев В.А. Шахтная плавка окисленных никелевых руд и конвертирование никелевых штейнов. - М.: Металлургия, 1974, - 167 с.

30 Смирнов В.И. Шахтная плавка в металлургии цветных металлов. – Свердловск: Metallurgizdat, 1955. – 520 с.

31 Гасик М. И., Лякишев Н. П. Теория и технология электрометаллургии ферросплавов. Учебник для вузов. - М.: СП Интермет Инжиниринг, 1999.

32 Усевич М.М., Ежов Е.И., Войханская Н.Я. Исследование в области технологии производства никеля и кобальта // Труды института Гипроникель. – 1986. – С. 15 – 28.

33 Потапова М.В. Разработка технологической схемы производства рафинированного ферроникеля из бедных железохромоникелевых руд: Автореф. дис канд. техн. наук. – Магнитогорск, 2006, - 20 с.

34 Резник И.Д. Совершенствование шахтной плавки окисленных никелевых руд. – М.: Metallurgy, 1983. – 190 с.

35 Красильников Л.Г. Геологические особенности месторождений, вещественный состав руд и основные методы использования никелевых руд СССР // Труды ин-та Гипроникель. – 1969. – Вып. 39 - 40. – 270 с.

36 Бигеев В.А., Потапова М.В., Гаряева Я.С. Выбор и определение расхода восстановителя при получении ферроникеля частичным восстановлением металлургических шлаков ОАО «Уфалейникель» // Наука и производство Урала. – 2012. - №8. – С. 40 - 43.

37 Пименов Л. И., Михайлов В. И. Переработка окисленных никелевых руд. — М.: Metallurgy, 1972. – 99 с.

38 Попов В.М. Комбинированный способ переработки окисленных никелевых руд // Цветные металлы. – 2003. - № 12. - С. 30-32

39 Захаров Б. Н., Попов В. М. // Цветные металлы. - 2002. - № 4. - С. 27–29.

40 Пахомов Р.А., Старых Р.В. Предварительное восстановление окисленных никелевых руд. // Металлы. – 2014. - № 6. – С. 3 – 11.

41 Оищин Б.П., Вернер Б.Ф., Вычеров В.Г. Электроплавка окисленных никелевых руд на ферроникель. – М.: Цветметинформация, 1966. – 120 с.

42 Kotze I.J. Pilot plant production of ferronickel from nickel oxide ores and dusts in a DC arc furnace / Minerals Engineering. – 2002. – V. 15, - № 11. - P. 1017 – 1022.

43 Reynolds Q.G., Jones R.T. Semi-empirical modelling of the electrical behavior of DC-arc smelting furnaces // the Journal of The South African Institute of Mining and Metallurgy. – 2004. - № 6. – P. 1 – 7.

44 Резник И.Д., Ермаков Г.П., Шнеерсон Я.М. Никель: В 3 т. Т. 2. Окисленные никелевые руды. Характеристика руд. Пирометаллургия и гидрометаллургия окисленных никелевых руд. - М. : ООО "Наука и технологии", 2001. – 468 с.

45 Ковган П.А. Новые рубежи цветной металлургии // Сб. науч. Тр. Гинцветмета. – 2002. – С. 78 – 84.

46 Справочник теплоэнергетика предприятий цветной металлургии / Под ред. О.А. Багрова и З.Л. Берлина. – М.: Металлургия, 1982. – 456 с.

47 Леонтьев Л.И. Пирометаллургическая переработка комплексных руд / Л.И. Леонтьев, Н.А. Ватолин, С.В. Шаврин, Н.С. Шумаков. – М.: Металлургия, 1997. – 432 с.

48 Селиванов Е.Н., Танутров И.Н., Свиридова М.Н., Сергеева С.В. Применение электропечей постоянного тока для переработки уральских окисленных никелевых руд // Цветная металлургия. -2015. - № 3. - С. 27 – 33.

49 Селиванов Е.Н., Сергеева С.В., Танутров И.Н., Колмачихин В.Н. Опытные промышленные испытания электроплавки на ферроникель руд Куликовского и Серовского месторождений. // Электromеталлургия. - 2015. - №1. С. 28 – 31.

50 Кормилицын С. П., Цемехман Л. Ш., Афанасьев С. Г. Рафинирование и обогащение ферроникеля. — М.: Металлургия, 1976. – 240 с.

51 Селиванов Е.Н., Книсс В.А., Резник И.Д. Перспективы производства никеля из окисленных никелевых руд Урала // Матер. Конф. Научные основы и практика разведки и переработки руд и техногенного сырья. – Екатеринбург: АМБ, 2003. – С. 177 – 184.

52 Yildirim H., Morcali H., Turan A., Yucel O. Nickel pig iron production from lateritic nickel ores. // 13th International Ferroalloys Congress Efficient technologies in ferroalloys industry, 2013, Almaty, Kazakhstan.

53 Патент № 2109817 РФ. Способ получения чугуна и ферросплавов / Григорян В.А., Павлов А.В., Вегман Е.Ф., Сёмин А.Е., Щербаков В.А. //. Патентообладатель МИСиС.- Приоритет изобретения 16.10.97.

54 Григорян В.А., Павлов А.В., А.Е. Сёмин А.Е., Щербаков В.А., Вегман Е.Ф., Кожевников Н.Г., Амерханов С.З. Новый энергосберегающий способ выплавки чугуна и ферросплавов // Сб. докладов на 5 конгрессе ассоциации сталеплавильщиков г. Рыбница, Молдавия, 1998.

55 Григорян В.А., Павлов А.В., А.Е. Сёмин А.Е., Косырев К.Л., Амерханов С.З., Мустафин Р.М. Выплавка чугуна и ферросплавов в кислородном реакторе // Труды международной конференции «Металлургия и металлурги XXI века» - Москва: МИСиС, - 2001 г. - с. 55-73.

56 Павлов А.В. Физико-химические свойства поливалентных элементов в расплавах и разработка энергосберегающих металлургических технологий: дисс. д-ра техн. Наук. – Москва: 2002 г. – 360 с.

57 Сталь на рубеже столетий. Колл. авторов. Под научной редакцией Ю.С. Карабасова. – М.: МИСиС, - 2001 – 664 с.

58 Патент № 2313595 (Япония). Способ получения ферроникеля и способ получения исходного материала для получения ферроникеля / Танака Хидетоси (JP), Харада Такао (JP), Сугитацу Хироси (JP), Мияхара Ицуо (JP), Кобаяси Исао (JP). // Патентообладатель КАБУСИКИ КАЙСЯ КОБЕ СЕЙКО СЕ (JP).

59 Barkas J., Drivers and risks for nickel demand // 7th International China Nickel Conference. - Shanghai, China, 2010.

60 Мащенко В.Н. Совершенствование технологии брикетирования окисленных никелевых руд Серовского месторождения: Автореф. дис канд. техн. наук. – Екатеринбург, 2007. - 20 с.

61 Равич Б.М., Брикетирование в цветной и черной металлургии. - М.: Металлургия, 1975. – 232 с

62 Равич Б.М., Брикетирование руд. - М.: Недра, 1982. – 183 с.

63 Лурье Л.А. Брикетирование в черной и цветной металлургии. - М.: Металлургиздат, 1963. – 324 с.

64 Данилова Ю.С., Перистый М.М. Производство железорудных брикетов – перспективный способ подготовки металлургических отходов // Сборник докладов

XXI Всеукраинской научной конференции. Т.1. Донецк: ДонНТУ, ДонНУ.– 2011. – с. 67-68.

65 Хорошавин Л. Metallургические брикеты нового поколения сокращают продолжительность плавки металлов // Уральский рынок металлов. – 2006. – №7. – с. 39 - 42.

66 Котенев В. И, Барсукова Е. Ю. Технология и экономика производства брикетов из мелкодисперсных отходов металлургических и коксохимических производств для экономически выгодной замены ими традиционной шихты сталеплавильного, доменного и ферросплавного переделов и способ его производства // 7-й Международный Конгресс сталеплавильщиков. – Москва, 2002.

67 Ожогин В.В., Томаш А.А., Ковалевский И.А. Брикетирование как полноправный метод окускования металлургического сырья // Metallургические процессы и оборудование. – 2005. – №2. – с. 54-58.

68 Ожогин В.В. Основы теории и технологии измельченного металлургического сырья. – Мариуполь: ПГТУ, 2010. – 442 с.

69 Елишевич А.Т. Брикетирование полезных ископаемых. - М.: Недра, 1989. – 300 с.

70 Менковский М.А., Равич Б.М., Окладников В.П. Связующие вещества в процессах окускования горных пород. - М.: Недра. – 1977. – 183 с.

71 Ушаков К.И., Фельман Р.И., Садыков В.И. Брикетирование в цветной металлургии // Обзорная информация института ЦНИИцветмет экономики и информации. – 1979. - № 11. – 83 с.

72 Носков В.А., Баюл К.В. Обзор исследований процесса брикетирования мелкофракционных материалов в валковых прессах. Фундаментальные и прикладные проблемы черной металлургии // Сб. научн. трудов ИЧМ НАН Украины, 2005. – № 11. – С. 289 - 293

73 Бижанов А.М., Стил Р.Б., Подгородецкий Г.С., Курунов И.Ф., Дашевский В.Я., Коровушкин В.В. Брикеты экструзии (БРЭКСы) для производства ферросплавов. // Metallург. – 2012. - № 12., С. 52 – 57.

74 Смирнов В.И., Худяков И.Ф., Набойченко С.С. Выбор способа подготовки окисленных никелевых руд к шахтной плавке. // Цветные металлы. - 1967. - №3. - С. 52 - 56.

75 Худяков И.Ф., Набойченко С.С. Брикетирование окисленных никелевых руд // Цветные металлы. - 1967. - № 7. - С. 52-56.

76 Дашевский Я.И. Брикетирование железной руды с применением основных добавок. Опыты брикетирования железной руды с добавкой гидрата извести, известняка, гидрата магнезии и доломита. Способы определения прочности брикетов. // Экспресс-информация ВИНТИ, Сер. Черная металлургия. - 1960. - № 2. - Реф. 8.

77 Буркин С. П., Логинов Ю.Н., Бабайлов Н.А. Моделирование валкового брикетирования сыпучих материалов. // Вторичные ресурсы.- 1997. - №6. - С. 65 - 67.

78 Логинов Ю.Н., Буркин С. П., Бабайлов Н.А. Влияние формы инструмента на граничные условия и уплотнение при валковом брикетировании. // Сталь. - 2000. - №9. - С. 87-91.

79 Логинов Ю.Н. Влияние газовой фазы на процесс брикетирования. // Сталь. - 2000. - №8. - С. 80.

80 Полянский Л.И., Кобелев В.А., Пузанов В.П. Технология и оборудование для брикетирования тонкодисперсных материалов без введения связующих веществ.// Сб. междунар. Конф. «Проблемы и перспективы развития ферросплавного производства». - Актобе, 2003.

81 Вегман Е.Ф. Окускование руд и концентратов. - М.: Металлургия, 1976. – 288 с.

82 Ушаков К.И., Фельман Р.И., Садыков В.И. Брикетирование в цветной металлургии. - М.: ЦИИИЭИ ЦМ, 1979.

83 Резник И.Д. Основы металлургии. Т. 1., ч. 2. Подготовка сырья к металлургическому переделу. - М.: Металлургиздат, 1961. – С. 388 -498.

84 Пименов Л. И., Михайлов В.И. Переработка окисленных никелевых руд. М.: Металлургия, 1972. – 336 с.

85 У. Уэндландт, Термические методы анализа./ Пер. с англ. под редакцией В. А. Степанова и В. А. Берштейна. - М.: «Мир», 1978.

86 Сергеева С.В. Разработка электротермической технологии производства ферроникеля из уральских серпентинитовых руд: дисс. канд. техн. наук, Екатеринбург, 2017.

87 Хеммингер, В, Хене, Г, Калориметрия. Теория и практика./ Пер. с англ. О. Б. Саламатиной. – М.: Химия. 1989. С. 175.

88 Шаталова Т.Б., Шляхтин О.А., Веряева Е. Методы термического анализа. – М: МГУ им. Ломоносова, 2011. – 72 с.

89 Цемехман Л.Ш., Цымбулов Л.Б. Современные проблемы пирометаллургической переработки окисленных никелевых руд России. // Цветные металлы. - 2016. - № 11. - С. 38 – 44.

90 Павлов А.В., Бут Е.А. Изучение твердожидкофазного карботермического восстановления никеля из рудоугольных брикетов. // Известия Высших Учебных Заведений. Черная Metallургия, 2018. - № 61 (2). – С. 120 – 127.

91 Иоффе И., Письмен Л. Инженерная химия гетерогенного катализа. - М.: Химия. 1965. – 456 с.

92 Арсентьев П.П., Падерин С.Н., Серов Г.В. и др. Экспериментальные работы по теории металлургических процессов. - М.: Metallургия. 1989. – 288 с.

93 Байсанов А.С., Такенов Т.Д., Толымбеков М.Ж. и др. Определение величины энергии активации фазовых превращений в железомарганцевых рудах. // Мат-лы межд. Науч.-практ.конф., посв. 80-летию Е.А. Букетова «Академик Е.А. Букетов – ученый, педагог, мыслитель» / Караганды. 2005. Т.3. - с. 76 - 81.

94 Фиалко М.В. Неизотермическая кинетика в термическом анализе. - Томск: Изд-во Томск.ун-та. 1981. - 110 с.

95 Пилюян Г.О., Новиков О.С. Термографический и термогравиметрический методы определения энергии активации процессов диссоциации // Журнал неорганической химии. -1967. – Т. 12. - № 3. – С. 602 - 604.

96 Падерин С.Н., Серов Г.В. Термодинамика и кинетика металлургических процессов. Учебное пособие № 14. Ч. 2. – МИСиС. Изд.: ОАО «ВыксаПолиграфИздат», 2008. – 112 с.

97 Мизин В.Г., Серов Г.В. Углеродистые восстановители для ферросплавов. - М.: Металлургия, 1976. - 272 с.

98 Мащенко В.Н., Книсс В.А., Кобелев В.А., Полянский Л. И. Подготовка окисленных никелевых руд к плавке. - Екатеринбург: УрО РАН, 2005. – 316 с.

99 Смирнов В.И., Худяков И.Ф., Набойченко С.С. Выбор способа подготовки окисленных никелевых руд к шахтной плавке. // Цветная металлургия. – 1967. – № 3. – с. 24 - 26.

100 Мащенко В.Н. Совершенствование технологии брикетирования окисленных никелевых руд Серовского месторождения: дисс. канд. техн. наук. - Екатеринбург, 2007.

101 Хрущев М.С. О механизме взаимодействия окислов металлов с углеродом. Сообщ. 1 // Черная металлургия. – 1977. - № 2. - с. 13 – 16.

102 Хрущев М.С. О механизме взаимодействия окислов металлов с углеродом. Сообщ. 2 // Черная металлургия. - 1977. - № 4. - с. 13 – 16.

103 Елинек Т.В. Успехи гальванотехники. Обзор мировой литературы за 1996 - 1997 гг. // Гальванотехника и обработка поверхности. 1998. - Том VI. -№ 4. - С. 9 - 23.

104 Л.И. Леонтьев, Л.А. Смирнов, В.И. Жучков, А.В. Жданов, В.Я. Дашевский, С.А Гурова. Состояние и перспективы производства ферросплавов в РФ // Металлург. – 2015. - № 11. – С. 11 – 15.

105 Макаров, В.М. Комплексная утилизация осадков сточных вод гальванических производств (гальваношламов): автореф. дис. д-ра техн. наук. – Иваново, 2001. - 35 с.

106 Колобов Г.А., Бредихин А.И., Чеботарев В.М. Сбор и обработка вторичного сырья цветных металлов, - М.: Металлургия, 1993. - 288 с.

107 Баймаков Ю.В., Журин А.И. Электролиз в гидрометаллургии. - М.: Металлургия, 1977. - 335 с.

108 Zadiranov A.N., Potapov P.V., Pletenev S.S. Nickel galvanic scrap as raw material for production for nickel anodes S-type. Luxor, 1996. - P. 84.

109 Л.Б. Сватовская, М.Н. Латутова, Е.И. Макарова, М.А. Смирнов. Утилизация отходов, содержащих ионы тяжелых металлов и нефтепродукты // Экология и промышленность России. - 2009. - № 3. - С. 35-39.

110 Задиранов А.Н., Плетенев С.С., Потапов П.В. Электролиз как метод переработки никельсодержащих отходов гальванического производства // Гальванотехника и обработка поверхности-96: Тез. докл. Рос. научно-практич. конф. - М., 1996. - С. 48.

111 Пинин Л.Н. Производство ферроникеля из вторичных никельсодержащих отходов. – М.: ЦНИИЦЭИцветмет. Сер. Производство тяжелых цветных металлов, 1983. – вып. 2. – 36 с.

112 Задиранов А.Н., Потапов П.В., Цупак Т.Е., Чернышова И.С, Дровосеков А.Б. Производство никелевых анодов S-типа электролизом никельсодержащего сырья // Оборонный комплекс научно-техническому прогрессу. 1999. - № 2. - С. 24 - 27.

113 Задиранов А.Н. Исследование, разработка и внедрение технологий переработки никелевых и медных техногенных отходов с получением готовой металлопродукции: автореф. дис. д-ра техн. наук. – Москва, 2004. - 35 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ А. АКТ ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННОГО ОПРОБОВАНИЯ ТЕХНОЛОГИИ.

«Утверждаю»



Генеральный директор ЗАО «Камышинский
литейно - ферросплавный завод»

Мкртчан Арарат Мисакович/

Акт опытно - промышленного опробования кислородного реактора

В период с 23 по 25 мая 2016 года на ЗАО «Камышинский литейно - ферросплавный завод» (Волгоградская обл., г. Камышин) проводилось опытно - промышленное опробование нового типа рудовосстановительного агрегата – непрерывного кислородного реактора (НПР). Целью опробования являлось:

- 1) получение в данном агрегате ферроникеля из бедных окисленных никелевых руд;
- 2) проверка эффективности нагрева печи и шихты на брикетах различного состава за счет топлива, который реактор выделяет в процессе.

Непрерывный кислородный реактор, разработанный в Московском государственном институте стали и сплавов (НИТУ «МИСиС»), представляет собой футерованный агрегат прямоугольной формы, линейную нагревательную печь с выкатным подом.

Были подготовлены рудоугольные брикеты различного состава, состоящие из бедной окисленной никелевой руды Буруктадьского месторождения, восстановителя (древесный уголь, шубаркульский уголь и полукокс), флюса - известняк (CaCO_3), в качестве связующего брикетов применяли мелассу – 50% раствор сахара в воде в количестве 2% от массы брикета. Изготовления брикетов проводили методом ударно-вибрационного прессования в стальной пресс-форме. Размеры получаемых брикетов - диаметр -24 мм, высота – 30-35 мм, масса 30-40 г. Готовые брикеты для ускоренного набора прочности сушили в сушильном шкафу при 110 оС в течение 1-2 часов.

Было заготовлено 9 разных по составу брикетов, варьировался тип восстановителя (древесный уголь, шубаркульский уголь и полукокс), которые были подбирались по их реакционной способности и его содержание (содержание восстановителя в брикете 3%, 5% и 10%). Изменяя тип и количество восстановителя, подбирали наиболее подходящий восстановитель и необходимое количество для нового процесса.

На выкатной под с непроницаемой углеродистой насадкой были уложены рудоугольные брикеты размером 20 мм. За счёт тепла газокислородных горелок брикеты и верхний слой насадки прогреваются до 600-800 оС. В результате из угля, входящего в состав брикетов, и угля углеродистой насадки испаряется влага и выделяются летучие углеводороды. Выделившиеся газы реагируют с кислородом и нагревают по расчёту внутреннее пространство печи до 1450 оС, тем самым создавая необходимые условия для протекания восстановительных процессов в брикетах, появляются металлическая и шлаковая фазы, формируются капли расплавов. Источником тепла процесса является тепло от сжигания летучих веществ, выделившихся из углеродистого восстановителя, и тепло от дожигания оксида углерода, образовавшегося в ходе реакций прямого восстановления оксидов шихты углеродом газообразным кислородом, подаваемым кислородными фурмами. Кислородные фурмы устанавливаются в стенах агрегата с шагом 0,5-1 м.

Испытанный на Камышинском литейно - ферросплавном заводе непрерывный кислородный реактор имел длину плавильного пространства 2,5*5*5 м. Реактор оборудован 6 кислородными фурмами. Суммарный расход кислорода через все фурмы составлял 80 м³.

Предварительный нагрев агрегата до 800 оС проводили на газовоздушном дутье, а разогрев до рабочей температуры на кислородном дутье, подаваемом через 6 кислородных фурм.

Для создания коксовой насадки был применен полукокс марки ПК-3 с 15% летучих веществ. Полукокс в количестве 60 кг был помещён в стальную опоку, уплотнён и на его поверхность помещали рудугольные брикеты различного состава из окисленной никелевой руды Буруктальского месторождения с содержанием Ni- 0,81 % и Fe- 22,4 %, восстановителя (полукокса, газового угля или древесного угля) в количестве 3, 5 или 10% от массы брикета и извести в колмчестве 5% от массы брикета.

Всего было проведено 3 опытных плавки. Общая длительность плавки от загрузки брикетов до их выгрузки составляла 40 минут. Зафиксированная при помощи хромель-алюмелевой термопары температура печного пространства в верхней зоне печи составила 1192°C при верхнем пределе измерения температуры данным устройством в 1200 оС. Визуальная оценка температуры поверхности углеродистой насадки составила 1300-1400 оС.

Опытные брикеты частично оплавившись, но разделения из-за недостаточно высокой температуры на отдельные шлаковую и металлическую части не произошло. Из брикетов были изготовлены шлифы и проанализированы на электронном сканирующем микроскопе. В полурасплавившейся массе брикета обнаружены многочисленные неслившиеся частицы металла. Анализ показал, что металлическая часть брикета содержит никель и кобальт в количестве 5 – 15% в зависимости от количества восстановителя в брикете, что подтверждает возможность создания восстановительных условий в непрерывном кислородном реакторе при использовании чисто кислородного дутья.

По результатам опытных плавки с целью увеличения температуры на подине реактора решено увеличить количество углеродистой насадки и сократить время выдержки брикетов в агрегате.

Главный инженер

 /Лужанчук С.В. /

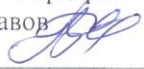
Профессор кафедры Metallургии стали и ферросплавов, д.т.н.

 / Павлов А.В. /

Главный металлург

 /Харитонов О.Д. /

Ассистент кафедры Metallургии стали и ферросплавов

 / Бут Е.А. /

ПРИЛОЖЕНИЕ Б. НОУ-ХАУ



СВИДЕТЕЛЬСТВО О РЕГИСТРАЦИИ НОУ-ХАУ

На основании «Положения о правовой охране секретов производства (ноу-хау) НИТУ «МИСиС», утвержденного ректором «7» апреля 2014 г., проведена регистрация секрета производства (ноу-хау):

ПЕРЕРАБОТКА НИКЕЛЕВЫХ ГАЛЬВАНОШЛАМОВ КАРБОТЕРМИЧЕСКИМ ТВЕРДОЖИДКОФАЗНЫМ СПОСОБОМ С ПОЛУЧЕНИЕМ ФЕРРОНИКЕЛЯ

Правообладатель: *Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»*

Авторы: Бут Екатерина Александровна
Павлов Александр Васильевич
Мустафин Руслан Миниярович
Григорович Константин Всеволодович

Зарегистрировано в Депозитарии ноу-хау НИТУ «МИСиС»
№ 11-338-2015 ОИС от “ 3 ” апреля 2015 г.



Проректор по науке и инновациям

/М.Р.Филонов/