

Центральноукраїнський національний технічний університет  
Центр заочної та дистанційної освіти  
Кафедра матеріалознавства та ливарного виробництва

«Допущено до захисту»  
Зав. кафедри МЛВ  
канд. техн. наук, доцент  
\_\_\_\_\_ Олександр КУЗИК  
« \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 20\_\_ р.

**КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА**  
за другим (магістерським) рівнем вищої освіти на тему:  
**Термодинамічний аналіз фізико-хімічних процесів**  
**виробництва феронікелю**

Виконав здобувач вищої освіти  
II курсу, групи ПМ-24Мз-1  
спеціальності 131  
«Прикладна механіка»  
\_\_\_\_\_ Ярослав КУРОП'ЯТНИК  
« \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 20\_\_ р.

Керівник магістерської роботи  
Старший викладач  
\_\_\_\_\_ Микола БОСИЙ  
« \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 20\_\_ р.

Рецензент  
канд. ф.-м. наук, доцент  
\_\_\_\_\_ Володимир ПИРОГОВ  
« \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 20\_\_ р.

**Центральноукраїнський національний технічний університет**

Факультет: центр заочної та дистанційної освіти

Кафедра: матеріалознавства та ливарного виробництва

Рівень вищої освіти: другий (магістерський)

Галузь знань: 13 «Механічна інженерія»

Спеціальність: 131 «Прикладна механіка»

Освітньо-професійна програма: «Прикладна механіка»

ЗАТВЕРДЖУЮ

Зав. кафедри МЛВ

канд. техн. наук, доцент

\_\_\_\_\_ Олександр КУЗИК

« \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 20\_\_ р.

**ЗАВДАННЯ НА ВИПУСКНУ КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ  
ЗА ДРУГИМ (МАГІСТЕРСЬКИМ) РІВНЕМ ВИЩОЇ ОСВІТИ**

**Куроп'ятника Ярослава В'ячеславовича**

1. Тема роботи: Термодинамічний аналіз фізико-хімічних процесів виробництва феронікелю.

2. Керівник роботи: Босий Микола Вікторович старший викладач

3. Строк подання роботи до захисту: « \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 20\_\_ р.

4. Мета та завдання випускної кваліфікаційної роботи.

Мета: аналіз фізико-хімічних процесів виробництва феронікелю.

Завдання: обґрунтувати напрямок досліджень та актуальність теми; розробити методика досліджень; виконати дослідження та провести аналіз отриманих результатів.

**КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН**

| № з/п | Назва етапів випускної кваліфікаційної роботи                             | Строк виконання етапів роботи | Примітка |
|-------|---|-------------------------------|----------|
| 1     | Опрацювання навчальної та наукової літератури                             |                               |          |
| 2     | Проведення наукових досліджень, обробка фактичного матеріалу              |                               |          |
| 3     | Написання першого варіанта тексту, подання його на ознайомлення керівнику |                               |          |

|   |   |  |  |
|---|---|--|--|
| 4 | Усунення недоліків, написання останнього варіанта тексту                    |  |  |
| 5 | Перевірка роботи на плагіат   |  |  |
| 6 | Зовнішнє рецензування роботи  |  |  |
| 7 | Захист випускної кваліфікаційної роботи на засіданні екзаменаційної комісії |  |  |

Дата видачі завдання

« \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 20 \_\_\_\_ р.

Підпис керівника

\_\_\_\_\_ Микола БОСИЙ

Завдання прийнято до виконання

« \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 20 \_\_\_\_ р.

Підпис здобувача

\_\_\_\_\_ Ярослав КУРОП'ЯТНИК

## ЗМІСТ

|   | стор |
|---|------|
| Анотація.....   | 5    |
| ВСТУП .....   | 10   |
| РОЗДІЛ 1. ОБГРУНТУВАННЯ ОСНОВ ФОРМУВАННЯ<br>ВЛАСТИВОСТЕЙ НІКЕЛЮ І ЙОГО З'ЄДНАНЬ .....                         | 12   |
| 1.1. Система Ni–Fe .....  | 12   |
| 1.2. Система Ni–C.....  | 13   |
| 1.3. Система Ni–Si .....  | 14   |
| 1.4. Система Ni–Al .....  | 15   |
| 1.5. Система Ni–S .....   | 15   |
| 1.6. Система Ni–P .....   | 15   |
| 1.7. Система Ni–O.....  | 17   |
| РОЗДІЛ 2. ТЕХНОЛОГІЯ ВИРОБНИЦТВА ФЕРОНІКЕЛЮ.....  | 19   |
| 2.1. Процес одержання феронікелю в електропечах .....   | 19   |
| 2.2. Рафінування феронікелю.....  | 22   |
| 2.3. Матеріальний баланс виробництва феронікелю.....  | 23   |
| 2.4. Руднотермічні електричні печі.....   | 29   |
| РОЗДІЛ 3. ОБ'ЄКТ І МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕННЯ.....  | 31   |
| 3.1. Об'єкт і предмет дослідження .....   | 31   |
| 3.2. Методика і матеріал дослідження .....  | 31   |
| 3.3. Методика розрахунку термодинамічних характеристик реакцій .....  | 31   |
| РОЗДІЛ 4. ТЕРМОДИНАМІКА ПРОЦЕСІВ У ТОП І РТП .....  | 33   |
| 4.1. Розрахунок термодинамічних характеристик реакцій<br>фізико-хімічних процесів виробництва феронікелю..... | 33   |
| 4.2. Термодинаміка відновлення оксидів нікелю, кобальту,<br>заліза і кремнію .....                            | 33   |
| 4.3. Термодинаміка розподілу нікелю між металом і шлаком в РТП.....   | 39   |
| РОЗДІЛ 5. РЕЗУЛЬТАТИ РОЗРАХУНКУ ТЕРМОДИНАМІЧНИХ<br>ХАРАКТЕРИСТИК РЕАКЦІЙ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ПРОЦЕСІВ             |      |

|  |    |
|--|----|
| ВИРОБНИЦТВА ФЕРОНІКЕЛЮ .....   | 44 |
| 5.1. Результати розрахунків термодинамічних характеристик реакції<br>непрямого відновлення нікелю і заліза із їх оксидів ..... | 44 |
| 5.2. Результати розрахунків термодинамічних характеристик реакції<br>$\text{NiO} + \text{Fe} = \text{FeO} + \text{Ni}$ .....   | 53 |
| РОЗДІЛ 6. АНАЛІЗ РЕЗУЛЬТАТІВ ДОСЛІДЖЕННЯ .....   | 63 |
| 6.1. Теорія відновлення металів .....  | 63 |
| 6.2. Реакції непрямого відновлення заліза, а також реакції<br>прямого відновлення нікелю і заліза .....                        | 63 |
| 6.3. Принцип Потилицина–Ле-Шательє–Брауна .....  | 64 |
| 6.4. Метод комбінування фізико-хімічних процесів<br>виробництва феронікелю .....   | 65 |
| ВИСНОВКИ .....   | 66 |
| СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ .....   | 68 |
| ДОДАТКИ .....  | 69 |
| Додаток 1. Довідка про публікацію .....  | 70 |

## АНОТАЦІЯ

Куроп'ятник Я.В. Термодинамічний аналіз фізико-хімічних процесів виробництва феронікелю, спеціальність 131 «Прикладна механіка», ОПП – «Прикладна механіка», Центральноукраїнський національний технічний університет, Кропивницький, 2025. 70 с. Матеріали ілюстрації 10 іл.

Метою даного дослідження є аналіз фізико-хімічних процесів виробництва феронікелю. Дослідження проводяться методами термодинамічного аналізу фізико-хімічних процесів виробництва феронікелю в середовищі Microsoft Office Excel та MathCAD.

Проведені дослідження: Проаналізовано фізико-хімічні умови, які відбуваються у трубчастих обертових печах, а також у руднотермічних печах по виробництву феронікелю. Встановлено, що в РТП переважають відновлювальні умови, що сприяє достатньо глибокому відновленню нікелю і кобальту. Однак, внаслідок колосальної неоднорідності і нерівноважності вмісту робочого простору РТП і оборотності реакцій відновлювання в ньому, останні ідуть не до кінця, що повинно приводити до помітного вмісту в електропічному шлаку оксидів нікелю, кобальту і заліза і негативно впливати на розподіл нікелю між металом і шлаком. Наслідком цього є значний вміст нікелю в шлаку РТП – в середньому 0,084 % за масою.

На основі сучасних уявлень про структуру і властивості рідких металів і шлаків розглянуто особливості взаємодії компонентів у металевому і шлаковому розплавах РТП ПФК. Встановлено, що в електропічних шлаках ПФК оксид нікелю міцно зв'язаний хімічно зі шлаком, що відкриває можливість покращення розподілу нікелю між металом і шлаком за рахунок підвищення активності (NiO) шляхом уведення в шлак відповідних добавок.

З'ясовано, що вказаними методами розраховано термодинамічні характеристики реакції  $(\text{NiO}) + [\text{Fe}] = [\text{Ni}] + (\text{FeO})$  – реакції відновлення нікелю з його оксиду за допомогою заліза і розраховано коефіцієнт розподілу нікелю між шлаком і металом на підставі припущення про те, що зазначена реакція є контролюючою даний розподіл. Співставлення розрахункових

даних про розподіл Ni між шлаком і металом з аналогічними експериментальними даними дозволило зробити висновок про те, що реакція  $(\text{NiO}) + [\text{Fe}] = [\text{Ni}] + (\text{FeO})$  не є контролюючою.

Виконані термодинамічні розрахунки по розподілу нікелю між шлаком і металом на підставі припущення про те, що реакцією, контролюючою даний розподіл, є реакція прямого відновлення нікелю  $(\text{NiO}) + \text{C} = [\text{Ni}] + \text{CO}$ . Співставлення розрахункових даних з експериментальними дозволило зробити висновок про те, що, ймовірно, саме ця реакція є такою, що контролює процес розподілу нікелю між шлаком і металом в РТП.

**феронікель, властивості нікелю, термодинамічні реакції відновлення, структура, трубчаста обертова піч, реакції непрямого і прямого відновлення нікелю**

## ABSTRACT

Kuropiatnyk Ya.V. Thermodynamic analysis of physicochemical processes of ferronickel production, specialty 131 "Applied Mechanics", OPP - "Applied Mechanics", Central Ukrainian National Technical University, Kropyvnytskyi, 2025. 70 p. Illustration materials 10 ill.

The purpose of this study is to analyze the physicochemical processes of ferronickel production. The studies are carried out using the methods of thermodynamic analysis of physicochemical processes of ferronickel production in the Microsoft Office Excel and MathCAD environments.

Research conducted: The physicochemical conditions that occur in tubular rotary kilns, as well as in ore-thermal furnaces for the production of ferronickel, have been analyzed.. It was established that reducing conditions prevail in RTP, which should contribute to a sufficiently deep reduction of nickel and cobalt. However, due to the enormous heterogeneity and imbalance of the content of the working space of the RTP and the reversibility of the reduction reactions in it, the latter do not go to the end, which should lead to a noticeable content of nickel, cobalt and iron oxides in the electrolytic slag and negatively affect the distribution of nickel between the metal and the slag. The consequence of this situation is a significant nickel content in the RTP slag - an average of 0.084% by mass.

Based on modern ideas about the structure and properties of liquid metals and slags, the features of the interaction of components in the metal and slag melts of the RTP PFC are considered. It was established that in the electrolytic slags of PFC, nickel oxide is strongly chemically bound to the slag, which opens up the possibility of improving the distribution of nickel between the metal and the slag by increasing the activity (NiO) by introducing appropriate additives into the slag.

It was found that the thermodynamic characteristics of the reaction - the reaction of nickel reduction from its oxide using iron - were calculated using the specified methods and the coefficient of nickel distribution between slag and metal was calculated based on the assumption that the specified reaction is controlling this distribution. Comparison of the calculated data on the distribution of Ni

between slag and metal with similar experimental data allowed us to conclude that the reaction is not controlling.

Thermodynamic calculations were performed on the distribution of nickel between slag and metal based on the assumption that the reaction controlling this distribution is the reaction of direct nickel reduction. Comparison of the calculated data with the experimental data allowed us to conclude that, probably, this reaction is the one that controls the process of nickel distribution between slag and metal in the RTP.

**ferronickel, nickel properties, thermodynamic reduction reactions, structure, tubular rotary kiln, reactions of indirect and direct nickel reduction**

## ВСТУП

Натепер нікель є одним із найбільш поширених легуючих елементів, що використовується при виробництві легованих сталей і чавунів. Він сприяє підвищенню міцності, жаростійкості, окалиностійкості, інших важливих для машинобудування характеристик металу.

В якості легуючого матеріалу використовується як практично чистий нікель – у вигляді гранул (так званий “вогневий” нікель) чи пластин (електролітичний нікель), так і сплав заліза з нікелем у вигляді чушкового феронікелю із вмістом нікелю до 20-25 % за масою.

Оскільки вартість одиниці маси нікелю у феронікелі найнижча, виробництво цього легуючого матеріалу є досить поширеним у світі. Виробляється він і в Україні.

До 90-х років феронікель вироблявся із місцевих окислених нікелевих руд з порівняно низьким вмістом нікелю (0,8...1,6 %) з одержанням феронікелю з відповідно низьким вмістом нікелю (до 7 %).

Вміст нікелю у імпортованій руді (2,0...2,4 %) більший, аніж в місцевих рудах, отже збільшився до 20...25 % і вміст нікелю у феронікелі.

Не в повній мірі використовуються можливості трубчастих обертових печей (ТОП) для більш повного відновлення оксидів нікелю та інших металів і тим самим збільшення виходу нікелю із руди.

В даній роботі при використанні методів фізико-хімічного аналізу та статистичної обробки експериментальних даних проведені дослідження процесів, що супроводжують виробництво феронікелю із окислених руд з метою вивчення можливості розв’язання вищезазначених задач, збільшення виходу нікелю.

Термодинамічний аналіз фізико-хімічних процесів (хімічних реакцій, розчинення, фазових перетворень) включає в себе розрахунки змін ентальпії, ентропії, ізобарно-ізотермічного потенціалу і пов’язаної з останнім константи рівноваги вказаних процесів, а також визначення, на основі одержаних даних, теплових ефектів процесів, напрямку їх протікання при заданих

умовах і рівноважного стану системи, де можливе протікання зазначених процесів.

В роботі наведена характеристика трубчастих обертових і руднотермічних печей як об'єктів термодинамічного аналізу, викладена оригінальна методика термодинамічних розрахунків з використанням ПК, представлені і проаналізовані результати термодинамічних розрахунків щодо реакцій непрямого і прямого відновлення нікелю і заліза із їх оксидів.

### **Апробація результатів роботи**

Результати роботи доповідались в 2025 році на 1-й Міжнародній науково-практичній конференції «Current Challenges in Scientific Research», 6-8 жовтня 2025 Вроцлав, Польща. Отримано сертифікат (див. Додаток 1).

# РОЗДІЛ 1. ОБГРУНТУВАННЯ ОСНОВ ФОРМУВАННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ НІКЕЛЮ І ЙОГО З'ЄДНАНЬ

Атомний номер нікелю 28, атомна маса 58,6934, конфігурація зовнішньої електронної оболонки атома  $3d^8 4s^2$ , відноситься до перехідних елементів тріади заліза, температура плавлення  $1451^\circ\text{C}$ , температура кипіння  $2960^\circ\text{C}$  густина  $8,92 \text{ г/см}^3$ , ентропія  $S_{298}^0 = 29,97 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$ .

## 1.1. Система Ni – Fe

Система Ni-Fe (рис. 1.1). Сплав системи Ni-Fe в твердому вигляді є безперервними розчинами на основі  $\gamma$ -Fe. У рідкому стані обидва елементи мають також необмежену розчинність [1-3, 4, 5].

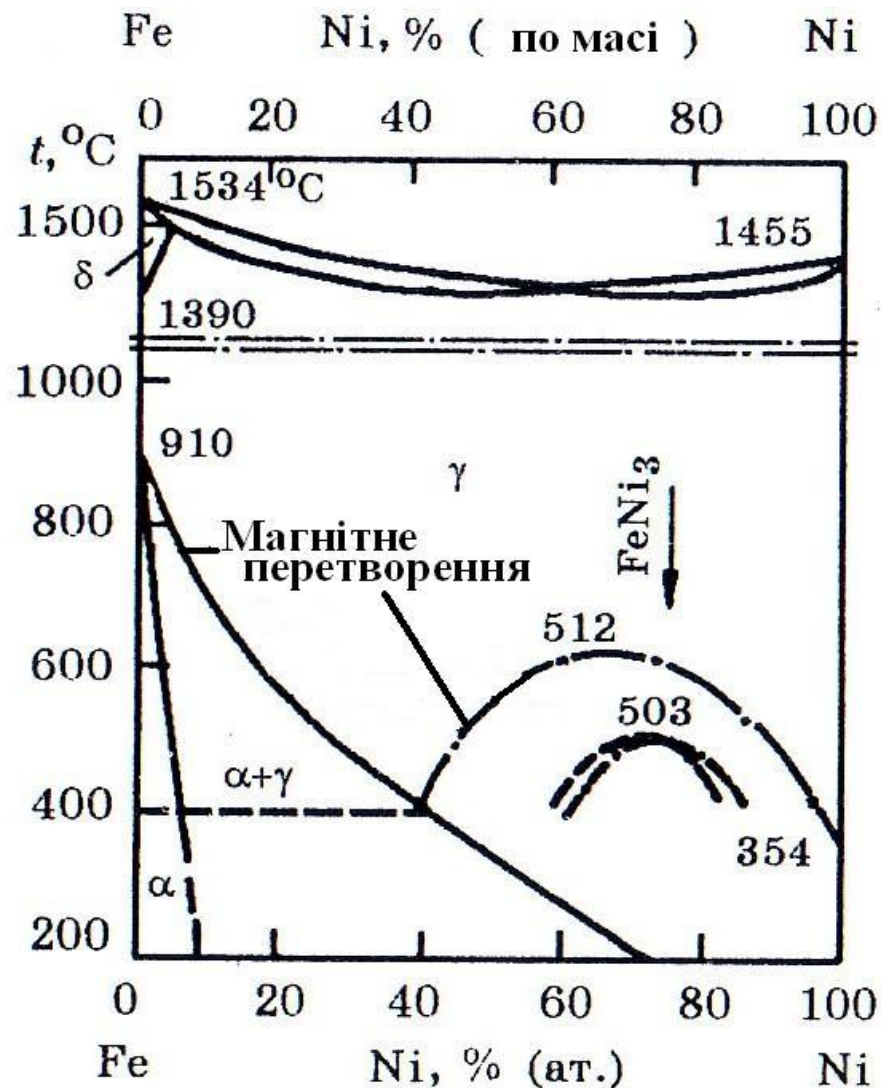


Рис. 1.1. Діаграма рівноважного стану системи Ni-Fe

## 1.2. Система Ni – C

Система Ni-C (рис. 1.2). Діаграма стану системи Ni-C має простий евтектичний вигляд. Температура евтектики – 1326°C. Максимальна розчинність вуглецю в твердому нікелі при 1319°C рівна 2,7% (ат.) C. В системі Ni-C існує метастабільний карбід Ni<sub>3</sub>C (прототип Fe<sub>3</sub>C). Розчинність вуглецю в рідкому нікелі залежно від температури в інтервалі 1400-1700°C описується виразом:  $\lg x_c = 1,55 - 896/T$ , де  $x$  - C % (ат.);  $T, K$ . Стандартна ентальпія карбиду Ni<sub>3</sub>C,  $\overline{\Delta H}_{298}^{\circ} = -38.49$  Дж/моль. Зміна енергії Гіббса реакції утворення Ni<sub>3</sub>C з елементів описується рівнянням  $\Delta G_{(298-1000)}^{\circ} = -3811 + 9,92T$ ; (Дж/моль): [1-3, 4, 5].

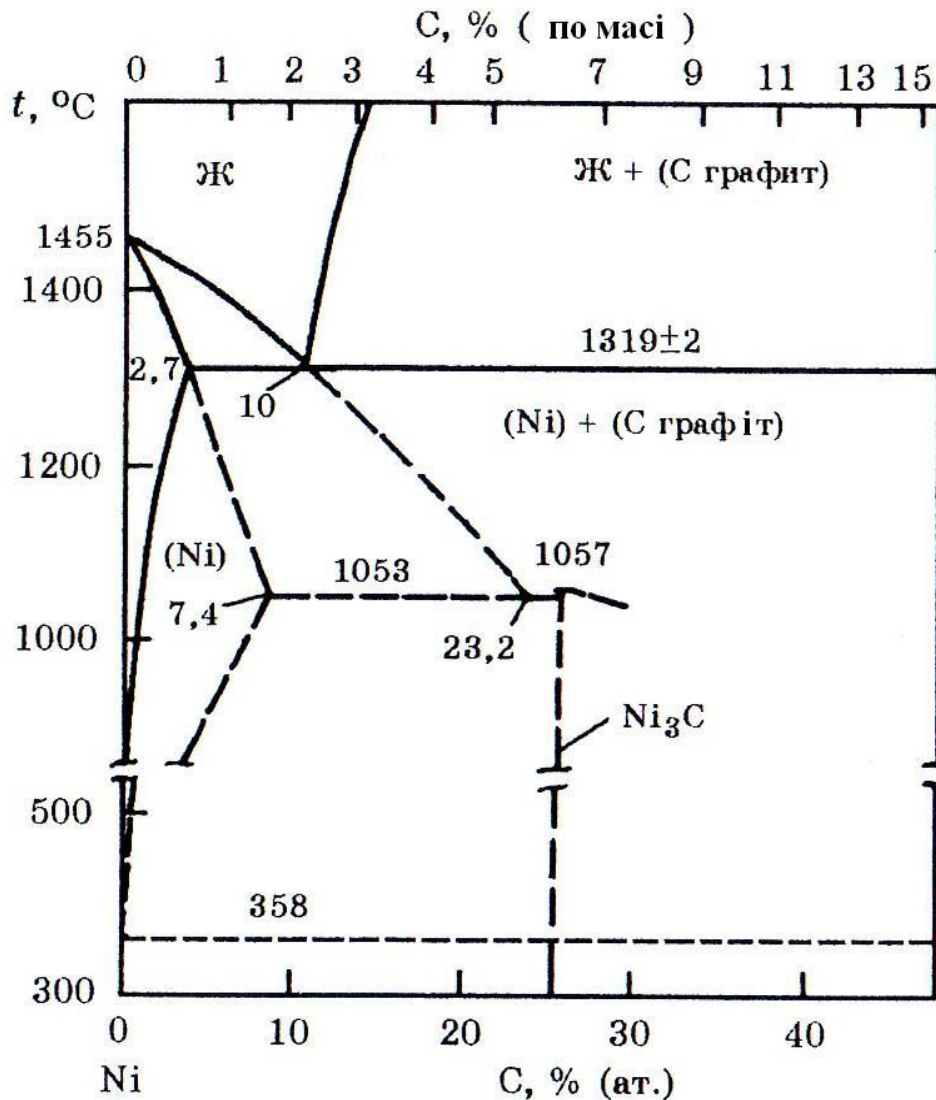


Рис. 1.2. Діаграма рівноважного стану системи Ni–C

### 1.3. Система Ni – Si

Система Ni–Si (рис. 1.3). Нікель з кремнієм утворює ряд термодинамічно міцних силіцидів Ni<sub>3</sub>Si (13,76% Si), Ni<sub>3</sub>Si<sub>2</sub> (16,07% Si), Ni<sub>2</sub>Si (19,31% Si), Ni<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> (24,19% Si), NiSi (32,37% Si) і NiSi<sub>2</sub> (48,90% Si). Кремній в помітних кількостях розчиняється в рідкому і твердому нікелі, максимальна розчинність в твердому нікелі досягає 9,4% Si при 1120°C. Підвищення концентрації кремнію в нікелі знижує температуру плавлення сплавів. Температура евтектики 1125°C (11,5% Si). Методом калориметрії в ізопараболічному режимі визначені парціальні і інтегральні ентальпії розплавів системи Ni–Si при 1790°C,  $\Delta H_{\min} = -69$  Дж/моль, при  $x = 0,45$ ,  $\overline{\Delta H}_{Si}^{\infty} = -208$  кДж/моль;  $\overline{\Delta H}_{Ni}^{\infty} = -148$  кДж/моль [1-3, 4, 5].

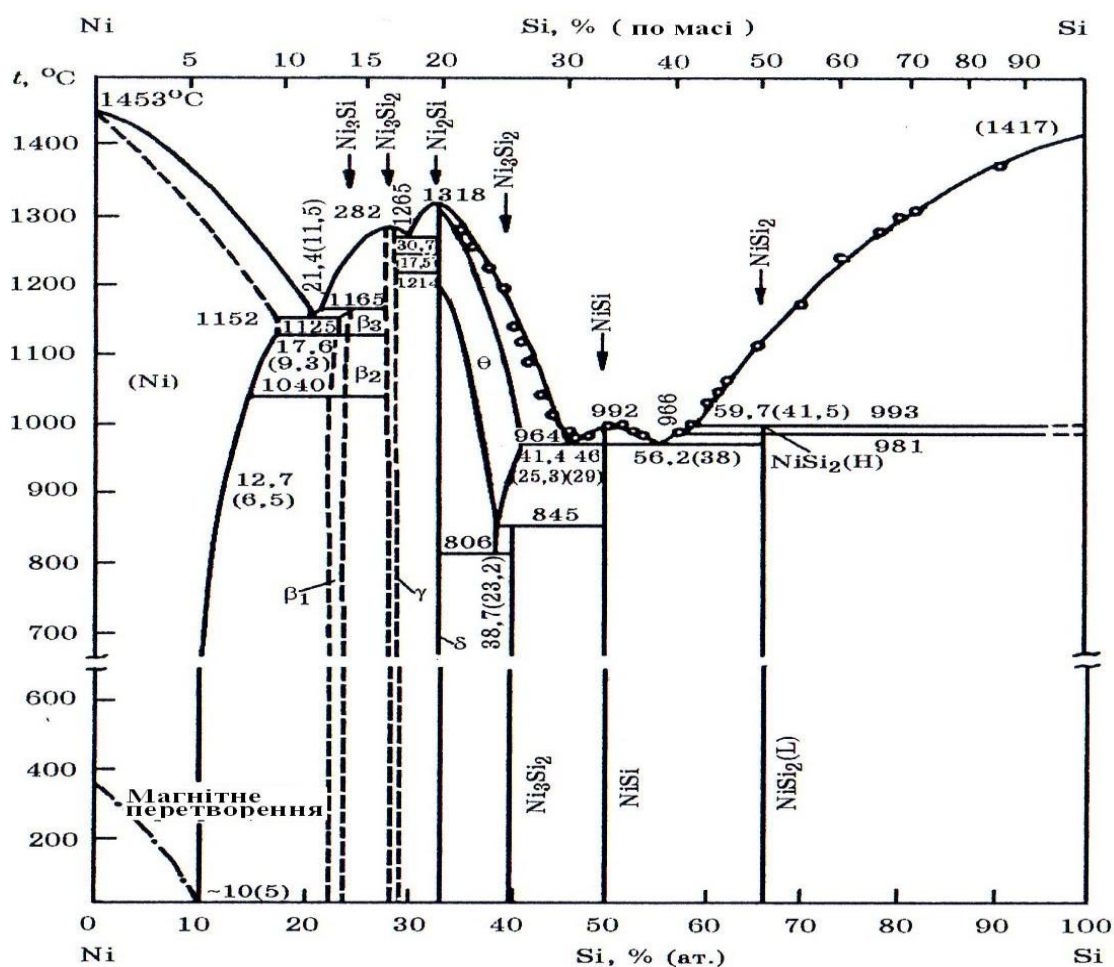


Рис. 1.3. Діаграма рівноважного стану системи Ni – Si

#### 1.4. Система Ni – Al

Система Ni – Al (рис. 1.4). У цій системі існує ряд нікелоїдів алюмінію NiAl<sub>3</sub> (42,03 % Ni) Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> (59,19% Ni), NiAl (68,51% Ni), Ni<sub>5</sub>Al<sub>3</sub> (78,3% Ni) і Ni<sub>3</sub>Al (86,71% Ni). Розчинність алюмінію в твердому нікелі велика, хоча нікель в твердому алюмінії має вкрай низьку розчинність [1-3, 4, 5].

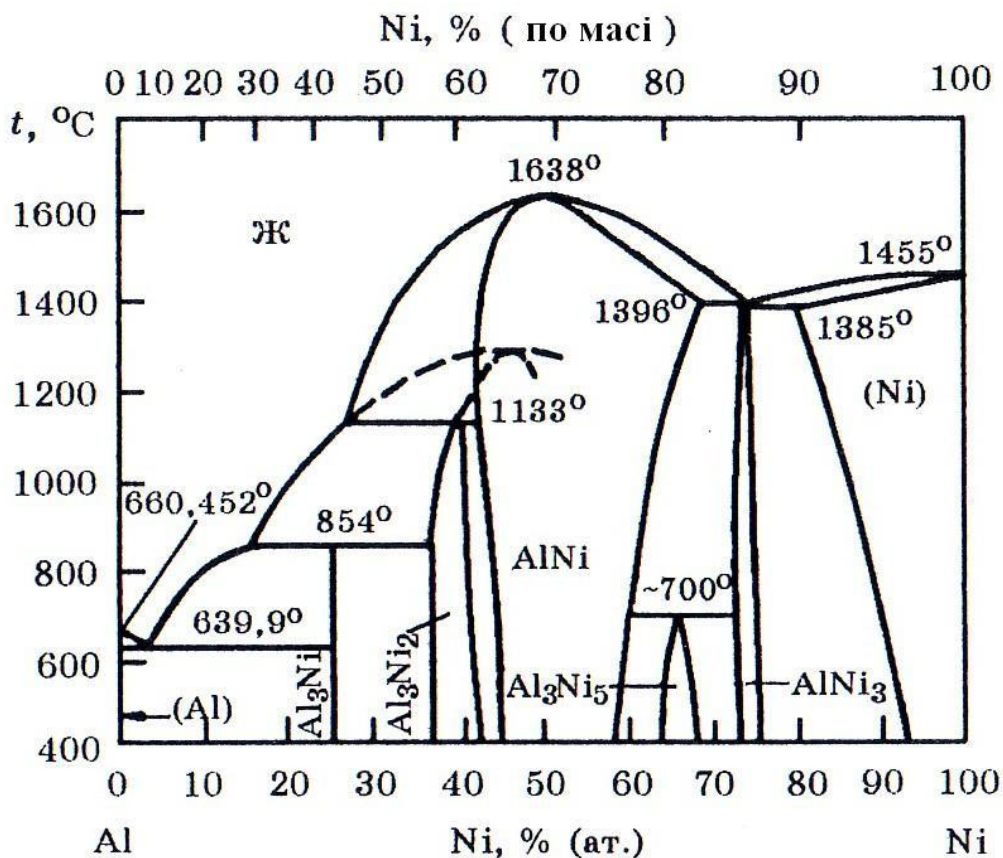


Рис. 1.4. Діаграма рівноважного стану системи Ni – Al

#### 1.5. Система Ni – S

Система Ni – S (рис. 1.5). У цій системі утворюються сульфідні Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> (26,7% S) NiS (35,33% S), Ni<sub>3</sub>S<sub>4</sub> (42,14% S) і Ni<sub>2</sub>S (52,22% S). У твердому нікелі розчинність сірки в рівновазі з сульфідом Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> не перевищує 0,005%.

#### 1.6. Система Ni – P

Система Ni – P (рис. 1.6). З безлічі фосфідів в системі Ni – P найбільш стійкий Ni<sub>5</sub>P<sub>2</sub> (t<sub>пл</sub> = 1175°C) і Ni<sub>2</sub>P (t<sub>пл</sub> = 1110°C). Фосфід Ni<sub>3</sub>P ізоморфний Fe<sub>3</sub>P і Mn<sub>3</sub>P. Підвищення вмісту фосфору в нікелі знижує температуру

ліквідусу сплавів з 1452°C для чистого нікелю до температури евтектики 880°C при 11% Р. Парціальна теплота розчинення фосфору в нікелі складає  $\overline{\Delta H}_T^0 = -251$  кДж/моль Р ( в залізі  $-140$  кДж/моль Р [1-3, 4, 5]).

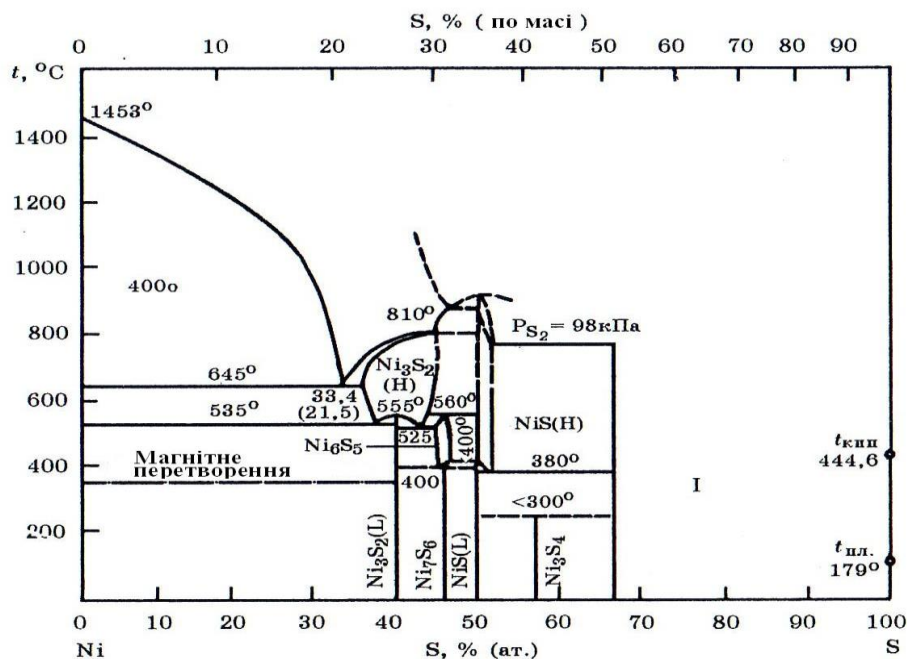


Рис. 1.5. Діаграма рівноважного стану системи Ni-S, I – широка область розчинності S в твердому NiS<sub>2</sub>

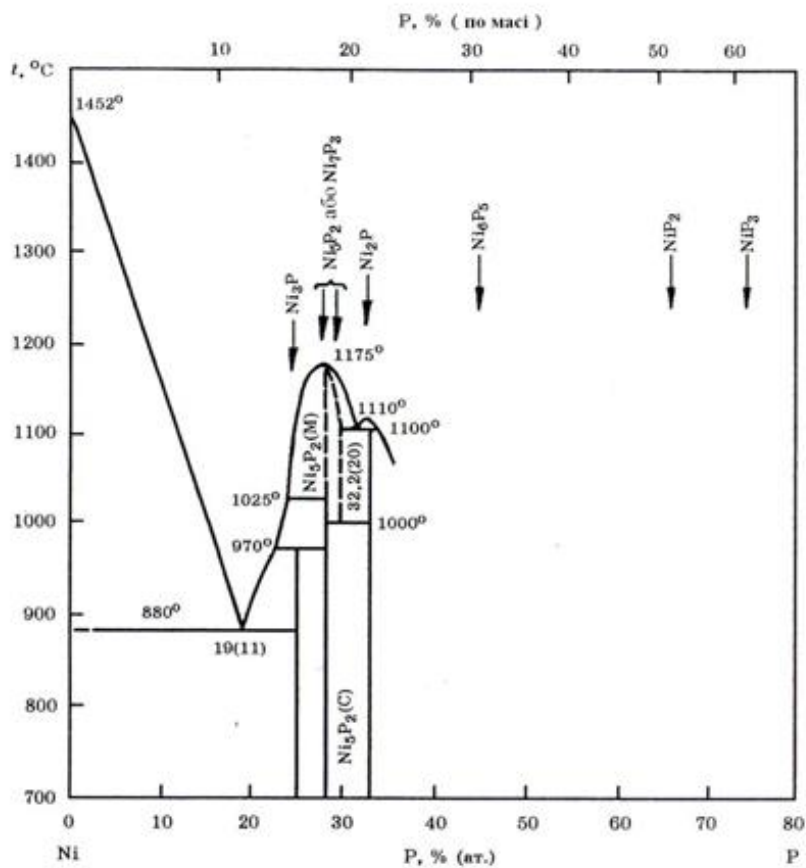


Рис. 1.6. Діаграма рівноважного стану системи Ni – P

## 1.7. Система Ni – O

Система Ni–O (рис. 1.7). Кисень в нікелі розчиняється в значних кількостях, що виходить з приведених нижче даних:

|                              |      |      |      |      |
|------------------------------|------|------|------|------|
| Температура, К               | 1738 | 1777 | 1873 | 1925 |
| Розчинність кисню в нікелі % | 0,34 | 0,69 | 1,03 | 1,66 |

Перша парціальна ентальпія розчинення кисню у рідкому нікелі ( $T = 1740 \text{ } 1779 \text{ K}$ ) рівна  $\overline{\Delta H} = 200 \text{ кДж/моль}$ . З киснем нікель утворює оксиди NiO і Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [1-3, 4, 5].

Стандартна теплота утворення NiO  $\Delta H_{298}^0 = -239,74 \text{ кДж/моль}$ .

Рівняння зміни енергії Гіббса реакції утворення NiO з елементів  $2\text{Ni} + \text{O}_2 = 2\text{NiO}$  має вигляд (Дж/моль):  $\Delta G_T^0 = -456056 + 161,9T$ . Зведені дані про термодинамічні константи з'єднань нікелю приведені в табл. 1.1.

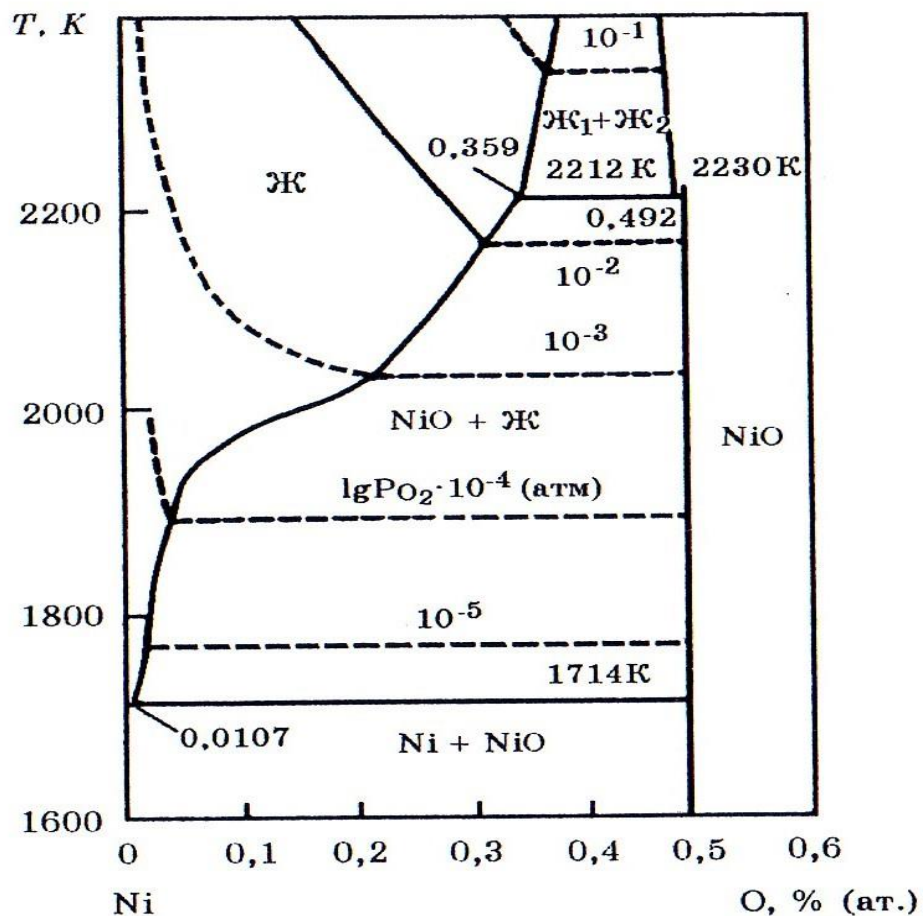


Рис. 1.7. Діаграма рівноважного стану системи Ni – O

## Термодинамічні константи з'єднань нікелю

| Формула речовини               | $\Delta H_{298}^{\circ}$<br>кДж/моль | $\Delta G_{298}^{\circ}$<br>кж/моль | $S_{298}^{\circ}$<br>Дж/(моль·К) | $C_{p,298}^{\circ}$<br>Дж/(моль·К) |
|--------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------|----------------------------------|------------------------------------|
| NiO                            | -239,74                              | -221,59                             | 37,99                            | 44,33                              |
| NiS                            | -80,33                               | -76,81                              | 52,96                            | 47,11                              |
| Ni <sub>3</sub> S <sub>2</sub> | -192,46                              | -186,61                             | 133,88                           | 117,65                             |
| NiSi                           | -86,35                               | -84,76                              | 46,80                            | 44,76                              |
| NiSi <sub>2</sub>              | -87,02                               | -86,23                              | 64,85                            | 65,27                              |
| Ni <sub>3</sub> C              | -75,31                               | -25,10                              | -                                | -                                  |
| Ni <sub>2</sub> P              | -184,09                              | -                                   | -                                | -                                  |

*Нікельсилікатні системи.* У системі NiO – SiO<sub>2</sub> відоме з'єднання Ni<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>. Зміна енергії Гіббса реакції утворення ортосилікату нікелю з оксидів 2NiO + SiO<sub>2</sub> = Ni<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> описується рівнянням  $\Delta G_T^{\circ} = 23150 + 12,54T$  Дж/моль. У потрійній системі MgO – NiO – SiO<sub>2</sub> утворюються безперервні тверді розчини. В межах 50% Ni<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> + 50% (мольн.) Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> – система суто бінарна. У системі CaO – NiO – SiO<sub>2</sub> є потрійне з'єднання CaNiSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. CaNiSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> співіснує з SiO<sub>2</sub>, CaSiO<sub>3</sub>, NiSiO<sub>4</sub> і NiO [1-3, 4, 5].

## РОЗДІЛ 2. ТЕХНОЛОГІЯ ВИРОБНИЦТВА ФЕРОНІКЕЛЮ

Виробництво феронікелю організоване на «ПФК» з використанням окислених нікельвмісних руд Побузького родовища (0,9-1,0% Ni) та привозній, відносно багатій за вмістом нікелю (2,0-2,7%), руді. Побузька нікельвмісна руда, яка добувається відкритим способом, має наступний хімічний склад (у %):

| Ni           | Fe | Co             | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MgO   | CaO       | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
|--------------|----|----------------|------------------|--------------------------------|-------|-----------|--------------------------------|
| 0,9 –<br>1,0 | 20 | 0,05 –<br>0,09 | 32 – 44          | 5 – 7                          | 4 – 6 | 1,2 – 2,0 | 1 – 2                          |

При використанні побузької руди отримують бідний феронікель (4-6% Ni) при високій питомій витраті електроенергії. Привозна нікелева руда дозволяє виплавляти феронікель з вмістом 15-25% Ni (табл. 2.1).

### 2.1. Процес отримання феронікелю в електропечах

Процес отримання феронікелю, який відбувається в електропечах включає наступні основні стадії (рис. 2.1):

1. Виконати підготовку та усереднити нікельвмісну руду на відкритому складі.
2. Виконати підготовку таких операцій: дозування шихтових матеріалів і випалення шихти, яка складається з руди, вапняку, антрациту та оборотного пилу, в барабанних печах, які обертаються.
3. Провести виплавку феронікелю в рудовідновлювальних електропечах типу РПЗ-40ЦИ1 при використанні гарячої шихти, тобто (огарка) з трубчастих печей, які обертаються.
4. Виконати рафінування феронікелю, використовуючи позапічну десульфуріацію розплаву в ковші з подальшим продуванням феронікелю киснем в конвертері з кислотою, а потім також з основною футеровкою.
5. Провести розливу рафінованого феронікелю відповідно на розливних машинах конвеєрного типу [1, 3-7].

При плавленні феронікелю з бідної побузької нікелевої руди шихта для випалення в обертових трубчастих печах, складається з наступних компонентів: 1 т сухої руди, 352 кг вапняку, 106 кг антрацитного штибу та 5 кг оборотного пилю. В якості палива використовується мазут, витрата якого складає 85,5 кг на 1 т сухої руди. Температура факела досягає біля 1200 °С, а шихти – не вище 850 °С, це потрібно для уникання як перегріву, так і утворення кільцевих настилів. Печі звісно працюють за принципом протитечії. Температура газів становить 220-300°С, що відходять, а шихти, тобто огарка, 840 °С.

Таблиця 2.1

Хімічний склад феронікелю

| Елемент | Вміст елементу % |                |                |
|---------|------------------|----------------|----------------|
|         | ФН-5М            | ФН-6 (ФСН)     | FeNi20*        |
| Ni      | 5-25             | 12-18          | 15-25          |
| Co      | 0,3-0,6          | 0,5-0,8        | **             |
| Si      | не більше 0,3    | не більше 0,4  | не більше 0,4  |
| C       | не більше 0,1    | 1,0-2,5        | 1,0-2,5        |
| Cr      | не більше 0,3    | не більше 2,0  | не більше 2,0  |
| S       | не більше 0,08   | не більше 0,1  | не більше 0,4  |
| P       | не більше 0,03   | не більше 0,03 | не більше 0,03 |
| Fe      | основа           | основа         | основа         |

\* За міжнародним стандартом ISO 6501:1998 (E)

\*\* Відношення Co/Ni = 1/20 ÷ 1/40, тільки для зведення

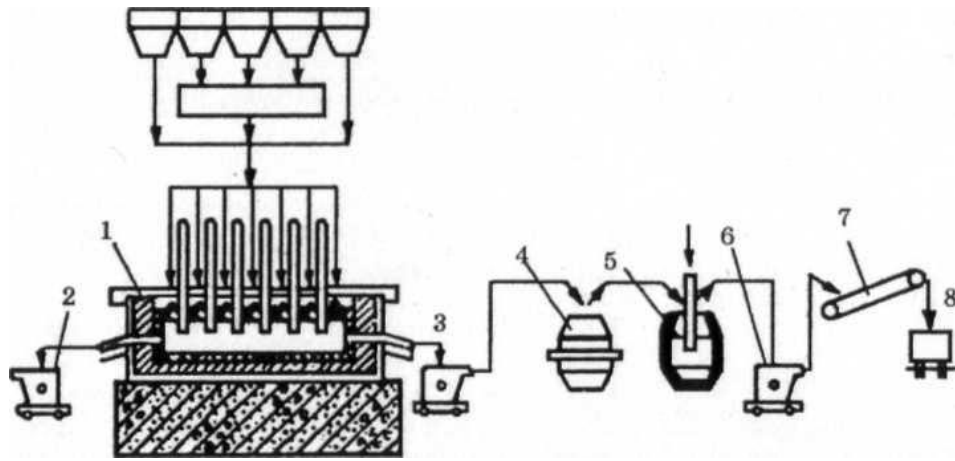


Рис. 2.1. Принципова схема процесу виробництва феронікелю:

- 1 – електропіч; 2 – шлаковий ківш; 3 – ківш для чорного нікелю;  
 4 – конвертер з кислим футеруванням для видалення Si і Cr;  
 5 – конвертер з основною футеровкою для дефосфорації; 6 – ківш для рафінованого феронікелю; 7 – розливна машина; 8 – залізничний вагон

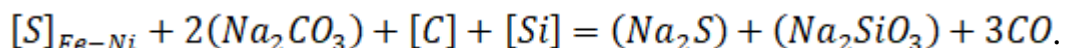
Гарячий огарок повинен надходити з трубчастої печі в рудовідновну електропіч одиничною потужністю біля  $3 \times 16,7 = 50,1$  МВ·А (рис. 2.1). Ванна печі має такі розміри 25,75x9,54x4,76 м. Футеровка ванни: подина та стіни в зоні феронікелю виконана з вогнетривкої цегли, а шлакова зона з вуглецевих блоків. Піч обладнана шістьма електродами діаметром 1200 мм, які звісно самообпалюються. Максимальний струм в електроді становить 41,4 кА. Процес виконують на відповідних ступенях напруги 500, 403 і 297 В. Випуск продуктів плавлення виконується роздільно через льотки відповідно для феронікелю та для шлаку. При плавленні 1 т огарка виходить біля 120-140 кг чорного феронікелю та 650-700 кг шлаку. Склад пічного шлаку наведений нижче % :

|       | Ni   | Co    | Fe   | SiO <sub>2</sub> | CaO | MgO |
|-------|------|-------|------|------------------|-----|-----|
| Шлак: |      |       |      |                  |     |     |
| 1     | 0,02 | 0,023 | 10,5 | 51,7             | 21  | 4,5 |
| 2     | 0,06 | 0,006 | 8,4  | 50,0             | 25  | 6,0 |

Шлак також можна застосовувати як будівельний матеріал.

## 2.2. Рафінування феронікелю

Рафінування феронікелю. Так як феронікель має звісно високий вміст сірки, який надходить з вуглецевого відновника, а також з руди, він піддається попередній позапічній десульфурації в ковші відповідно карбонатом натрію (содою). Процес видалення сірки відбувається за наступною реакцією:



Для десульфурації феронікелю в ковші необхідна витрата соди 4-5% від ваги металу, ступінь десульфурації становить 50-60%. Очищений частково від сірки феронікель треба заливати в конвертер з кислою футеровкою та піддавати продувці киснем – це потрібно для видалення хрому і кремнію. Окислення кремнію буде протікати за наступною реакцією:

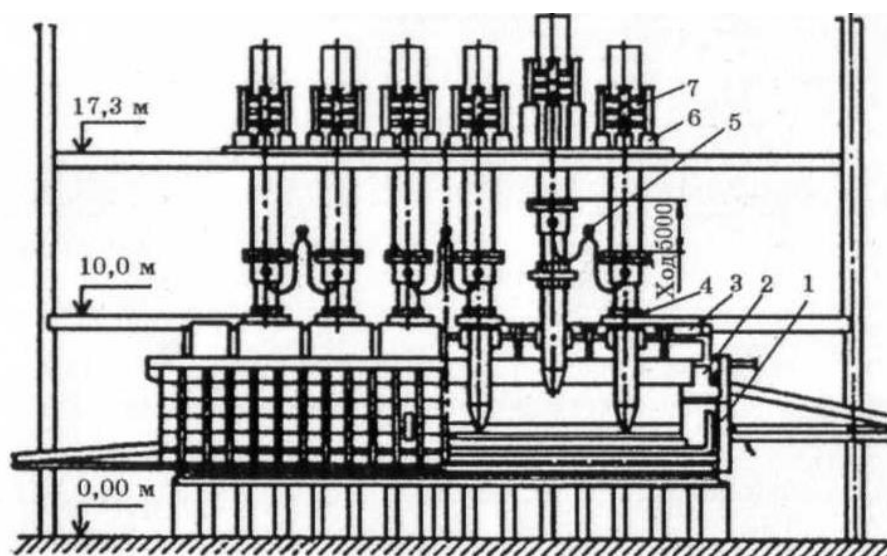
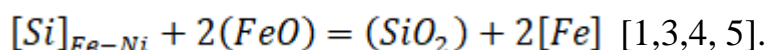
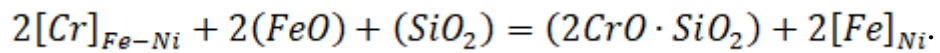


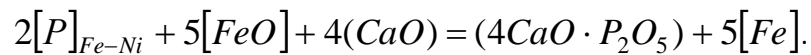
Рис. 2.2. Принципова схема печі для виплавки феронікелю: 1 – кожух печі; 2 – футеровка; 3 – склепіння; 4 – ущільнення; 5 – струмопровід; 6 – механізм переміщення електроду; 7 – механізм перепускання електроду

Кислі шлаки будуть сприяти переходу хрому з феронікелю в шлак за наступною реакцією:



Відвальний шлак при рафінуванні феронікелю в кислому конвертері має такий склад %: 52-55 SiO<sub>2</sub>; 15-25 Fe; 1,7 CaO; 2-6 MgO, 1-8 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 3 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 0,09 Ni.

Після процесу рафінування в конвертері з кислою футеровкою феронікель заливають в конвертер з основною футеровкою та піддають конвертації для видалення фосфору. Процес окислення фосфору відбувається в основному конвертері за наявності високоосновних шлаків за такою реакцією [1,3,4, 5].



Потім при продуванні розплаву киснем в конвертері, разом з дефосфорацією, при досягненні вищої температури буде відбуватися і окислення вуглецю.

Феронікель звісно розливають на конвеєрних машинах. Наприклад, маса злитка 25-35 кг. Шлак основної конвертації має такий склад %: CaO 15-20; SiO<sub>2</sub> 5-10; FeO 35-50; Ni 0,05; Co 0,005; Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1-10. Шлак кислої та основної конвертації піддають магнітній сепарації для витягання частинок феронікелю. При цьому питома витрата електроенергії на металургійну переробку 1 т побузької сухої нікельвмісної руди з 1% Ni складає біля 810 кВт·ч/т або біля 78200 кВт·ч на 1 т нікелю. А от при використанні імпортової руди з 2,5-3,0% Ni вже питома витрата електроенергії в два рази буде нижча.

### **2.3. Матеріальний баланс виробництва феронікелю**

При складанні матеріального балансу відбирають проби початкових компонентів шихти, продуктів випалення, тобто огарка, пилу та електроплавлення (феронікелю, шлаків, відвального шлаку і поворотного пилу (табл. 2.2) [1,3,4, 5].

В табл. 2.3 наведені результати складання матеріального балансу на стадії випалення з початкової руди з вуглецевим відновником в трубчастих

оберткових печах, які показують, що в дослідний період витрачено біля 41577 т сирової нікелевої руди, біля 1306 т вуглецевого відновника (у перерахунку на суху масу) та звісно отримано 23758,8 т огарка з середнім вмістом біля 2,41% Ni.

При дослідженні в двох рудовідновних електропечах витрачено біля 23758,8 т огарка та 30,8 т електродної маси. В результаті отримано 3364 т чорнового феронікелю, це без рафінування та з середнім вмістом нікелю 16,86% і супутніх матеріалів (відвальний електропічний шлак з 0,085% Ni, шлами газоочисток пилогазових утворень від електропечей та колошниковий газ (табл. 2.4)).

Таблиця 2.2

Середній хімічний склад продуктів переробки окисної нікелевої руди

| Найменування матеріалу | Вміст компонентів % |       |       |                  |       |       |                                |                                |        |        |        |        |
|------------------------|---------------------|-------|-------|------------------|-------|-------|--------------------------------|--------------------------------|--------|--------|--------|--------|
|                        | Ni                  | Co    | Fe    | SiO <sub>2</sub> | CaO   | MgO   | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | P      | S      | П.п.п. | Волога |
| Руда нікелева          | 2,25                | 0,07  | 13,85 | 39,46            | 0,6   | 22,92 | 1,51                           | 1,37                           | 0,0018 | 0,0073 | 11,5   | 32,4   |
| Огарок                 | 2,41                | 0,09  | 14,95 | 42,56            | 0,66  | 24,55 | 1,61                           | 1,61                           | 0,002  | 0,07   | 0,48   | -      |
| Пил електрофільтрів    | 2,67                | 0,11  | 24,61 | 34,48            | 1,049 | 17,05 | 1,376                          | 1,59                           | 0,0025 | 0,285  | 4,78   | -      |
| Шлаки електропічні     | 0,085               | 0,008 | 6,02  | 54,42            | 0,87  | 32,45 | 1,63                           | 2,12                           | -      | 0,034  | -      | -      |
| Шлами електропічні     | 1,09                | 0,06  | 15,47 | 58,43            | 1,31  | 13,88 | 0,94                           | 1,03                           | -      | 0,46   | -      | -      |
|                        | Ni                  | Co    | Fe    | Si               | C     |       | Cr                             |                                | P      | S      | Інш.   |        |
| Чорновий феронікель    | 16,86               | 0,33  | 74,42 | 3,79             | 2,18  |       | 1,86                           |                                | 0,012  | 0,30   | 0,25   |        |

Таблиця 2.3

Матеріальний баланс випалення початкової шихти (нікелевої руди, вуглецевого відновника та зворотного пилу)

| Задано                     | тн      | %     | Отримано       | тн      | %     |
|----------------------------|---------|-------|----------------|---------|-------|
| Руда нікелева              | 41577   | 96,66 | Огарок         | 23758,8 | 55,23 |
| У перерахунку на суху масу | 28189,5 | 65,54 | Видалена вода  | 13387,9 | 31,12 |
| В т.ч. оборотний пил       | 2127,4  | 4,95  | Гази           | 3100,6  | 7,21  |
| Відновник сирий            | 1390,2  | 3,23  | Оборотний пил  | 2127,4  | 4,95  |
| У перерахунку на суху масу | 1306,8  | 3,04  | Загублений пил | 54,7    | 0,13  |
| Сірка мазуту               | 45,5    | 0,11  | Нев'язність    | 583,3   | 1,36  |
| Разом (на сиру масу)       | 43012,7 | 100   | Разом          | 43012,7 | 100   |

Таблиця 2.4

Матеріальний баланс електроплавильного переділу

| Задано                  | тн      | %     | Отримано           | тн      | %     |
|-------------------------|---------|-------|--------------------|---------|-------|
| Огарок (обпалена шихта) | 23758,8 | 99,87 | Феронікель         | 3364    | 14,14 |
| Електродна маса         | 30,8    | 0,13  | Шлак електропічний | 18312   | 76,97 |
|                         |         |       | Шлак газоочисток   | 184,5   | 0,78  |
|                         |         |       | Колошниковий газ   | 2479,6  | 10,42 |
|                         |         |       | Нев'язність        | -550,5  | -2,31 |
| Разом                   | 23789,6 | 100   |                    | 23789,6 | 100   |

Результати матеріального балансу приведені в табл. 2.5.

Таблиця 2.5

Матеріальний баланс електроплавлення огарка в дугових електропечах з отриманням чорного (не рафінованого феронікелю)

| Матеріальний баланс пірометалургійного переділу |         |       |                                   |         |       |
|---|---------|-------|-----------------------------------|---------|-------|
| Задано  | тн      | %     | Отримано                          | тн      | %     |
| Руда нікелева                                   | 41577   | 96,59 | Феронікель                        | 3364    | 7,82  |
| У перерахунку на суху масу                      | 28189,5 | 65,49 | Шлак електропічний                | 18312   | 42,54 |
| В т.ч. оборотний пил                            | 2127,4  | 4,94  | Шлам газоочисток                  | 184,45  | 0,43  |
| Відновник сирий                                 | 1390,2  | 3,23  | Колошниковий газ                  | 2479,6  | 5,76  |
| У перерахунку на суху масу                      | 1306,8  | 3,04  | Гази трубчастих обертальних печей | 31006   | 7,2   |
| Сірка мазуту                                    | 45,5    | 0,11  | Оборотний пил                     | 2127    | 4,94  |
| Електродна маса                                 | 30,8    | 0,07  | Загублений пил                    | 54,7    | 0,13  |
|   |         |       | Нев'язність                       | 33,2    | 0,08  |
| Разом на сиру масу                              | 43043,5 | 100   |                                   | 43043,5 | 100   |

Згідно даним балансу вилучення Ni в чорновий феронікель складає біля 96,76%, при цьому втрати нікелю з пилом близько 0,25%, в шлами переходить 0,34%; Ni у відвальні шлаки – 2,65%. Розподіл Ni та інших елементів між продуктами отриманого огарка та його електроплавлення при отриманні чорного феронікелю наведений в табл. 2.6.

Джерелами надходження S в шихту є вуглецевий відновник та мазут (1,8% S), а P вуглецевий відновник та нікелева руда. При випаленні в трубчастій печі, яка обертається, 32,13% S переходить в огарок, решту кількості в гази та пил. Сірка буде повністю переходити з відновника в огарок, а з мазуту в огарок 16,48%. Фосфор буде надходити з нікелевою рудою, відновником та повністю поступає в огарок в рудовідновній електропечі.

Вихід огарка від заданого в переробку з сировини (нікелевої руди, оборотного пилу та вуглецевого відновника) коливався від 82% до 90% залежно від кількості повернутого у виробництво пилу і в середньому він склав біля 84%. Вихід чорного феронікелю склав 14,14%, вихід шлаку 76,97%. Кратність шлаку основністю ( $\%CaO + \%MgO/\%SiO_2$ ) рівною 0,61 склала 5,45. Залежно від складу початкової нікелевої руди та вмісту нікелю, отриманого у феронікелі, щільність шлаку звісно коливається від 4,73 до 7,6 г/см<sup>3</sup>. Витягання нікелю в огарок 99,287%, а на стадії електроплавлення огарка в чорновий нікель 97,44%.

Таблиця 2.6

Розподіл основних компонентів, витягуваних у феронікель, між продуктами при отриманні огарка і чорного феронікелю

| Прихід %  | Рудна сировина | В т.ч. початкова руда | В т.ч. оборотна пил | Вуглецевий відновник |
|---|----------------|-----------------------|---------------------|----------------------|
| 1   | 2              | 3                     | 4                   | 5                    |
| Ni  | 100,000        | 91,17                 | 8,83                |                      |
| Fe  | 99,125         | 86,57                 | 12,56               | 0,88                 |
| S   | 11,742         | 2,80                  | 8,94                | 21,19                |
| P   | 50,014         | 44,92                 | 5,09                | 49,99                |
| Розподіл по обпалювальному переділу, щодо заданого в сировині, %    | огарок         | оборотний пил ТВП     | втрати ТВП          |                      |
| Ni  | 90,52          | 8,83                  | 0,23                |                      |
| Fe  | 87,14          | 12,56                 | 0,32                |                      |
| S   | 32,13          | 8,94                  | 0,23                |                      |
| P   | 96,72          | 5,09                  | 0,10                |                      |
| Розподіл по електрометалургійному переділу, щодо вмісту в огарку, % | феронікель     | шлак                  |                     |                      |
| Ni  | 97,44          | 2,67                  | 0,35                |                      |
| Fe  | 68,90          | 30,32                 | 0,78                |                      |
| S   | 46,28          | 28,31                 | 3,81                |                      |
| P   | 40,59          | 14,85                 | 9,50                |                      |

## Продовження таблиці 2.6

| 1   | 2     | 3     | 4     | 5             |
|---|-------|-------|-------|---------------|
| Розподілення наскрізне, відносно заданого в сировині, % | шлак  | метал | шлами | оборотний пил |
| Ni  | 2,42  | 88,20 | 0,31  | 8,83          |
| Fe  | 26,42 | 60,04 | 0,68  | 12,56         |
| S   | 9,10  | 14,87 | 1,22  | 8,94          |
| P   | 14,36 | 39,26 | 9,19  | 5,09          |
| Ni  | 2,42  | 88,20 | 0,31  | 8,83          |
| Fe  | 26,42 | 60,04 | 0,68  | 12,56         |
| S   | 9,10  | 14,87 | 1,22  | 8,94          |
| P   | 14,36 | 39,26 | 9,19  | 5,09          |

Нев'язність елементів по балансу нікелю та заліза складає до  $\pm 0,5\%$ , а по балансу S і P – декілька десятків %.

В зв'язку з відносно великою кількістю звісно оборотного рудного пилу, який містить 2,41% Ni, необхідно його кускувати, оскільки використання його без кускування супроводжується посиленням віднесення його з оберткових трубчастих печей.

Чорновий феронікель з 10-12% Ni треба конвертувати з отриманням товарного феронікелю з 14-16% Ni.

На даний час розробляється технологія отримання феронікелю методом продування розплаву руди залізонікелю відновним газом. Згідно даним розроблених досліджень, вміст нікелю в отримуваному продукті буде зростати в десятки разів в порівнянні з початковою рудою та складає біля 70%. Відновлений метал при перемішуванні коагулює та осідає, формуючи донну металічну фазу феронікель. При додаванні 20% вапняку і при вмісті нікелю загального в шлаку 0,10%, концентрація нікелю у феронікелі буде досягати 70% при витяганні 93,1%. При цьому витягання заліза у феронікель складає 4,2%.

Прийнявши, що нікель і залізо знаходяться в руді у вигляді оксидів NiO і FeO при перерахуванні кількості металів в кількості відповідних оксидів, матимемо наступний хімічний склад руди:

| NiO | FeO  | SiO <sub>2</sub> | MgO  | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO |
|-----|------|------------------|------|--------------------------------|-----|
| 2,9 | 20,6 | 38,5             | 21,0 | 1,6                            | 0,8 |

Хімічний склад руди Побузького родовища, % за масою: Ni+Co – 0,7-0,9; Fe – 19-24; SiO<sub>2</sub> – 35-42; CaO+MgO – 8-10.

Вологість руди відповідно висока та досягає 30% за масою.

Руда, після усереднення її хімічного складу на шихтовому дворі при подрібненні, завантажується у трубчасті обертові печі.

В ТОП разом із рудою у кількості 4% від маси вологої руди завантажується низькокалорійне кам'яне вугілля – штиб, яке призначене для відновлення нікелю, кобальту і заліза із їх оксидів.

Для коригування шихтових матеріалів за хімічним складом і збільшення виходу нікелю в шихту ТОП додаються оборотні матеріали – це шлами, які містять в собі нікель.

В якості палива в ТОП застосовується мазут марок М-40 і М-100 з вмістом сірки до 2,0%, а також колошниковий газ із руднотермічних печей (РТП), який містить у собі до 75 % CO, до 4 % H<sub>2</sub> і до 2 % O<sub>2</sub>. Вихід колошникового газу – до 8000 м<sup>3</sup>/год.

Продуктом ТОП є огарок, який поступає до РТП.

#### **2.4. Руднотермічні електричні печі**

Руднотермічні електричні печі трифазні, мають шість електродів діаметр електрода 1,2 м електричний струм змінний. Відстань між осями електродів 3,2 м. Електроди розташовуються вертикально, підвішені на трьох гідравлічних циліндрах. Безперервні, самоспикні. Паспортна потужність печі 40 МВт.

Витрата електродної маси – 1,7 кг на 1 т сухої руди.

Добовий вихід металу з однієї РТП становить 90-120 т, шлаку – 700-800 т.

Хімічний склад чорного феронікелю з РТП, % за масою: Ni – 17,0; C – 2,2; Si – 4,0; S – 0,3; Cr – 1,8; P – 0,01, решта – Fe – 74,69.

Температура металу на виході з РТП становить 1400-1460 °С .

Хімічний склад шлаку з РТП, % за масою (у дужках – середні значення): Ni – 0,059-0,104 (0,084); Fe – 3,4-7,4 (7,0); SiO<sub>2</sub> – 53,0-56,4 (55,5); CaO – 0,2-2,1 (1,26); MgO – 30,1-35,5 (33,9).

Хімічний склад відновника (штибу), % за масою:

| C <sup>p</sup> | H <sup>p</sup> | S <sup>p</sup> | N <sup>p</sup> | O <sup>p</sup> | A <sup>p</sup> | W <sup>p</sup> | Σ     |
|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|-------|
| 63,0           | 4,4            | 1,9            | 1,2            | 9,1            | 8,8            | 11,6           | 100,0 |

Хімічний склад огарка, % за масою:

| NiO | FeO  | SiO <sub>2</sub> | MgO  | CaO | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | C   | S   |
|-----|------|------------------|------|-----|--------------------------------|-----|-----|
| 2,9 | 19,3 | 41,5             | 25,0 | 1,3 | 1,2                            | 4,0 | 0,1 |

Температура шлаку на виході з РТП становить 1650 °С.

## РОЗДІЛ 3. ОБ'ЄКТ І МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕННЯ

### 3.1. Об'єкт і предмет дослідження

*Об'єктом* проведення дослідження є трубчасті обертові і руднотермічні печі як об'єкти термодинамічного аналізу, які широко використовуються в промисловості. *Предметом дослідження* є термодинамічний аналіз фізико-хімічних процесів виробництва феронікелю.

Феронікель отримується шляхом фізико-хімічних процесів в цих трубчастих обертових і руднотермічних печах.

### 3.2. Методика і матеріал дослідження

В процесі дослідження застосовували методику термодинамічного аналізу фізико-хімічних процесів виробництва феронікелю.

### 3.3. Методика розрахунку термодинамічних характеристик реакцій

До термодинамічних характеристик реакції відносяться зміна, внаслідок реакції, ентальпії  $\Delta H^\circ$ , зміна ентропії  $\Delta S^\circ$ , зміна ізобарно-ізотермічного потенціалу  $\Delta G^\circ$  і пов'язана з останньою величиною константа рівноваги реакції  $K_p$ .

Значення вказаних величин на температурному інтервалі, наприклад, 298-3000К, коли на заданому температурному інтервалі реагенти зазнають фазових перетворень (поліморфні перетворення, плавлення, випаровування тощо), вказані термодинамічні характеристики розраховуються за наступними формулами [2,4, 5]:

$$\Delta H_T^\circ = \Delta H_{T_{i-1}}^\circ \pm L_{i-1} + (T - T_{i-1}) \left[ \Delta a_i + 0,5\Delta b_i \cdot 10^{-3} (T_{i-1} + T) + \frac{\Delta C_i \cdot 10^5}{T_{i-1} \cdot T} \right]; \quad (3.1)$$

$$\Delta S_T^\circ = \Delta S_{T_{i-1}}^\circ \pm L_{i-1} / T_{i-1} + \Delta a \ln \frac{T}{T_{i-1}} + (T - T_{i-1}) \left[ \Delta b \cdot 10^{-3} + \frac{\Delta C_i \cdot 10^5 (T_{i-1} + T)}{2T_{i-1}^2 \cdot T^2} \right]; \quad (3.2)$$

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_T^\circ - T\Delta S_T^\circ; \quad (3.3)$$

$$K_p = \exp\{-\Delta G_T^{\circ}/RT\}. \quad (3.4)$$

У формулах (3.1) – (3.4)  $\Delta H_T^{\circ}$ ,  $\Delta S_T^{\circ}$ ,  $\Delta G_T^{\circ}$  і  $K_p$  – значення цих величин при деякій температурі  $T$  на дільниці “ $i$ ” температурного інтервалу 298-3000 К (рис. 3.1);  $\Delta H_{T_{i-1}}^{\circ}$ ,  $\Delta S_{T_{i-1}}^{\circ}$  – зміни ентальпії і ентропії реакції при температурі фазового перетворення  $T_{i-1}$ ;  $L_{i-1}$  – ентальпія фазового перетворення при температурі  $T_{i-1}$ ;  $\Delta a_i$ ,  $\Delta b_i$ ,  $\Delta c_i$  – зміни, внаслідок хімічної реакції, коефіцієнтів температурної залежності теплоємності на дільниці “ $i$ ”.

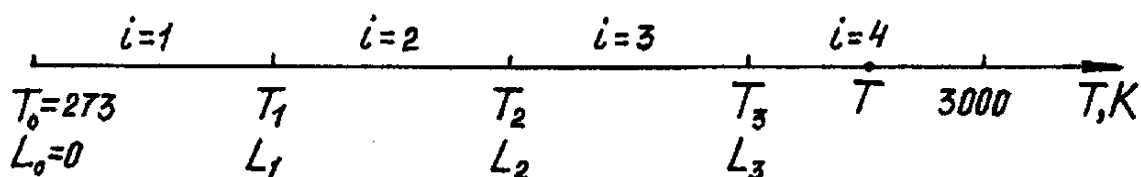


Рис. 3.1. Температурні дільниці на інтервалі 298 –  $T$  К

У формулах (3.1) і (3.4) знак “+” перед  $L_{i-1}$  чи  $L_{i-1}/T_{i-1}$  відноситься до продуктів реакції, а знак “-” – до початкових речовин.

У відповідності за формулами (3.1) – (3.4) виконуються розрахунки  $\Delta H_T^{\circ}$ ,  $\Delta S_T^{\circ}$ ,  $\Delta G_T^{\circ}$  і  $\ln K_p$ .

## РОЗДІЛ 4. ТЕРМОДИНАМІКА ПРОЦЕСІВ У ТОП І РТП

Якщо припустити, що в ТОП паливо (мазут і колошниковий газ) спалюються при  $\alpha = 0,9-1,0$  і повністю виключений підсос атмосферного повітря до робочого простору печі, а кількість вуглецю у складі штибу перевищує теоретичну потребу у вуглеці на відновлення всіх оксидів нікелю, кобальту і заліза, то в ТОП будуть протікати наступні реакції прямого відновлення:



### 4.1. Розрахунок термодинамічних характеристик реакцій фізико-хімічних процесів виробництва феронікелю

Термодинамічні характеристики цих реакцій, а також інших реакцій, наприклад, тих, що протікають в РТП або в кисневих конвертерах, можна розрахувати за методикою, викладеною в роботах [1, 2, 3, 4, 5].

### 4.2. Термодинаміка відновлення оксидів нікелю, кобальту, заліза і кремнію

Початкові дані [2] для розрахунків представлені табл. 4.1.

Таблиця 4.1

Початкові дані для розрахунку термодинамічних характеристик реакцій відновлення нікелю, кобальту і заліза із їх оксидів

| Реагенти          | $\Delta H_{\text{утв}}^{\circ}$ ,<br>кДж/моль | $S^{\circ}$ ,<br>Дж/моль·К | $T_{\text{пр}}$ , К | $L_{\text{пр}}$ ,<br>кДж/моль | Коефіцієнти<br>рівняння<br>$C_p = a + b10^{-3}T + c10^5T^{-2}$ ,<br>Дж/моль·К |       |       |
|-------------------|---|----------------------------|---------------------|-------------------------------|---|-------|-------|
|                   |   |                            |                     |                               | $a$   | $b$   | $c$   |
| Ni <sub>α</sub>   | 0   | 29,89                      | 626                 | 0,385                         | 16,99   | 29,48 | 0     |
| Ni <sub>β</sub>   | -   | -                          | 1728                | 17,62                         | 28,47   | 7,53  | 0     |
| Ni <sub>γ</sub>   | -   | -                          | 3110                | 378,82                        | 38,52   | 0     | 0     |
| NiO <sub>T</sub>  | -242,83                                       | 38,60                      | 2230                | 50,66                         | 57,32   | 3,47  | -12,2 |
| NiO <sub>p</sub>  | -   | -                          | розкл.              | -                             | 59,87   | 0     | 0     |
| Co <sub>α</sub>   | 0   | 28,5                       | 723                 | 0,021                         | 19,76   | 18,0  | 0     |
| Co <sub>β</sub>   | -   | -                          | 1398                | 0,40                          | 13,82   | 24,53 | 0     |
| Co <sub>γ</sub>   | -   | -                          | 1766                | 15,50                         | 40,19   | 0     | 0     |
| Co <sub>p</sub>   | -   | -                          | 3370                | 389                           | 34,75   | 0     | 0     |
| CoO <sub>T</sub>  | -239,5  | 43,9                       | 2078                | 50                            | 41,0  | 9,2   | 0     |
| CoO <sub>p</sub>  | -   | -                          | 2900                | 255                           | 64,9  | 0     | 0     |
| Fe <sub>α</sub>   | 0   | 27,17                      | 1033                | 1,72                          | 14,11   | 29,73 | 1,80  |
| Fe <sub>β</sub>   | -   | -                          | 1180                | 0,91                          | 43,54   | 0     | 0     |
| Fe <sub>γ</sub>   | -   | -                          | 1673                | 0,63                          | 20,31   | 12,56 | 0     |
| Fe <sub>δ</sub>   | -   | -                          | 1808                | 16,16                         | 43,12   | 0     | 0     |
| Fe <sub>p</sub>   | -   | -                          | 3043                | 304,8                         | 41,87   | 0     | 0     |
| Fe <sub>T</sub>   | -   | -                          | -                   | -                             | 25,71   | 0     | 0     |
| FeO <sub>T</sub>  | -266,7  | 54,0                       | 1641                | 31,4                          | 38,81   | 20,10 | 0     |
| FeO <sub>p</sub>  | -   | -                          | 2700                | 230                           | 60,7  | 0     | 0     |
| CO <sub>T</sub>   | -110,6  | 198,04                     | -                   | -                             | 27,63   | 5,0   | 0     |
| CO <sub>2,T</sub> | -393,78                                       | 213,8                      | -                   | -                             | 32,24   | 22,2  | -3,48 |
| C <sub>гр</sub>   | 0   | 5,7                        | 4020                | 138,16                        | 17,17   | 4,27  | -8,79 |

Температурні залежності величини  $\Delta G^{\circ}$  для реакцій непрямого і прямого відновлення кобальту із його оксиду знайдені за формулами нульового наближення.

Скориставшись даними табл. 4.1, для реакції



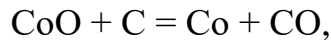
маємо:

$$\Delta H_{298}^{\circ} = -393,78 + 110,6 + 239,5 = -43,7 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta S_{298}^{\circ} = 213,8 + 28,5 - 198,04 - 43,9 = 0,4 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К};$$

$$\Delta G^{\circ} \approx -43700 - 0,4 T \text{ Дж/моль}. \quad (4.5)$$

Для реакції (4.2)



знаходимо:

$$\Delta H_{298}^{\circ} = -110,6 + 239,5 = 128,9 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta S_{298}^{\circ} = 198,04 + 28,5 - 5,7 - 43,9 = 176,9 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К};$$

$$\Delta G^{\circ} \approx 128900 - 176,9 T \text{ Дж/моль}. \quad (4.6)$$

Для перевірки достовірності одержаних термодинамічних даних стосовно реакцій, що протікають при виробництві феронікелю, знайдемо для розглянутих реакцій залежності  $\Delta G^{\circ}(T)$  методом комбінування, скориставшись даними, наведеними в роботі [4]:

$$\text{NiO}_T = \text{Ni}_T + 0,5\text{O}_2; \quad \Delta G^{\circ} = 235760 - 86,12 T \text{ Дж/моль}; \quad (4.7)$$

$$\text{CoO}_T = \text{Co}_T + 0,5\text{O}_2; \quad \Delta G^{\circ} = 245765 - 78,71 T \text{ Дж/моль}; \quad (4.8)$$

$$\text{FeO}_T = \text{Fe}_T + 0,5\text{O}_2; \quad \Delta G^{\circ} = 263890 - 64,39 T \text{ Дж/моль}; \quad (4.9)$$

$$\text{CO} = \text{C} + 0,5\text{O}_2; \quad \Delta G^{\circ} = 114467 + 85,83 T \text{ Дж/моль}; \quad (4.10)$$

$$\text{CO}_2 = \text{C} + \text{O}_2; \quad \Delta G^{\circ} = 395611 + 0,54 T \text{ Дж/моль}. \quad (4.11)$$

Шляхом комбінування реакцій (4.7) і (4.11) знаходимо термодинамічні характеристики реакцій допалювання CO і газифікації твердого вуглецю:

$$+ \begin{cases} \text{CO} = \text{C} + 0,5\text{O}_2; & \Delta G^{\circ} = 114467 + 85,83 T \text{ Дж/моль} \\ \text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2; & \Delta G^{\circ} = -395611 - 0,54 T \text{ Дж/моль} \end{cases}$$

---


$$\text{CO} + 0,5\text{O}_2 = \text{CO}_2; \quad \Delta G^{\circ} = -281144 + 85,29 T \text{ Дж/моль}; \quad (4.12)$$

$$+ \begin{cases} 2\text{C} + \text{O}_2 = 2\text{CO}; & \Delta G^\circ = -228934 - 171,66T \text{ кДж/моль} \\ \text{CO}_2 = \text{C} + \text{O}_2; & \Delta G^\circ = 395611 + 0,54T \text{ кДж/моль} \end{cases}$$


---

$$\text{C} + \text{CO}_2 = 2\text{CO}; \quad \Delta G^\circ = 166677 - 171,12 T \text{ кДж/моль}. \quad (4.13)$$

Далі, комбінуючи реакції (4.7) – (4.13) і дані для них про температурну залежність стандартної величини ізобарно-ізотермічного потенціалу, знаходимо вираз  $\Delta G^\circ(T)$  для реакцій непрямого і прямого відновлення нікелю, кобальту і заліза:

$$+ \begin{cases} \text{NiO} = \text{Ni} + 0,5\text{O}_2; & \Delta G^\circ = 235760 - 86,12 T \text{ Дж/моль} \\ \text{CO} + 0,5\text{O}_2 = \text{CO}_2; & \Delta G^\circ = -281144 + 85,29T \text{ Дж/моль} \end{cases}$$


---

$$\text{NiO} + \text{CO} = \text{Ni} + \text{CO}_2; \quad \Delta G^\circ = -45386 - 0,83 T \text{ Дж/моль}; \quad (4.14)$$

$$+ \begin{cases} \text{CoO} = \text{Co} + 0,5\text{O}_2; & \Delta G^\circ = 245765 - 78,71 T \text{ Дж/моль} \\ \text{CO} + 0,5\text{O}_2 = \text{CO}_2; & \Delta G^\circ = -281144 + 85,28 T \text{ Дж/моль} \end{cases}$$


---

$$\text{CoO} + \text{CO} = \text{Co} + \text{CO}_2; \quad \Delta G^\circ = -35379 + 6,57 T \text{ Дж/моль}; \quad (4.15)$$

$$+ \begin{cases} \text{FeO} = \text{Fe} + 0,5\text{O}_2; & \Delta G^\circ = 263890 - 64,39T \text{ Дж/моль} \\ \text{CO} + 0,5\text{O}_2 = \text{CO}_2; & \Delta G^\circ = -281144 + 85,29 T \text{ Дж/моль} \end{cases}$$


---

$$\text{FeO} + \text{CO} = \text{Fe} + \text{CO}_2; \quad \Delta G^\circ = -17254 + 20,90 T \text{ Дж/моль}; \quad (4.16)$$

$$+ \begin{cases} \text{NiO} + \text{CO} = \text{Ni} + \text{CO}_2; & \Delta G^\circ = -45386 - 0,83 T \text{ Дж/моль} \\ \text{C} + \text{CO}_2 = 2\text{CO}; & \Delta G^\circ = 166677 - 171,12 T \text{ Дж/моль} \end{cases}$$


---

$$\text{NiO} + \text{C} = \text{Ni} + \text{CO}; \quad \Delta G^\circ = 121291 - 171,95 T \text{ Дж/моль}; \quad (4.17)$$

$$+ \begin{cases} \text{CoO} + \text{CO} = \text{Co} + \text{CO}_2; & \Delta G^\circ = -35379 + 6,57 T \text{ Дж/моль} \\ \text{C} + \text{CO}_2 = 2\text{CO}; & \Delta G^\circ = 166677 - 171,12 T \text{ Дж/моль} \end{cases}$$


---

$$\text{CoO} + \text{C} = \text{Co} + \text{CO}; \quad \Delta G^\circ = 131298 - 164,55 T \text{ Дж/моль}; \quad (4.18)$$

$$+ \begin{cases} \text{FeO} + \text{CO} = \text{Fe} + \text{CO}_2; & \Delta G^\circ = -17254 + 20,90 T \text{ Дж/моль} \\ \text{C} + \text{CO}_2 = 2\text{CO}; & \Delta G^\circ = 166677 - 171,12 T \text{ Дж/моль} \end{cases}$$


---

$$\text{FeO} + \text{C} = \text{Fe} + \text{CO}; \quad \Delta G^\circ = 149423 - 150,22 T \text{ Дж/моль}. \quad (4.19)$$

Даним (4.12) – (4.19) відповідають температури термодинамічної рівноваги 432, 525 і 722 °С, які задовільно узгоджуються з температурами, знайденими за результатами комп'ютерних розрахунків (440, 470 і 690 °С (див. рис. 4.1)). Узгодженість даних вказує на адекватність одержаних різними шляхами залежностей  $\Delta G^\circ(T)$  для реакцій відновлення нікелю, кобальту і заліза.

Температурну залежність зміни ізобарно-ізотермічного потенціалу для даної реакції знаходимо методом комбінування, використовуючи дані [4,5]:

$$+ \begin{cases} \text{SiO}_2 = \text{Si} + \text{O}_2; & \Delta G^\circ = 907698 - 175,85 T \text{ Дж/моль}; \\ \text{O}_2 + 2\text{CO} = 2\text{CO}_2; & \Delta G^\circ = -562288 + 170,58 T \text{ Дж/моль}; \\ 2\text{CO}_2 + 2\text{C} = 4\text{CO}; & \Delta G^\circ = 333354 - 342,24 T \text{ Дж/моль} \end{cases}$$


---

$$\text{SiO}_2 + 2\text{C} = \text{Si} + 2\text{CO}; \quad \Delta G^\circ = 678764 - 347,51 T \text{ Дж/моль}.$$

Для реакції непрямого відновлення кремнію із кремнезему :

$$+ \begin{cases} \text{SiO}_2 + 2\text{C} = \text{Si} + 2\text{CO}; & \Delta G^\circ = 678764 - 347,51 T \text{ Дж/моль} \\ 4\text{CO} = 2\text{C} + 2\text{CO}_2; & \Delta G^\circ = -333354 + 342,24 T \text{ Дж/моль} \end{cases}$$


---

$$\text{SiO}_2 + 2\text{CO} = \text{Si} + 2\text{CO}_2; \quad \Delta G^\circ = 345410 - 5,27 T \text{ Дж/моль}.$$

Представлені вище термодинамічні характеристики різних реакцій відносяться до випадку, коли всі реагенти є хімічно чистими речовинами. Якщо ж той чи інший реагент знаходиться в металевому чи шлаковому розчині, то при визначенні термодинамічних характеристик такої реакції треба врахувати термодинаміку процесу розчинення.

Дані про температурну залежність зміни вільної енергії Гіббса при розчиненні тієї чи іншої домішки в рідкому залізі з утворенням 1 %-ого розчину, що підкоряється закону Генрі, можна знайти в різних літературних джерелах [4, 5, 6,7 ]

В табл. 4.2 представлені деякі з таких даних, запозичених із роботи [4].

Таблиця 4.2

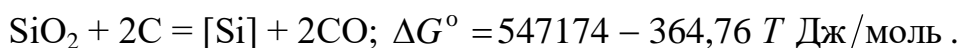
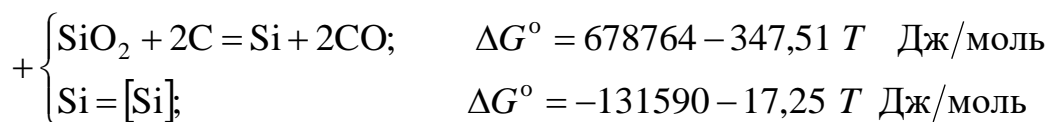
Зміна вільної енергії Гіббса при утворенні 1 %-их розчинів деяких елементів в рідкому залізі при 1600 °С

| Елемент і його стан <sup>*)</sup> | $\Delta G^{\circ}$ , Дж/г-ат | Елемент і його стан  | $\Delta G^{\circ}$ , Дж/г-ат |
|-----------------------------------|------------------------------|----------------------|------------------------------|
| Al <sub>p</sub>                   | -63220 – 27,93 T             | 0,5 O <sub>2,г</sub> | -117230 – 2,89 T             |
| C <sub>гp</sub>                   | 22610 – 42,29 T              | 0,5 P <sub>2,г</sub> | - 122250 – 19,26 T           |
| Co <sub>p</sub>                   | 1005 – 38,77 T               | 0,2 S <sub>2,г</sub> | - 135150 – 23,45 T           |
| Cr <sub>г</sub>                   | 19260 – 46,89 T              | Si <sub>p</sub>      | - 131590 – 17,25 T           |
| Cu <sub>p</sub>                   | 33490 – 39,40 T              | Ti <sub>г</sub>      | -31150 – 45,01 T             |
| 0,5 H <sub>2,г</sub>              | 36510 +30,48 T               | V <sub>г</sub>       | - 20725 – 45,64 T            |
| Mn <sub>p</sub>                   | 4090 – 38,18 T               | W <sub>г</sub>       | 31400 – 63,64 T              |
| 0,5 N <sub>2,г</sub>              | 3600 + 23,91 T               | Zr <sub>г</sub>      | -34750 – 50,03 T             |
| Ni <sub>p</sub>                   | -20930 – 31,07 T             |                      |                              |

<sup>\*)</sup> p – рідкий, т – твердий, г – газоподібний

Знайдемо температурну залежність зміни ізобарно-ізотермічного потенціалу реакції прямого відновлення кремнію з розчиненням останнього у рідкому залізі.

Комбінуюємо вище приведені дані:



Остання реакція є, таким чином, ендотермічною, для неї  $\Delta H^\circ = 547174$  Дж/моль і  $\Delta S^\circ = 364,76$  Дж/моль·К. Стандартна система буде рівноважною при  $T_p = 547174/364,76 = 1500$  К. При  $T < T_p$  процес піде вліво, при  $T > T_p$  – вправо.

### 4.3. Термодинаміка розподілу нікелю між металом і шлаком в РТП

Ванна РТП, як відмічено вище, є вкрай неоднорідною. Головними учасниками процесів у ній є рідкий метал, що накопичується на поді; рідкий шлак, розташований над металом; огарок, який ще не встиг розплавитись; електроди; газова фаза над ванною.

Електричні дуги горять в нижньому горизонті шлаку між електродами і рідким металом. Температура в районі дуги досягає 3000 К і більше.

Чорновий феронікель (див. розділ 1) на 3/4 складається із заліза, решта – нікель (17– 20 %), кремній (до 4 %), вуглець (1,2 – 2,5%), хром (1,2 %), а також в невеликих кількостях мідь ( $\leq 0,07\%$ ), сірка (не  $> 0,25\%$ ) і фосфор (не  $> 0,18\%$ ). Отже, рідкий метал в РТП можна вважати багатоконпонентним рідким розчином на основі заліза. При цьому слід мати на увазі, що нікель, кобальт і хром, як сусіди заліза по Періодичній системі, близькі до заліза за фізико-хімічними властивостями, утворюючи з ним розчин заміщення, близький до досконалого. Можна вважати, що активності Ni, Co і Cr в металі

(якщо стандартним станом для кожного з цих елементів є 1%-ний розчин з дотриманням закону Генрі) дорівнюють їх концентраціям у відсотках за масою.

Вуглець і особливо кремній, на відміну від Ni і Co, відрізняються сильною хімічною взаємодією із залізом, утворюючи в розплаві перманентно існуючі мікрогрупвання, які за хімічним складом близькі до  $Fe_3C$  і  $FeSi$ . Коефіцієнти активності вуглецю і кремнію в рідкому залізі значно менші за одиницю, а їх активності – менші за їх концентрації.

Фосфор, подібно вуглецю і кремнію, утворює із залізом розчин з від'ємними відхиленнями від ідеальності завдяки сильній хімічній взаємодії між Fe і P, продуктами якої є міцно пов'язані з розчином фосфіди (з них найміцнішим є  $Fe_2P$ ).

Однак, враховуючи низьку концентрацію фосфору в металі, можна вважати останній розчином по фосфору розбавленим, звідки можна прийняти, що активність фосфору в металі (при стандартному стані – гіпотетичний 1%-ний розчин, який підкоряється закону Генрі) дорівнює його концентрації.

Кисень, сірка і мідь утворюють із залізом розчини з додатними відхиленнями від досконалого розчину, однак, з огляду на незначні концентрації цих елементів в металі, можна вважати, що їх активності дорівнюють концентраціям.

Електропічний шлак із РТП є типовим кислим шлаком з основністю  $B = (CaO + MgO)/SiO_2 = (1,26 + 32,9)/54,8 \cong 0,6$ . Цей шлак на 55 % складається із кремнезему і на 1/3 – із MgO. Низька основність шлаку і високий вміст в ньому тугоплавкого ( $\sim 2000$  °C) оксиду MgO приводять до того, що шлак є дуже в'язким. Ця обставина негативно впливає на швидкість тепломасообмінних процесів і повинна сприяти заплутуванню у шлаку порівняно великої кількості “корольків” – дрібних краплинок рідкого металу. Факт присутності в шлаку “корольків” підтверджується вивченням шліфів, зроблених з відвального електропічного шлаку (рис. 4.1). Отже, з великою

ймовірністю можна вважати, що значна частина Fe і Ni в шлаку знаходиться у вигляді “корольків” феронікелю. Проте, навіть з огляду на панування у робочому просторі РТП відновлювальних умов, якась частина нікелю і заліза має бути присутньою у вигляді оксидів цих металів – FeO і NiO, концентрація яких залежить від констант розподілу заліза і нікелю між металом і шлаком (а отже від температури), а також від хімічного складу останніх.

Швидкість руху краплинки металу в рідкому шлаку вниз в напрямку до рідкого металу можна визначити, скориставшись формулою Стокса:

$$w = \frac{2}{9} g \frac{r^2}{\mu} (\rho_m - \rho_{ш}), \text{ м/с,}$$

де  $g = 9,81 \text{ м/с}^2$  – прискорення вільного падіння;

$r$  – радіус “королька”, м;

$\mu$  – динамічна в’язкість рідкого шлаку,  $\text{кг/м}\cdot\text{с} = \text{Па}\cdot\text{с} = 10 \text{ П}$ ;

$\rho_m, \rho_{ш}$  – густина рідких металу і шлаку,  $\text{кг/м}^3$ .

Згідно з формулою Стокса швидкість опускання “королька” в шлаку прямо пропорційна квадрату його радіуса і обернено пропорційна динамічній в’язкості шлаку.

Прийнявши  $r = 0,5 \cdot 10^{-3} \text{ м}$ ,  $\mu = 1 \text{ П} = 0,10 \text{ Па}\cdot\text{с}$ ,  $\rho_m = 8000 \text{ кг/м}^3$ ,  $\rho_{ш} = 3000 \text{ кг/м}^3$ , знаходимо:

$$w = \frac{2}{9} \cdot 9,81 \cdot \frac{(0,5 \cdot 10^{-3})^2}{0,10} (8000 - 3000) = 2,725 \cdot 10^{-2} \text{ м/с} \approx 3 \text{ см/с.}$$

Результати розрахунків швидкості опускання “корольків” у шлаку при різних значеннях  $\mu$  і  $r$  представлені у табл. 4.3.

Таблиця 4.3

Залежність швидкості опускання “корольків” металу від  $\mu$  і  $r$  за формулою Стокса

| $\mu,$<br>Па·с/П | Значення $w$ , м/с, при $r$ , мм |                      |                       |                       |                       |                      |                       |                       |                       |                      |                      |
|------------------|----------------------------------|----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|----------------------|----------------------|
|                  | 0,1                              | 0,2                  | 0,3                   | 0,4                   | 0,5                   | 0,6                  | 0,7                   | 0,8                   | 0,9                   | 1,0                  | 2,0                  |
| 0,05/0,5         | $2,18 \cdot 10^{-3}$             | $8,72 \cdot 10^{-3}$ | $19,62 \cdot 10^{-3}$ | $34,88 \cdot 10^{-3}$ | $5,45 \cdot 10^{-2}$  | $7,85 \cdot 10^{-2}$ | $10,68 \cdot 10^{-2}$ | $13,95 \cdot 10^{-2}$ | $17,66 \cdot 10^{-2}$ | $21,8 \cdot 10^{-2}$ | $87,2 \cdot 10^{-2}$ |
| 0,1/1,0          | $1,09 \cdot 10^{-3}$             | $4,36 \cdot 10^{-3}$ | $9,81 \cdot 10^{-3}$  | $17,44 \cdot 10^{-3}$ | $2,725 \cdot 10^{-2}$ | $3,92 \cdot 10^{-2}$ | $5,34 \cdot 10^{-2}$  | $6,98 \cdot 10^{-2}$  | $8,83 \cdot 10^{-2}$  | $10,9 \cdot 10^{-2}$ | $43,6 \cdot 10^{-2}$ |
| 0,15/1,5         | $0,73 \cdot 10^{-3}$             | $2,91 \cdot 10^{-3}$ | $6,54 \cdot 10^{-3}$  | $11,63 \cdot 10^{-3}$ | $1,817 \cdot 10^{-2}$ | $2,62 \cdot 10^{-2}$ | $3,561 \cdot 10^{-2}$ | $4,65 \cdot 10^{-2}$  | $5,89 \cdot 10^{-2}$  | $7,27 \cdot 10^{-2}$ | $29,1 \cdot 10^{-2}$ |
| 0,20/2,0         | $0,55 \cdot 10^{-3}$             | $2,18 \cdot 10^{-3}$ | $4,9 \cdot 10^{-3}$   | $8,72 \cdot 10^{-3}$  | $1,362 \cdot 10^{-2}$ | $1,96 \cdot 10^{-2}$ | $2,67 \cdot 10^{-2}$  | $3,49 \cdot 10^{-2}$  | $4,41 \cdot 10^{-2}$  | $5,45 \cdot 10^{-2}$ | $21,8 \cdot 10^{-2}$ |
| 0,25/2,5         | $0,44 \cdot 10^{-3}$             | $1,74 \cdot 10^{-3}$ | $3,92 \cdot 10^{-3}$  | $6,98 \cdot 10^{-3}$  | $1,09 \cdot 10^{-2}$  | $1,57 \cdot 10^{-2}$ | $2,14 \cdot 10^{-2}$  | $2,79 \cdot 10^{-2}$  | $3,53 \cdot 10^{-2}$  | $4,36 \cdot 10^{-2}$ | $17,4 \cdot 10^{-2}$ |
| 0,3/3,0          | $0,4 \cdot 10^{-3}$              | $1,45 \cdot 10^{-3}$ | $3,27 \cdot 10^{-3}$  | $5,81 \cdot 10^{-3}$  | $0,91 \cdot 10^{-2}$  | $1,31 \cdot 10^{-2}$ | $1,78 \cdot 10^{-2}$  | $2,33 \cdot 10^{-2}$  | $2,94 \cdot 10^{-2}$  | $3,63 \cdot 10^{-2}$ | $14,5 \cdot 10^{-2}$ |

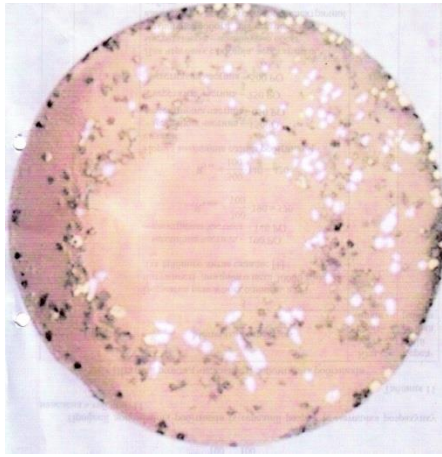
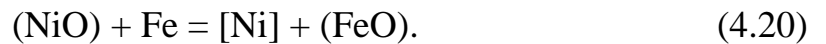


Рис. 4.1. Мікрошліф магнітної фракції із залишком на ситі 1 мм

З теорії металотермії, як одного із видів відновлення, відомо, що залізо по відношенню до NiO є відновлювачем, бо спорідненість заліза до кисню є значно більшою, аніж нікелю. Враховуючи також те, що рідкий метал на 3/4 складається із заліза, можна припустити, що контролюючою реакцією процесу розподілу нікелю між металом і шлаком є реакція відновлення нікелю з його оксиду NiO за рахунок заліза (феротермія):



Термодинамічні характеристики реакції (4.20) для стандартного стану (NiO, FeO, Ni і Fe – хімічно чисті речовини), які розраховані за викладеною методикою.

Залежність  $\Delta G^\circ(T)$  для реакції (4.20), знайдена за методом нульового наближення ( $\Delta C_p = 0$ ), згідно з даними табл. 4.1 має такий вигляд:

$$\Delta G^\circ \cong -23870 - 18,12 T \text{ Дж/моль}. \quad (4.21)$$

Дані для залежності  $\Delta G^\circ(T)$  реакції  $\text{NiO} + \text{Fe} = \text{Ni} + \text{FeO}$ , одержані різними способами, добре узгоджуються між собою.

## РОЗДІЛ 5. РЕЗУЛЬТАТИ РОЗРАХУНКУ ТЕРМОДИНАМІЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК РЕАКЦІЙ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ПРОЦЕСІВ ВИРОБНИЦТВА ФЕРОНІКЕЛЮ

### 5.1. Результати розрахунків термодинамічних характеристик реакції непрямого відновлення нікелю і заліза із їх оксидів

Результати розрахунків термодинамічних характеристик реакції непрямого відновлення нікелю і заліза із їх оксидів представлені на рис. 5.1 – 5.16.

Згідно з наведеними даними реакція  $\text{NiO} + \text{CO} = \text{Ni} + \text{CO}_2$  – реакція непрямого відновлення нікелю із його оксиду  $\text{NiO}$  – на всьому дослідженому інтервалі 298-3257 К є екзотермічною, тобто вона супроводжується виділенням теплоти, на що вказує від’ємна величина  $\Delta H^\circ$ .

Оскільки  $\Delta G^\circ < 0$  на всьому температурному інтервалі, із початкового стандартного стану (активності всіх реагентів  $a_i = 1$ ) дана реакція завжди іде вправо.

При зростанні температури константа рівноваги зменшується, що вказує на зміщення рівноваги вліво, у повній відповідності з принципом Потилицина–Ле-Шательє–Брауна.

Досліджувана реакція може протікати як в ТОП, так і в РТП, для цього треба лише мати достатньо високий вміст  $\text{CO}$  в газовій фазі.

Розчинення нікелю в залізі сприяє зміщенню рівноваги даної реакції вправо, тобто в бажаному напрямку.

На графіках  $\Delta H^\circ(T)$  і  $\Delta S^\circ(T)$  при температурах фазових перетворень, як і має бути, спостерігаються стрибки, а на кривих  $\Delta G^\circ(T)$  і  $\ln K(T)$  – злами.

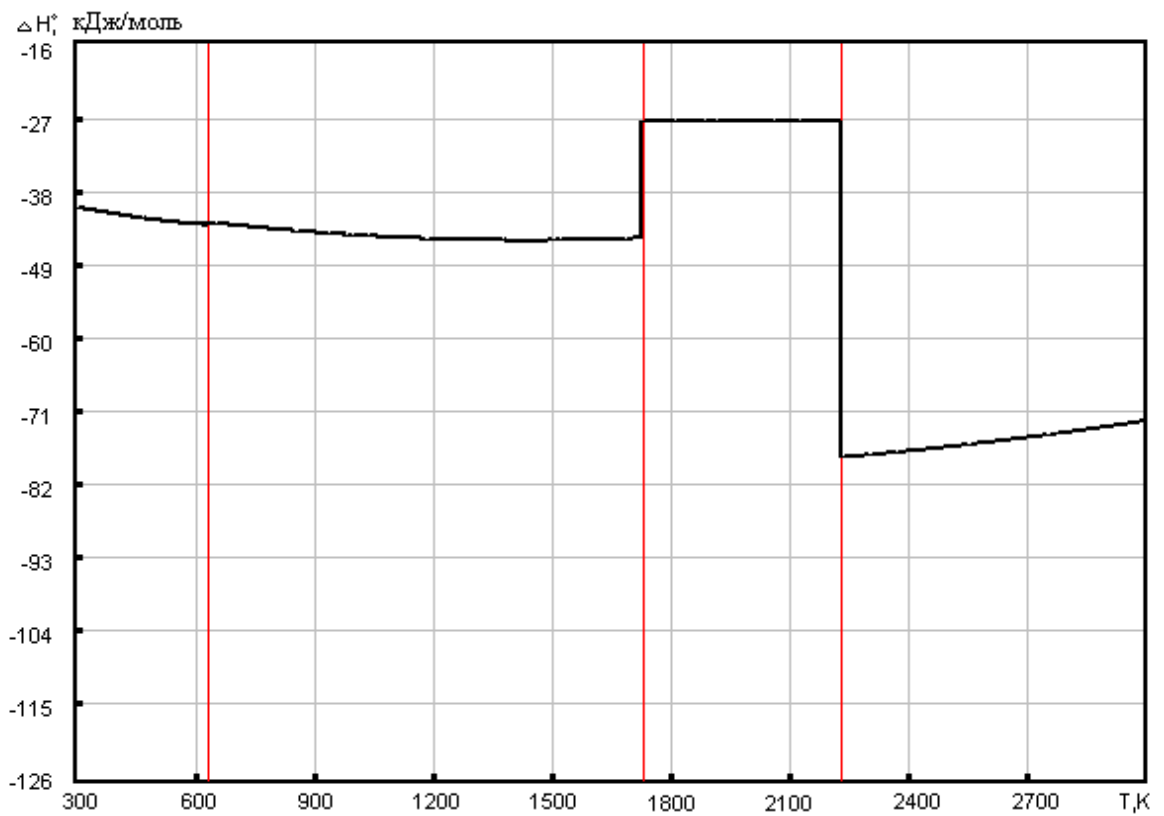


Рис. 5.1. Залежність ентальпії реакції  $\text{NiO} + \text{CO} = \text{Ni} + \text{CO}_2$  від температури

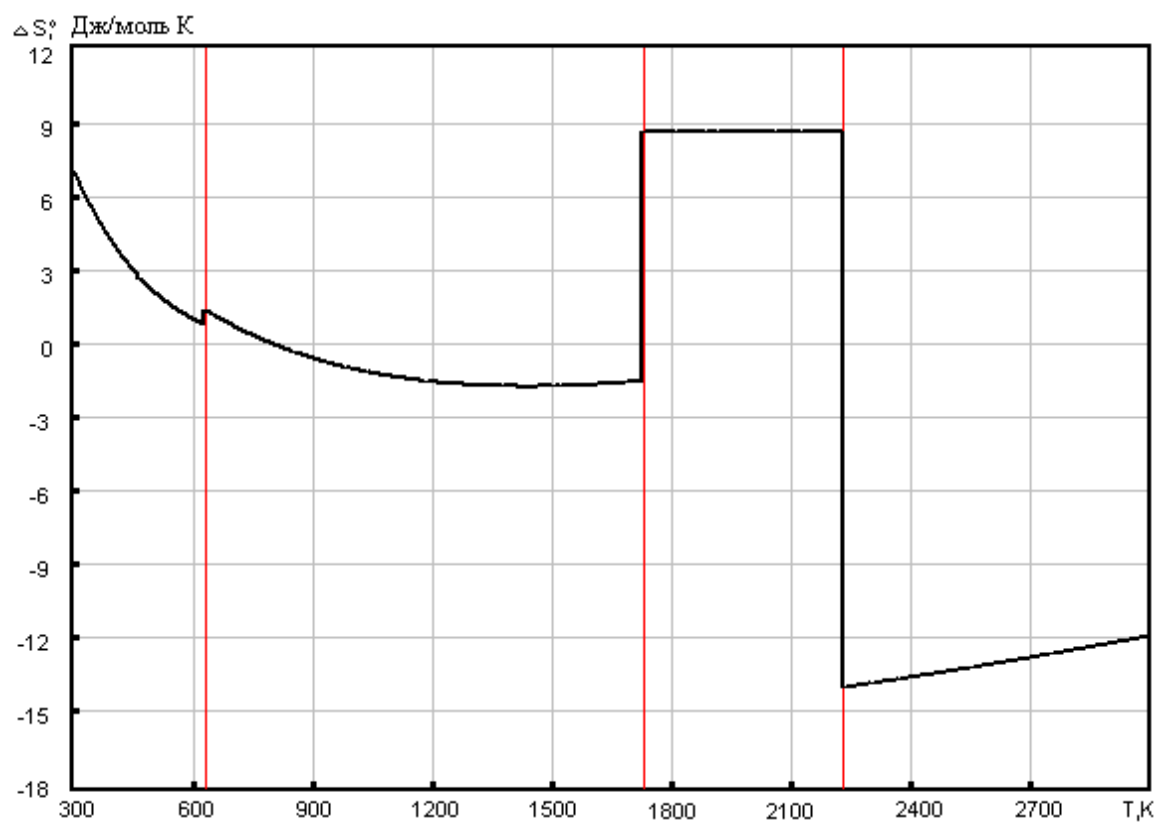


Рис. 5.2. Залежність ентропії реакції  $\text{NiO} + \text{CO} = \text{Ni} + \text{CO}_2$  від температури

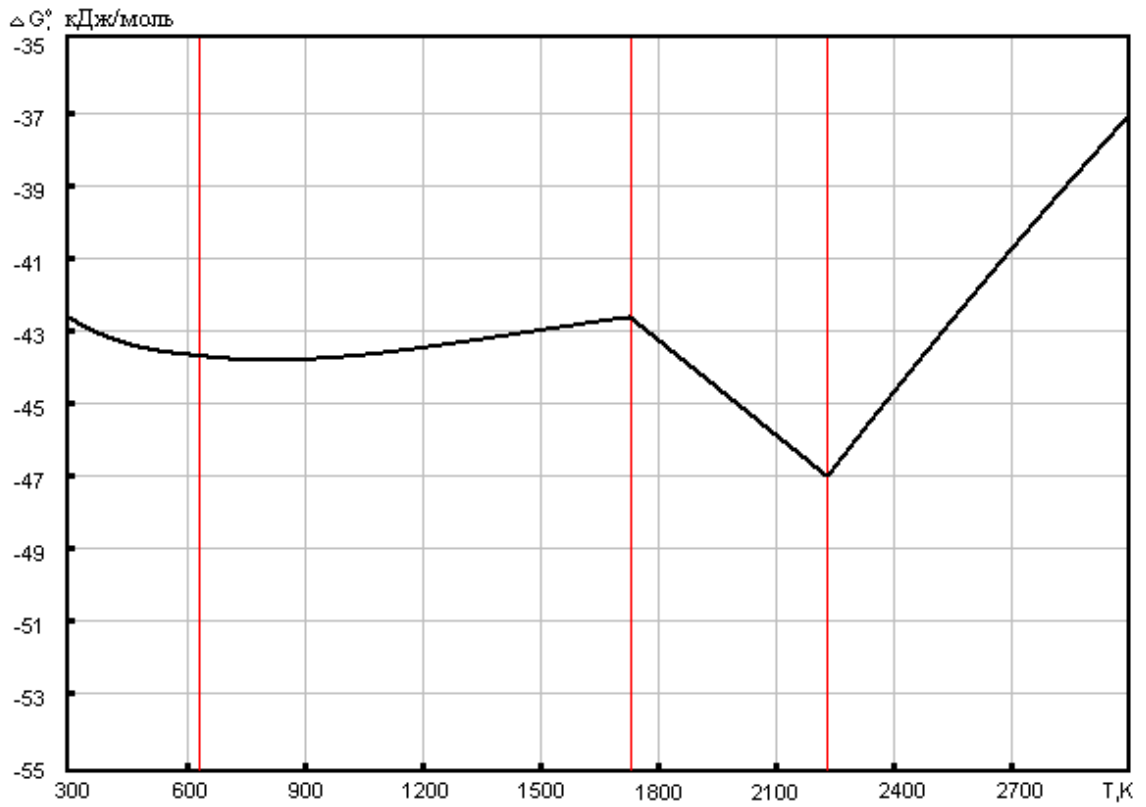


Рис. 5.3. Залежність вільної енергії Гіббса реакції  $\text{NiO} + \text{CO} = \text{Ni} + \text{CO}_2$  від температури

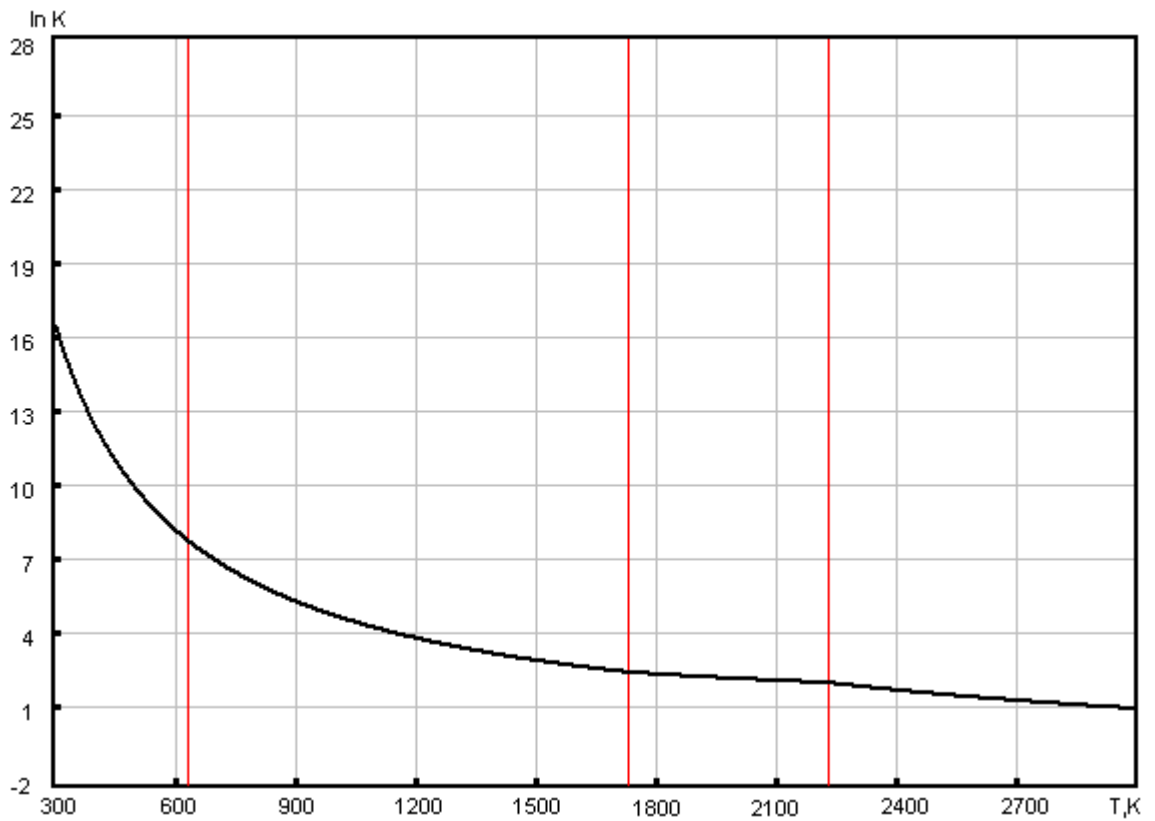


Рис. 5.4. Залежність логарифму константи рівноваги реакції  $\text{NiO} + \text{CO} = \text{Ni} + \text{CO}_2$  від температури

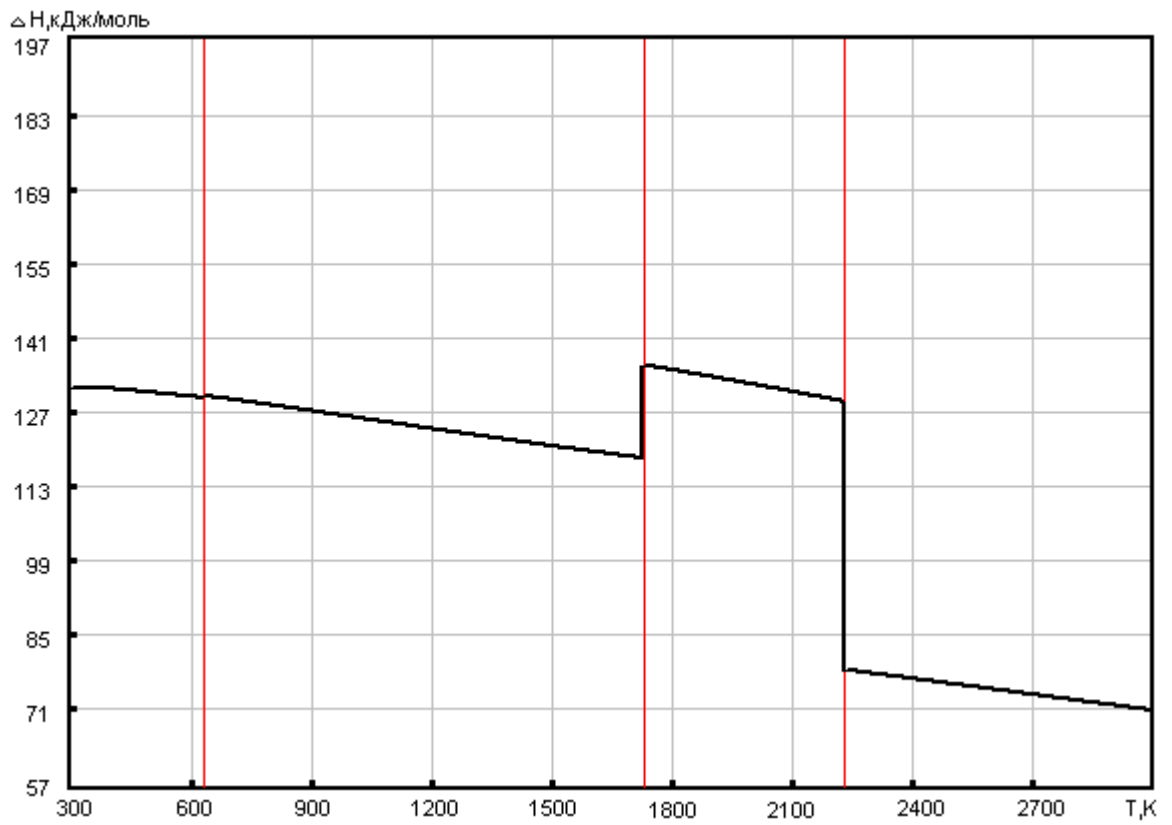


Рис. 5.5. Залежність ентальпії реакції  $\text{NiO} + \text{C} = \text{Ni} + \text{CO}$  від температури

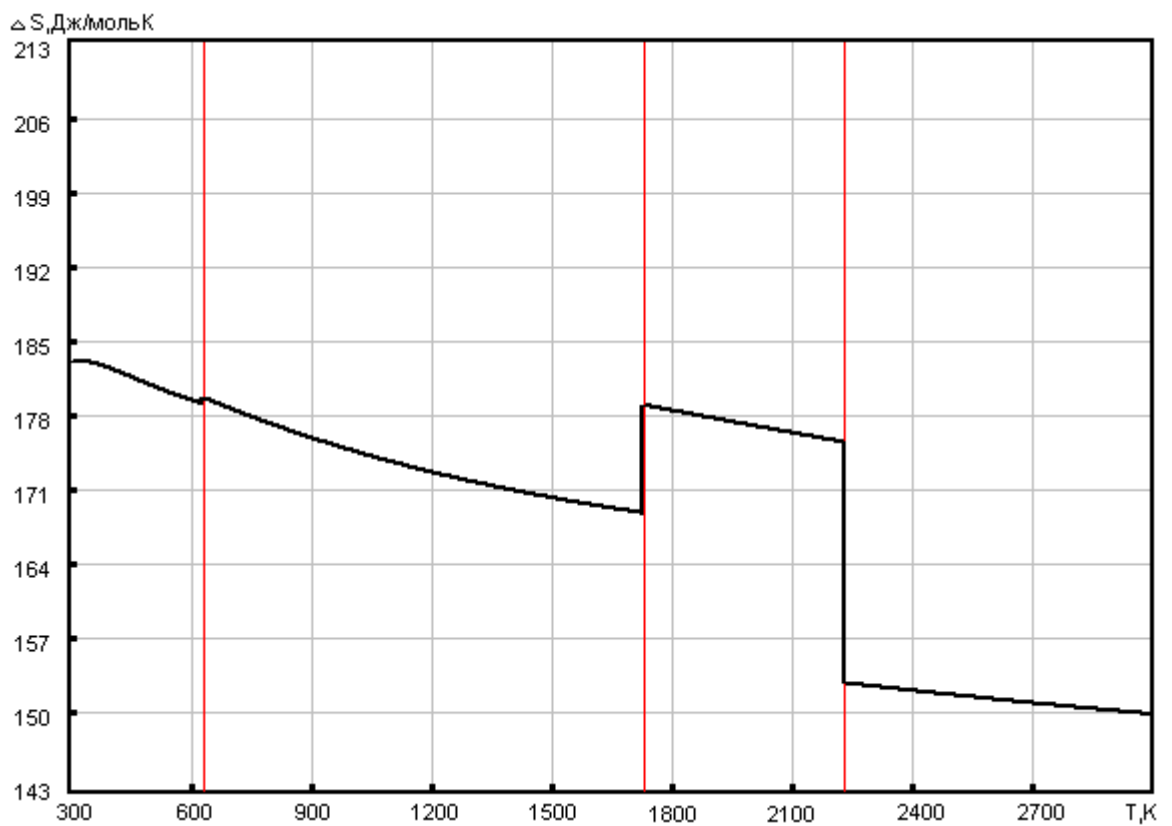


Рис. 5.6. Залежність ентропії реакції  $\text{NiO} + \text{C} = \text{Ni} + \text{CO}$  від температури

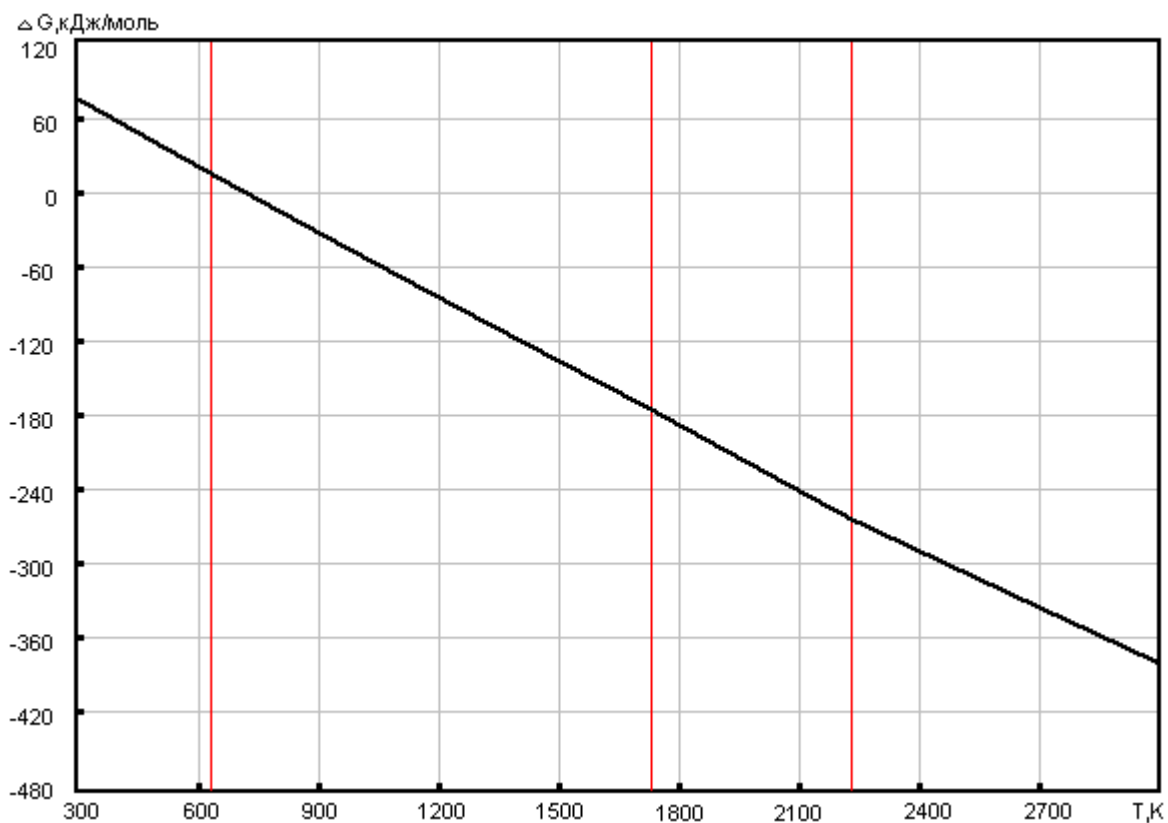


Рис. 5.7. Залежність вільної енергії Гіббса реакції  $\text{NiO} + \text{C} = \text{Ni} + \text{CO}$  від температури

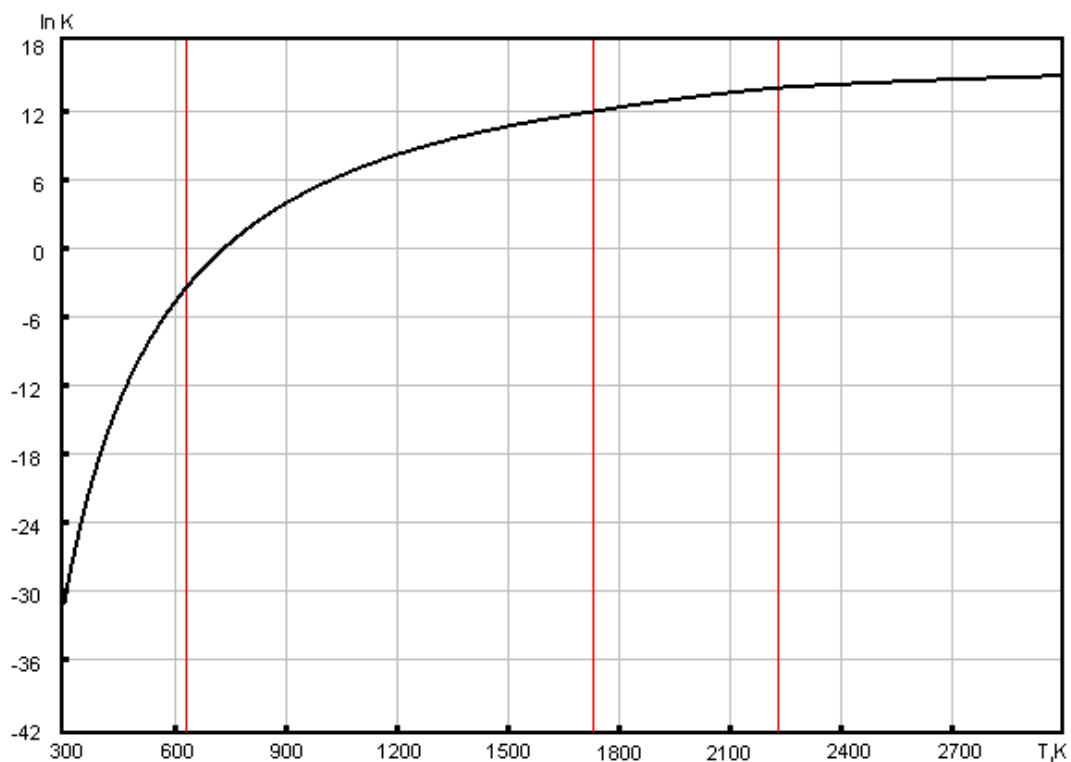


Рис. 5.8. Залежність логарифму константи рівноваги реакції  $\text{NiO} + \text{C} = \text{Ni} + \text{CO}$  від температури

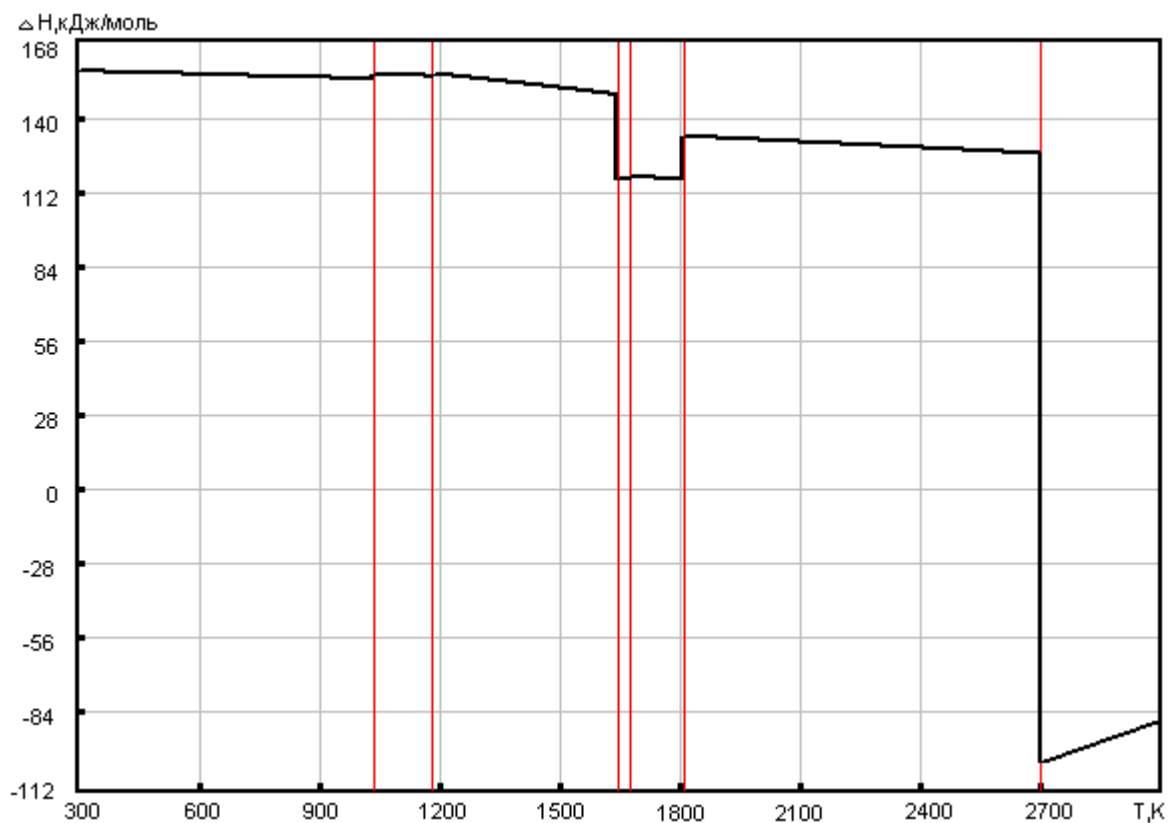


Рис. 5.9. Залежність ентальпії реакції  $\text{FeO} + \text{C} = \text{Fe} + \text{CO}$  від температури

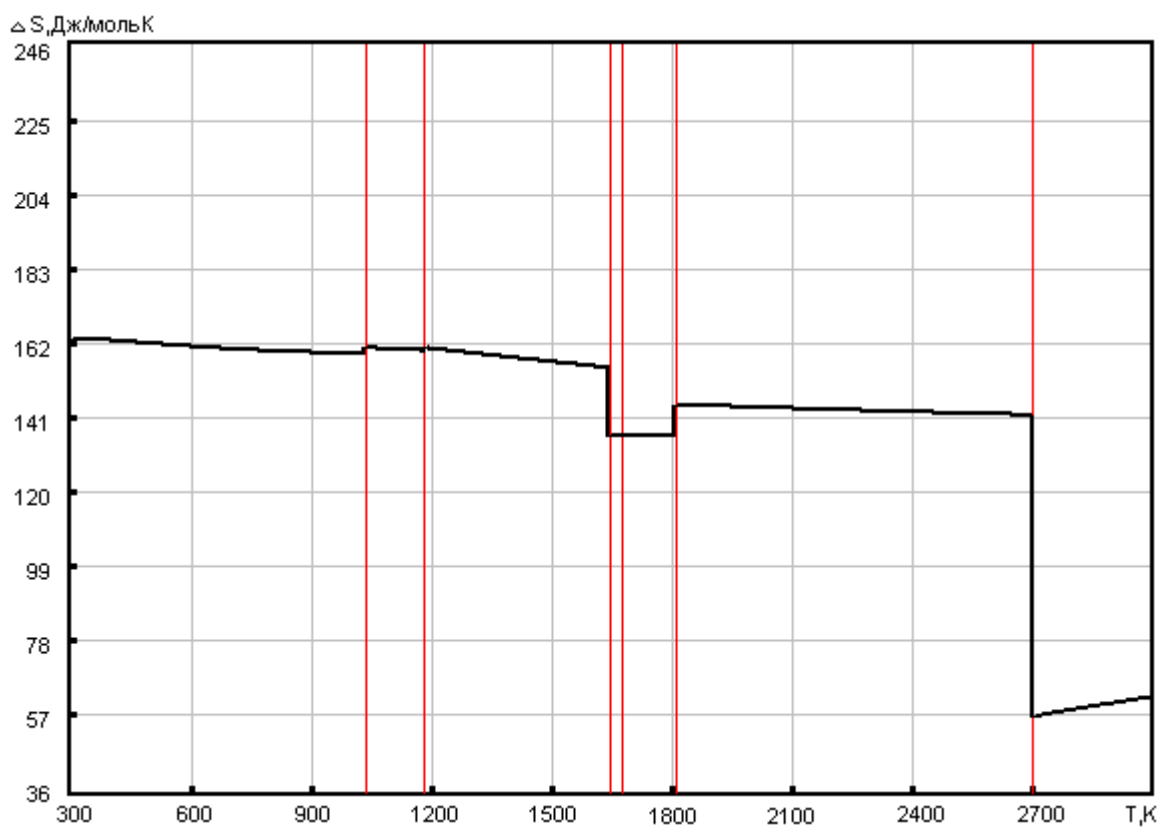


Рис. 5.10. Залежність ентропії реакції  $\text{FeO} + \text{C} = \text{Fe} + \text{CO}$  від температури

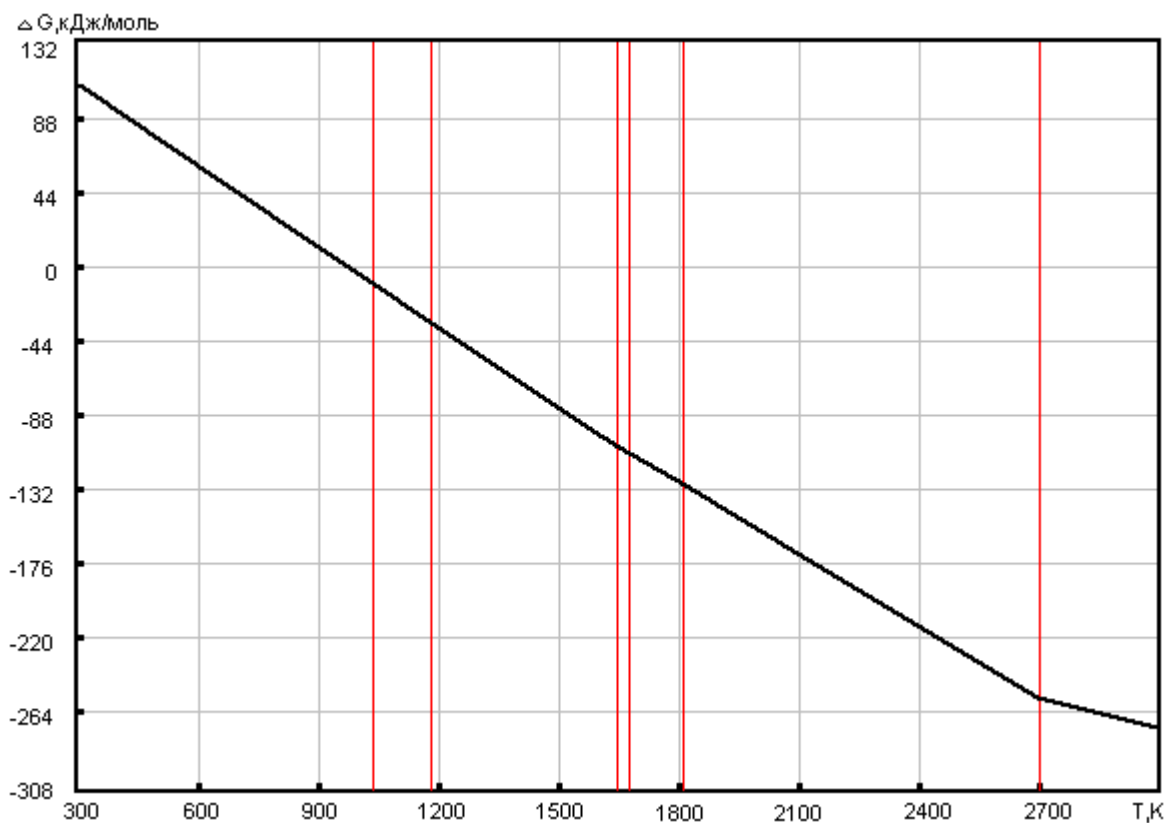


Рис. 5.11. Залежність вільної енергії Гіббса реакції  $\text{FeO} + \text{C} = \text{Fe} + \text{CO}$  від температури

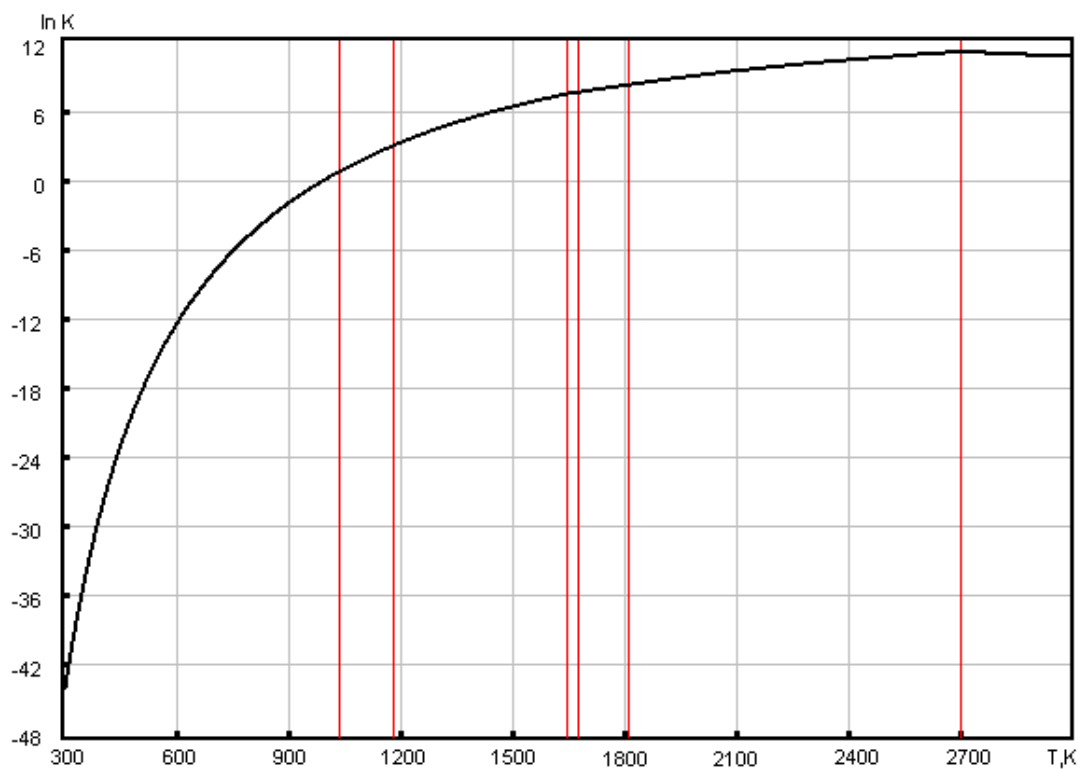


Рис. 5.12. Залежність логарифму константи рівноваги реакції  $\text{FeO} + \text{C} = \text{Fe} + \text{CO}$  від температури

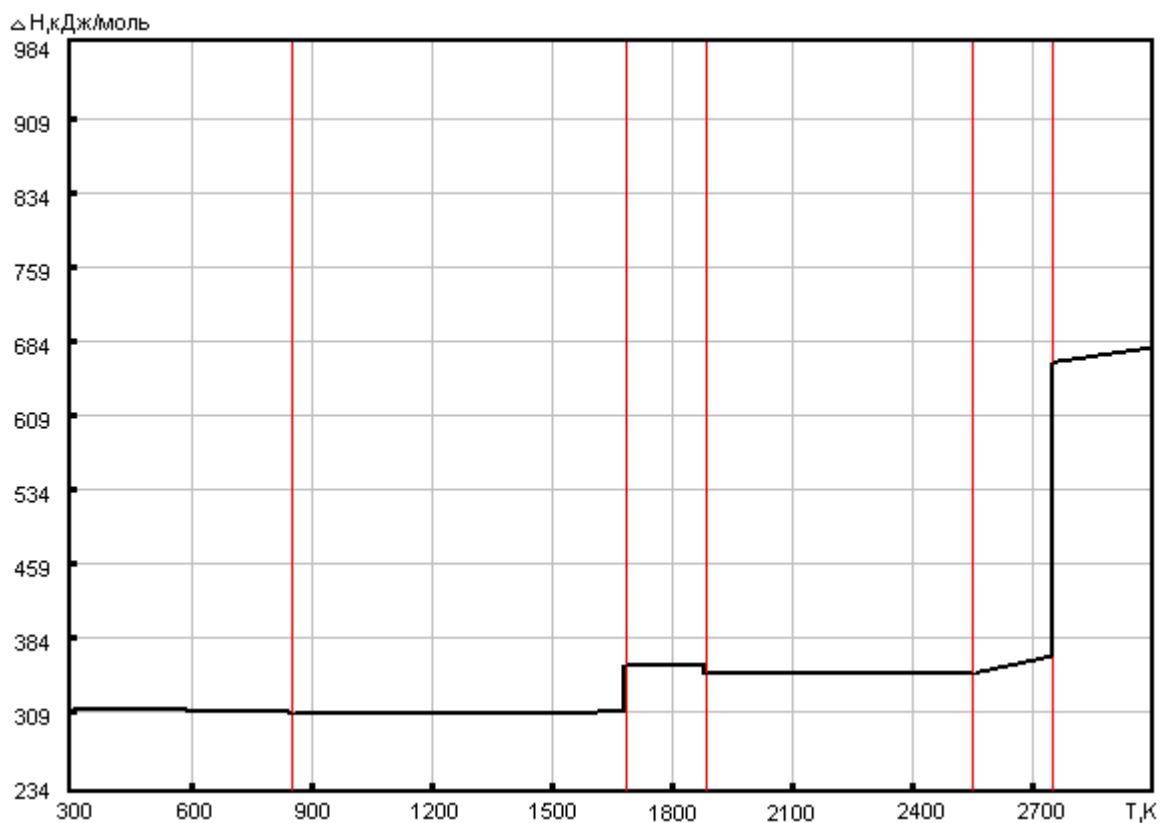


Рис. 5.13. Залежність ентальпії реакції  $\text{SiO}_2 + 2\text{CO} = \text{Si} + 2\text{CO}_2$  від температури

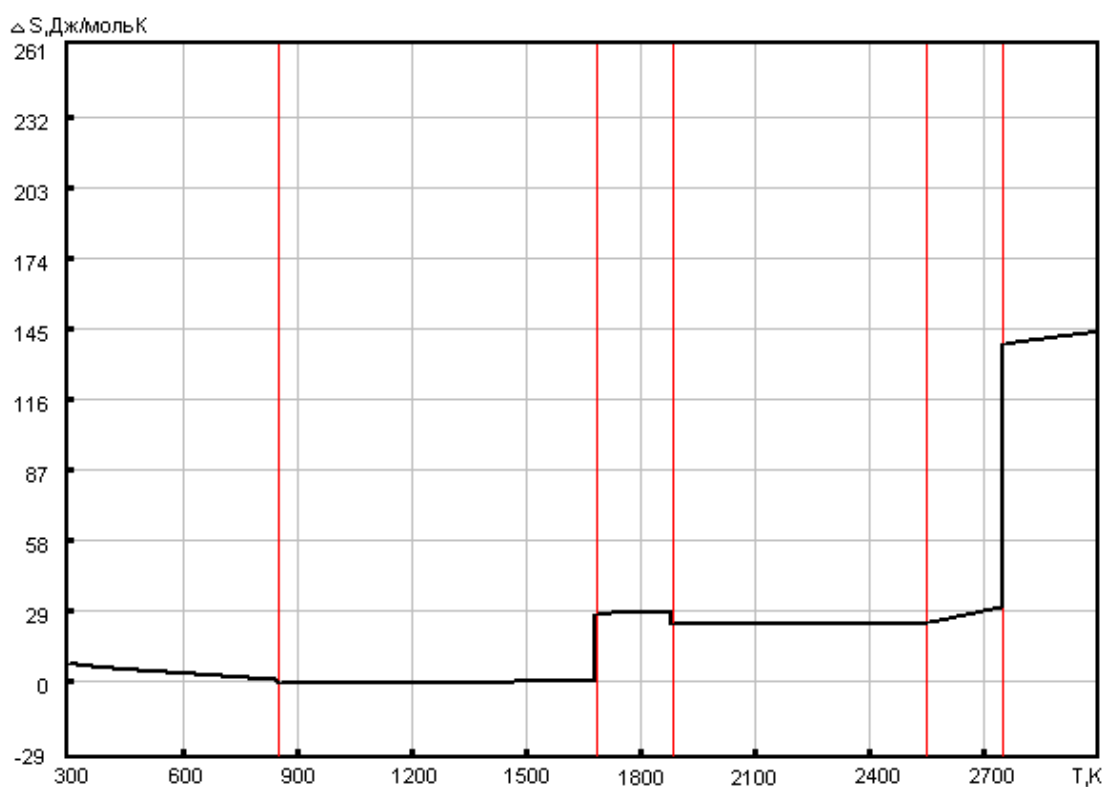


Рис. 5.14. Залежність ентропії реакції  $\text{SiO}_2 + 2\text{CO} = \text{Si} + 2\text{CO}_2$  від температури

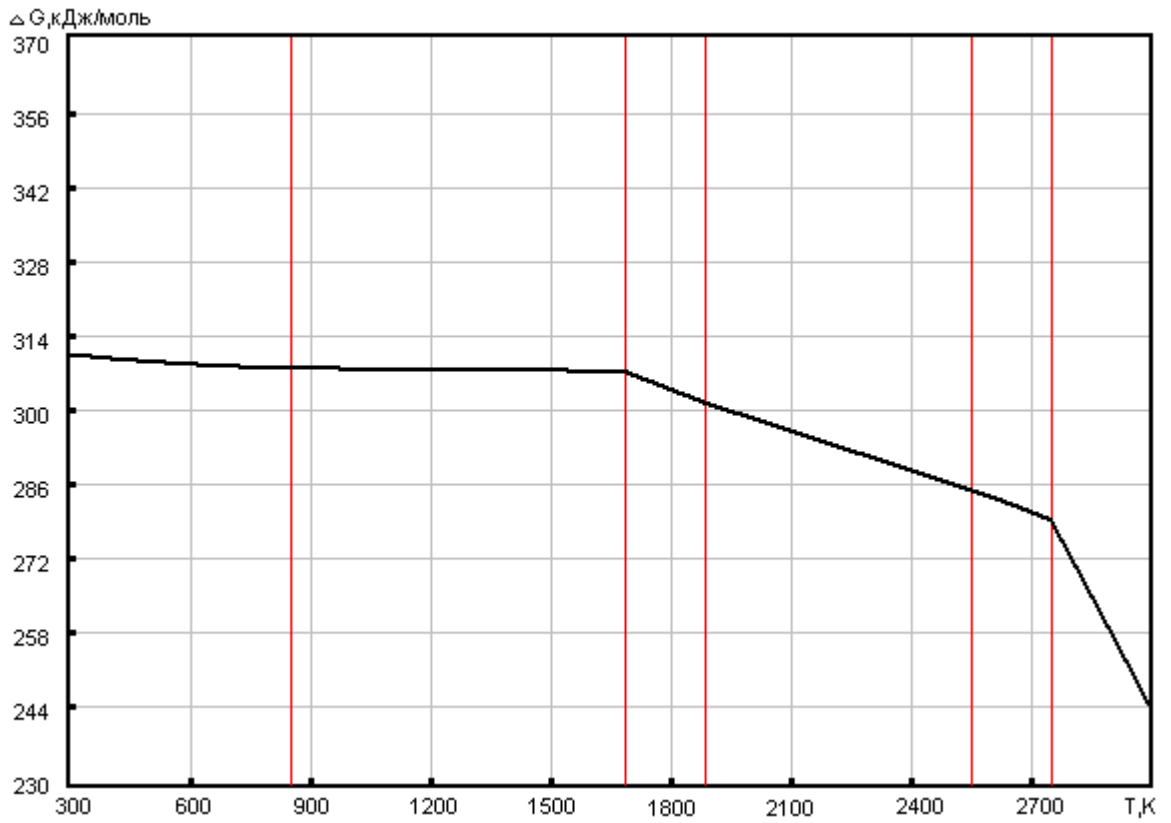


Рис. 5.15. Залежність вільної енергії Гіббса реакції  $\text{SiO}_2 + 2\text{CO} = \text{Si} + 2\text{CO}_2$  від температури

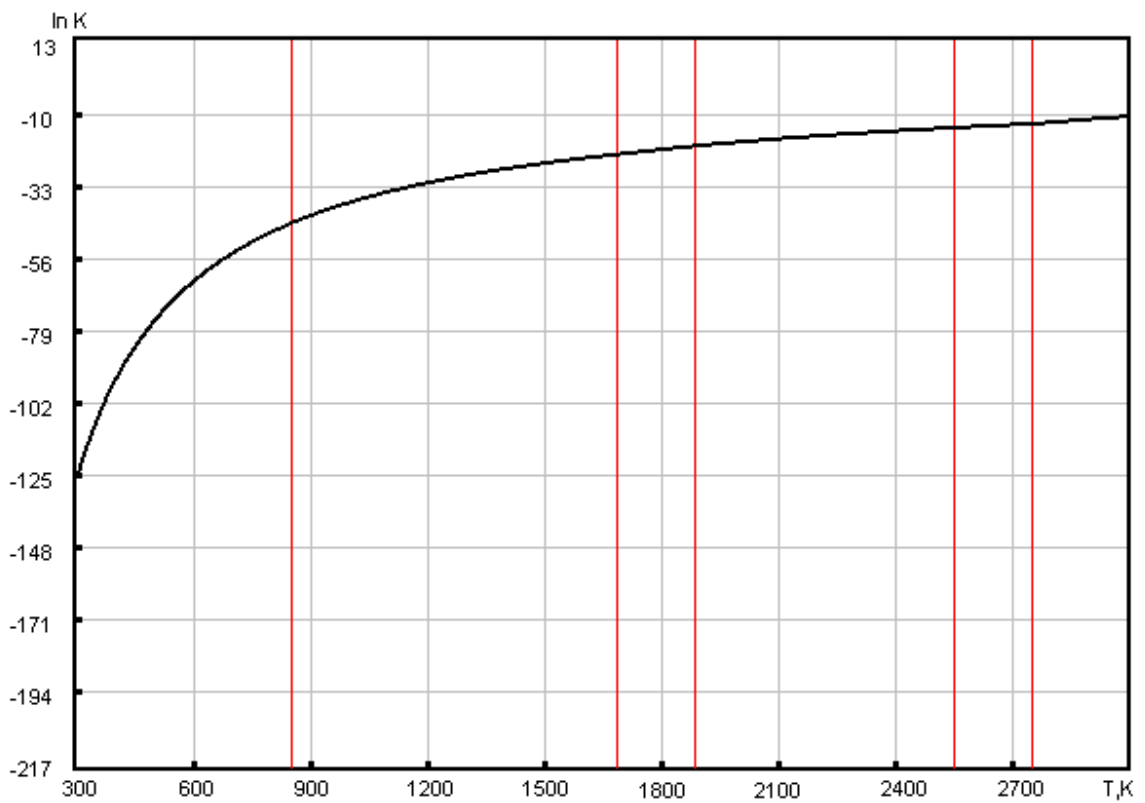


Рис. 5.16. Залежність логарифму константи рівноваги реакції  $\text{SiO}_2 + 2\text{CO} = \text{Si} + 2\text{CO}_2$  від температури

Одержані залежності  $\Delta G^\circ(T)$  реакцій (4.1), (4.2) і (4.3) представлені на рис. 5.17, згідно з яким температури термодинамічної рівноваги  $T_p$  стандартних систем для реакцій прямого відновлення заліза, кобальту і нікелю дорівнюють, відповідно, 690, 470 і 440 °С.

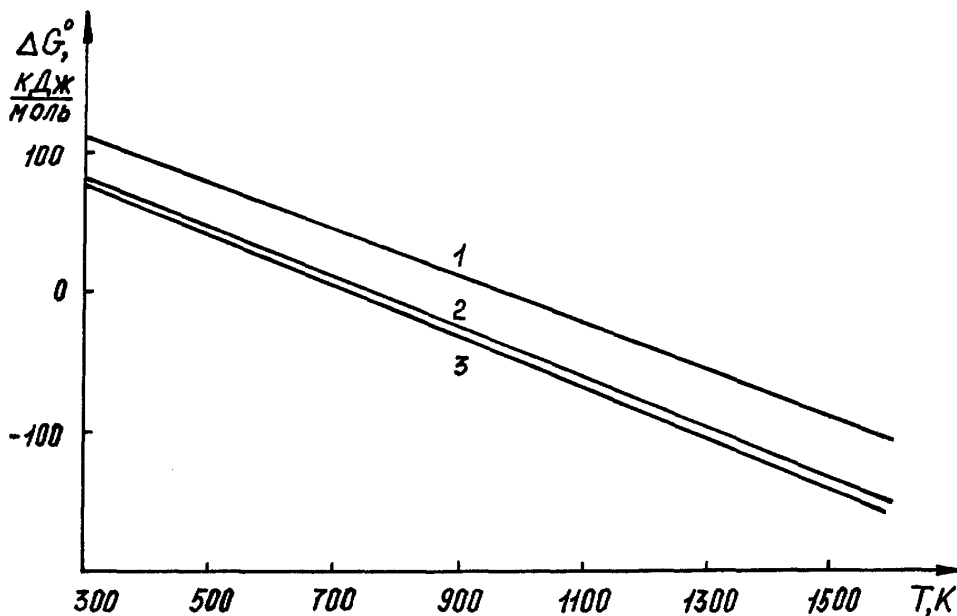


Рис. 5.17. Залежність  $\Delta G^\circ$  реакцій прямого відновлення Fe(1), Co (2) і Ni (3) від температури

## 5.2. Результати розрахунків т/д характеристик реакції $\text{NiO} + \text{Fe} = \text{FeO} + \text{Ni}$

Таблиця 5.1

Результати розрахунків т/д характеристик реакції  $\text{NiO} + \text{Fe} = \text{FeO} + \text{Ni}$

| $T, K$ | $\Delta H^\circ,$<br>$\frac{\text{Дж}}{\text{моль}}$ | $\Delta S^\circ,$<br>$\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$ | $\Delta G^\circ,$<br>$\frac{\text{Дж}}{\text{моль}}$ | $\ln K_p$ | $T, K$ | $\Delta H^\circ,$<br>$\frac{\text{Дж}}{\text{моль}}$ | $\Delta S^\circ,$<br>$\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$ | $\Delta G^\circ,$<br>$\frac{\text{Дж}}{\text{моль}}$ | $\ln K_p$ |
|--------|--|---|--|-----------|--------|--|---|--|-----------|
| 1      | 2  | 3   | 4  | 5         | 1      | 2  | 3   | 4  | 5         |
| 298    | -23700   | 18,12   | 29100  | 11,74     | 1728   | 20475  | 41,25   | -50799   | 3,54      |
| 400    | -23,991  | 17,80   | -31111   | 9,36      | 1800   | 20208  | 40,96   | -53526   | 3,58      |
| 500    | -24297   | 17,12   | -32857   | 7,90      | 1808   | 201179   | 40,93   | -53825   | 3,58      |

Продовження табл. 5.1

| 1    | 2      | 3     | 4      | 5    | 1    | 2      | 3     | 4      | 5    |
|------|--------|-------|--------|------|------|--------|-------|--------|------|
| 600  | -24613 | 16,54 | -34537 | 6,92 | 1808 | 4019   | 31,99 | -53822 | 3,58 |
| 626  | -24686 | 16,42 | -34965 | 6,72 | 1900 | 3463   | 31,69 | -56751 | 3,59 |
| 626  | -24301 | 17,03 | -34965 | 6,72 | 2000 | 2821   | 31,36 | -59905 | 3,60 |
| 700  | -24706 | 16,42 | -36200 | 6,22 | 2100 | 2142   | 31,03 | -63204 | 3,61 |
| 800  | -25353 | 15,56 | -36803 | 5,68 | 2200 | 1425   | 30,70 | -66111 | 3,61 |
| 900  | -26097 | 14,69 | -39315 | 5,25 | 2230 | 1203   | 30,60 | -67030 | 3,62 |
| 1000 | -26925 | 13,81 | -40740 | 4,90 | 2230 | -49457 | 7,88  | -67030 | 3,62 |
| 1033 | -27216 | 13,53 | -41191 | 4,80 | 2300 | -49634 | 7,80  | -67585 | 3,53 |
| 1033 | -28936 | 11,86 | -41191 | 4,80 | 2400 | -49886 | 7,70  | -68360 | 3,43 |
| 1100 | -29386 | 11,44 | -41971 | 4,59 | 2500 | -50138 | 7,59  | -69124 | 3,33 |
| 1180 | -29795 | 11,08 | 42872  | 4,37 | 2600 | -50390 | 7,50  | -69879 | 3,23 |
| 1180 | -30705 | 10,31 | -42872 | 4,37 | 2700 | -50642 | 7,40  | -70624 | 3,15 |
| 1180 | -30705 | 10,31 | -42872 | 4,37 | 2700 | -50642 | 7,40  | -70624 | 3,15 |
| 1200 | -30619 | 10,38 | -43079 | 4,32 | 2700 | 179358 | 92,58 | -70622 | 3,15 |
| 1300 | -30126 | 10,78 | -44137 | 4,08 | 2800 | 175556 | 91,20 | -79811 | 3,43 |
| 1400 | -29528 | 11,22 | -45237 | 3,89 | 2900 | 171754 | 89,87 | -88864 | 3,69 |
| 1500 | -28823 | 11,71 | -46383 | 3,72 | 3000 | 167952 | 88,58 | -97786 | 3,92 |
| 1600 | -28009 | 12,23 | -47579 | 3,58 |      |        |       |        |      |
| 1641 | -27643 | 12,46 | -48085 | 3,52 |      |        |       |        |      |
| 1641 | 3757   | 31,59 | -48085 | 3,52 |      |        |       |        |      |
| 1673 | 3689   | 31,55 | -49101 | 3,53 |      |        |       |        |      |
| 1673 | 3059   | 31,18 | -49106 | 3,53 |      |        |       |        |      |
| 1700 | 2928   | 31,11 | -49965 | 3,54 |      |        |       |        |      |
| 1728 | 2855   | 31,05 | -50799 | 3,54 |      |        |       |        |      |

Згідно з одержаними термодинамічними даними стосовно реакції (4.20), із початкового стандартного стану дана реакція завжди іде вправо.

Константа рівноваги реакції (4.20) має вигляд:

$$K_p = \frac{a_{[\text{Ni}]}a_{(\text{FeO})}}{a_{(\text{NiO})}a_{[\text{Fe}]}} = \frac{f_{[\text{Ni}]}[\% \text{Ni}] \gamma_{(\text{FeO})} x_{(\text{FeO})}}{\gamma_{(\text{NiO})} x_{(\text{NiO})} \gamma_{[\text{Fe}]} x_{[\text{Fe}]}} \quad (5.1)$$

де  $a_i$  – активність реагентів;  $f_i$ ,  $\gamma_i$  – коефіцієнти активності речовин, що беруть участь у реакції;  $x_i$  – мольні частки компонентів.

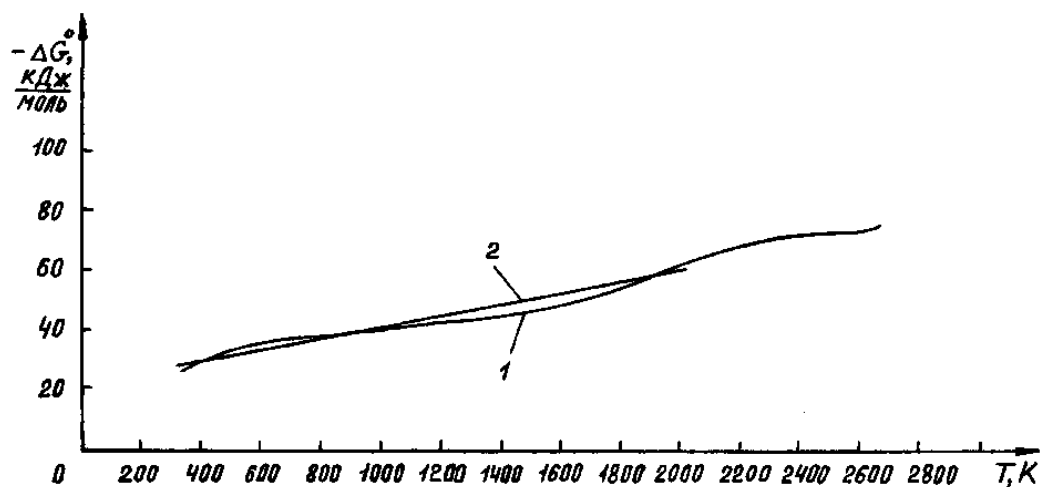


Рис. 5.18. Залежність  $\Delta G^\circ$  реакції  $\text{NiO} + \text{Fe} = \text{Ni} + \text{FeO}$  від температури: (1 – розрахунок на ПК, 2 – за рівнянням (3.25)  $\Delta G^\circ = -23870 - 18,12 T$  Дж/моль)

Коефіцієнти активності оксидів заліза і нікелю, з огляду на те, що вони характеризуються близькими за фізико-хімічними властивостями, мають бути практично однаковими, тому на них праву частину виразу (5.1) можна скоротити.

З цієї ж причини  $f_{[\text{Ni}]} \approx 1$ .

Застосувавши до заліза, як до розчинника, закон Рауля, маємо  $\gamma_{[\text{Ni}]} \approx 1$ .

Таким чином, вираз (5.1) спрощується:

$$K_p = \frac{[\% \text{Ni}] x_{(\text{FeO})}}{x_{(\text{NiO})} x_{[\text{Fe}]}} \quad (5.1')$$

Чисельне значення константи рівноваги визначається за відомою формулою:

$$K_p = \exp\{-\Delta G^0/RT\}. \quad (5.2)$$

Підставивши дані при  $T = 1873$  К, одержуємо:

$$K_p = \exp\{23870/8,314 \cdot 1873 + 18,12/8,314\} = 40,95.$$

Рівноважну концентрацію (NiO) при  $[\% \text{ Ni}] = 18,5$  і  $x_{\text{Fe}} = 0,75$  можна знайти із виразу (5.1'):

$$x_{(\text{NiO})} = \frac{[\text{Ni}]x_{(\text{FeO})}}{K_p x_{[\text{Fe}]}} = \frac{18,5x_{(\text{FeO})}}{40,95 \cdot 0,75} = 0,6x_{(\text{FeO})}.$$

Одержаний результат означає, що у випадку, коли реакція (4.20) є контролюючою, відношення концентрацій заліза і нікелю в шлаку при  $T = 1873$  К і вищевказаному хімічному складі металу має бути таким:  $(\text{Fe})/(\text{Ni}) \approx 1/0,6 \approx 1,7$ . В дійсності, цей параметр становить  $4,8/0,084 \approx 57$ , тобто у 33 рази більше. Це дає підстави з високою ймовірністю стверджувати, що реакція (4.20) не є контролюючою для процесу розподілу нікелю між металом і шлаком.

Присутність вуглецю у чорновому феронікелі ( $[\text{C}] = 1,2 - 2,5$  % - див. розділ 1) і твердого вуглецю в складі електродної маси, а також високі температури в робочому просторі РТП, особливо в зоні горіння електричних дуг – все це повинно сприяти розвитку реакцій прямого відновлення оксидів, зокрема реакцій (4.1) і (4.4).

Константи рівноваги цих реакцій можна записати так:

$$K_{p,\text{Ni}} = [\text{Ni}]p_{\text{CO}}/(\text{NiO}); \quad (5.3)$$

$$K_{p,\text{Fe}} = [\text{Fe}]p_{\text{CO}}/(\text{FeO}). \quad (5.4)$$

Розділимо (5.3) на (5.4): отримаємо

$$\frac{K_{p,\text{Ni}}}{K_{p,\text{Fe}}} = \frac{[\text{Ni}]p_{\text{CO}}/(\text{NiO})}{[\text{Fe}]p_{\text{CO}}/(\text{FeO})} \quad (5.5)$$

Прийнявши  $[\text{Ni}] = 18,5$  і  $[\text{Fe}] = 75$  %, скориставшись виразами  $\Delta G^\circ(T)$  для реакцій (4.1) і (4.4) та співвідношенням (5.2), із рівняння (5.5) з урахуванням того, що  $(\text{FeO})/(\text{NiO}) \approx (\text{Fe})/(\text{Ni})$ , одержуємо:

$$\frac{(\text{Fe})}{(\text{Ni})} = \frac{[\text{Fe}]}{[\text{Ni}]} \cdot \frac{K_{p,\text{Ni}}}{K_{p,\text{Fe}}} = \frac{75}{18,5} \cdot \frac{\exp\{-121291/8,314 \cdot 1873 + 171,95/8,314\}}{\exp\{-149423/8,314 \cdot 1873 + 150,22/8,314\}} = 337,$$

що у  $337/57 = 5,9$  разів перевищує значення параметра  $(\text{Fe})/(\text{Ni})$ , яке відповідає даним хімічного аналізу.

Однією з причин, якими пояснюються ці розходження, є вплив домішок металу на активність в ньому заліза і нікелю. Зокрема, наявність в металі вуглецю зменшує активність заліза і збільшує активність нікелю через те, що карбіди заліза міцніші за карбіди нікелю [4, 5]. Якщо прийняти  $a_{[\text{Fe}]} / a_{[\text{Ni}]} \approx 1$ , то попередній розрахунок дасть  $(\text{Fe})/(\text{Ni}) = 83$ , що за порядком величин співпадає з експериментальним значенням даного параметра. Іншими причинами розходжень можуть бути нерівноважність ванни РТП, неминучі похибки хіманалізу і наявність “корольків” металу в шлаку. Остання обставина сприяє зменшенню параметра  $(\text{Fe})/(\text{Ni})$  в напрямку значення величини  $[\text{Fe}]/[\text{Ni}] = 75/18,5 = 4$ .

Проведемо оцінку рівноважної концентрації оксиду нікелю в шлаку за реакцією (4.17) при  $[\text{Ni}] = 18,5$  %,  $p_{\text{CO}} = 1$  атм і  $K_p = 3,3 \cdot 10^5$ .

З виразу константи рівноваги для реакції (4.17)  $K_p = [\text{Ni}] \cdot p_{\text{CO}} / x_{(\text{NiO})}$  знаходимо:

$$x_{(\text{NiO})} = [\text{Ni}] \cdot p_{\text{CO}} / K_p = 18,5 \cdot 1 / 4,0 \cdot 10^5 = 4,6 \cdot 10^{-5}.$$

Взаємозв'язок між  $x_{(\text{NiO})}$  і (% NiO) встановлюється співвідношенням:

$$x_{(\text{NiO})} = \frac{(\% \text{NiO})/75}{\sum_{i=1}^k (\% E_i) / M_i},$$

де  $x_{(\text{NiO})}$  – мольна частка NiO в шлаку;

$(\% \text{NiO})$  – вміст NiO в шлаку, % за масою;

75 – відносна молекулярна маса NiO;

$(\% E_i)$  – вміст в шлаку компонента  $E$ , % за масою;

$M_i$  – відносна молекулярна маса компонента шлаку  $E_i$ ;

$k$  – кількість компонентів у шлаку.

Для електропічного шлаку вищевказаного хімічного складу

$$\sum_{i=1}^k (\% E_i) / M_i = 0,1/75 + 7,0/72 + 55,5/60 + 2,3/56 + 33,9/40 + 1,2/102 = 1,9239$$

Таким чином,

$$(\% \text{NiO}) = 75 \cdot 1,9239 \cdot x_{\text{NiO}} = 75 \cdot 1,9239 \cdot 4,6 \cdot 10^{-5} = 0,007 \% \approx 0,01 \%$$

Для того, щоб визначити практично можливі способи підвищення активності (NiO), слід проаналізувати особливості хімічного зв'язку цього оксиду з іншими компонентами шлаку за допомогою відповідних бінарних діаграм стану.

В системі NiO-SiO<sub>2</sub> (рис. 5. 19 [3,4]) утворюється силікат 2NiO·SiO<sub>2</sub>, що плавиться інконгруентно. Це вказує на суттєву хімічну взаємодію NiO з SiO<sub>2</sub> і на від'ємні відхилення розчину від ідеальності, що має спричинити зменшення активності (NiO). Другою особливістю системи, що розглядається, є утворення в ній двох рідких фаз, що не змішуються. Враховуючи хімічний склад шлаку в РТП (див. розділ 3), можна з упевненістю стверджувати, що оксид NiO в шлаку міцно хімічно зв'язаний зі шлаком, що сприяє збільшенню коефіцієнта розподілу нікелю  $L_{\text{Ni}} = (\text{Ni})/[\text{Ni}]$  і, відповідно, зменшенню виходу нікелю.

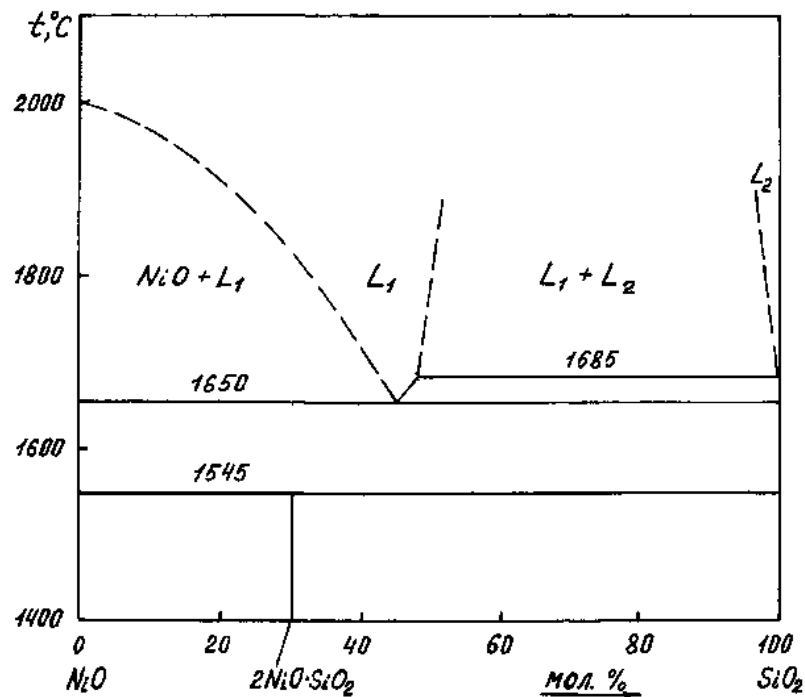


Рис. 5.19. Діаграма стану системи NiO – SiO<sub>2</sub>

Для збільшення активності (NiO) треба збільшувати в шлаку концентрацію оксидів, які утворюють з SiO<sub>2</sub> міцні силікати. Таким оксидом є CaO, концентрація якого в шлаку має бути достатньою для того, щоб основність шлаку  $B = [(CaO) + (MgO)] / (SiO_2)$  була не 0,6, а хоча б 1,0 – 1,05, що, до речі, буде створювати більш сприятливі умови для процесу десульфурації в самій РТП.

Системи NiO-MgO і NiO-CaO (рис. 5.20 і 5.21) відносяться до найпростіших. В першій з них утворюються рідкі і тверді розчини з необмеженою розчинністю як у рідкому, так і у твердому стані. Це є ознакою того, що розчини в цій системі дуже близькі до досконалих [3,4].

В системі NiO-CaO спостерігається необмежена розчинність компонентів у рідкому стані і обмежена – у твердому. В таких системах спостерігаються незначні додатні відхилення від ідеальності [3,4], отже рідкі розчини і в даній системі можна вважати досконалими.

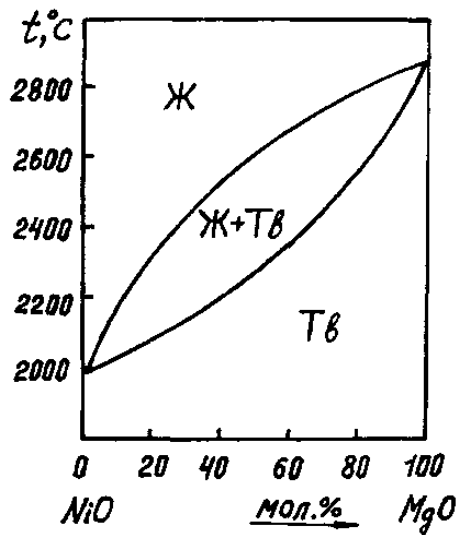


Рис. 5. 20. Діаграма стану системи NiO-MgO

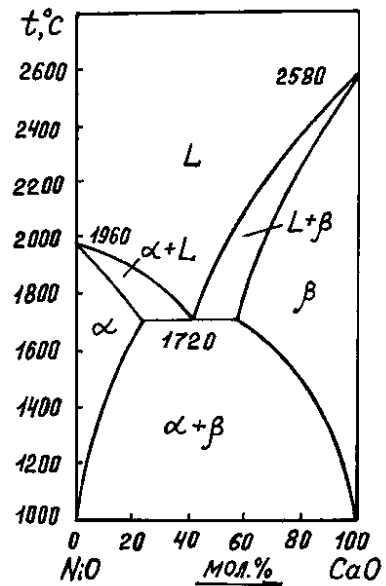


Рис. 5.21. Діаграма стану системи NiO-CaO

Аналіз бінарних систем, які стосуються компонентів, присутніх в шлаках РТП ПФК, вказує на те, що сильним розріджувачем шлаку може бути плавиковий шпат  $\text{CaF}_2$ , який різко зменшує температуру плавлення в системах  $\text{SiO}_2\text{-CaF}_2$  (рис. 5.22),  $\text{MgO-CaF}_2$  і  $\text{CaO-CaF}_2$  (рис. 5.23). Оскільки  $\text{CaF}_2$  при високих температурах порівняно швидко розкладається з виділенням фтору, що переходить в газову фазу, дія  $\text{CaF}_2$  обмежена в часі. Тому при вивченні можливості використання  $\text{CaF}_2$  як розріджувача шлаку плавиковий шпат слід вводити не у ТОП, а у РТП разом з огарком.

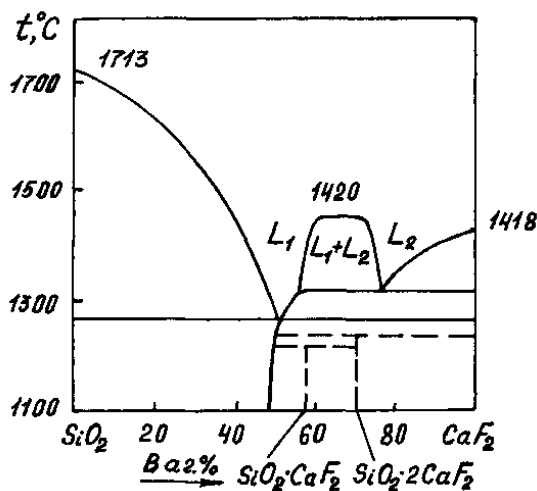


Рис. 5.22. Діаграма стану системи  $\text{SiO}_2\text{-CaF}_2$

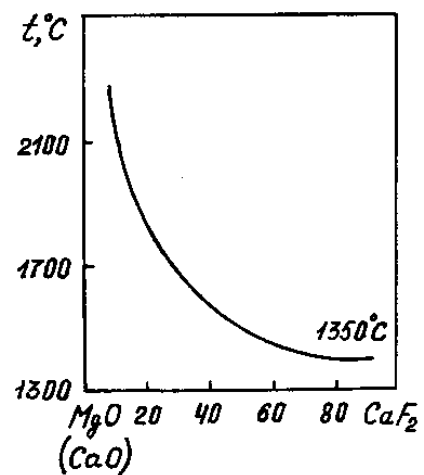


Рис. 5.23. Характер діаграм стану систем  $\text{CaO-CaF}_2$  і  $\text{MgO-CaF}_2$

Актуальність проблеми розрідження електропічних шлаків підтверджується потрійною діаграмою стану системи CaO-MgO-SiO<sub>2</sub> (рис.5.24), згідно з якою температура плавлення шлаку із РТП наближається до 1600 °С. Додатки деяких домішок, особливо плавикового шпату, будуть різко зменшувати температуру плавлення, а отже і в'язкість електропічного шлаку.

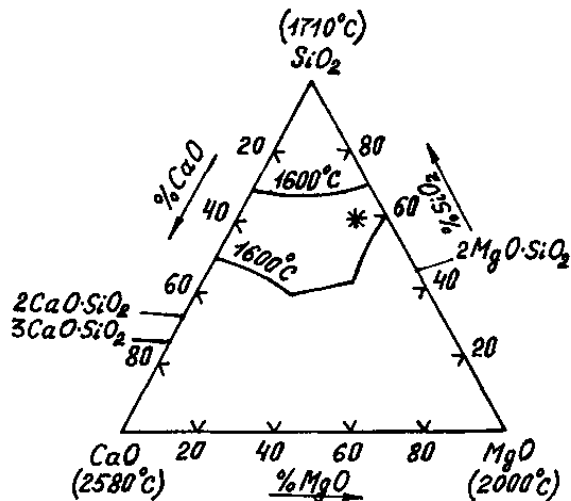


Рис. 5.24. Діаграма стану системи CaO-MgO-SiO<sub>2</sub>

(\* - шлак із РТП)

При роботі по експериментальній технології, розглянутій в подальших розділах, шлак представляє собою, в основному, систему SiO<sub>2</sub>-MgO-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, тому що оксиди нікелю та заліза практично повністю відновлюються ще в ТОП. В'язкість шлаку в цій системі характеризується рис. 5.25. Згідно з цим рисунком в'язкість шлаку зменшується при збільшенні в ньому вмісту CaO і зменшенні вмісту Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Що стосується вмісту MgO, то він практично не впливає на в'язкість шлаку. Таким чином, для зменшення в'язкості шлаку при роботі за експериментальною технологією слід збільшувати в ньому вміст CaO шляхом додавання вапняку до матеріалів, що завантажуються в ТОП.

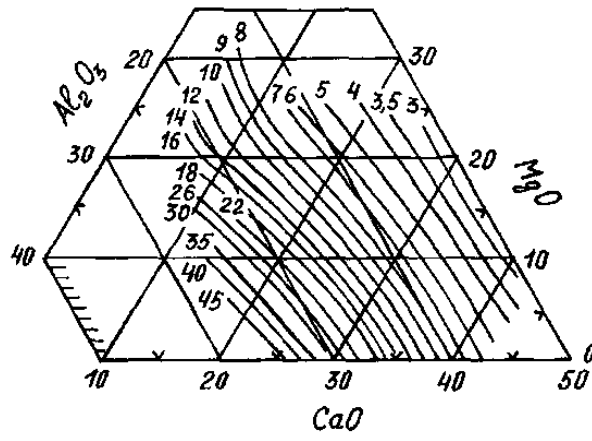


Рис. 5.25. В'язкість системи  $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  (50 %  $\text{SiO}_2$ )  
при 1500 °C, пуаз [5]

## РОЗДІЛ 6. АНАЛІЗ РЕЗУЛЬТАТІВ ДОСЛІДЖЕННЯ

### 6.1. Теорія відновлення металів

Згідно з теорією відновлення металів із їх оксидів, при  $T > T_p$  і  $p_{CO} = 1$  атм в умовах надлишку твердого вуглецю оксиди зазначених металів повинні повністю зникати з утвореннями чистих металів. Це означає, у свою чергу, що в трубчастій обертовій печі існує принципова можливість створення умов для практично повного відновлення нікелю, кобальту і заліза. Такими умовами є достатній надлишок твердого вуглецю в шихті, а також достатній відновлювальний потенціал газової фази.

Якщо роботу по відновленню нікелю, кобальту і заліза перекласти на ТОП, то в РТП на відповідну величину зменшиться потреба в енергії на металургійні процеси, що дасть можливість зменшити питому витрату електроенергії при виробництві феронікелю.

В чорновому феронікелі міститься значна кількість кремнію (від 1,5 до 6,5%), що вказує на протікання в РТП процесу прямого відновлення кремнію із його оксиду за реакцією  $(SiO_2) + 2C_{ТВ} = [Si] + 2CO$ .

### 6.2. Реакції непрямого відновлення заліза, а також реакції прямого відновлення нікелю і заліза

Аналогічні графіки побудовані для реакції непрямого відновлення заліза, а також реакцій прямого відновлення нікелю і заліза.

Реакція непрямого відновлення заліза, як і попередня, є екзотермічною. Що ж стосується залежності  $\Delta G^{\circ}(T)$ , то вона для цієї реакції відрізняється тим, що в інтервалі температур 298-300 К  $\Delta G^{\circ} < 0$ , при  $T = 900$  К  $\Delta G^{\circ} = 0$  і при  $T > 900$  К.

Таким чином, із стандартних початкових умов дана реакція може йти вправо тільки при температурах, менших за 900 К (627 °С). При більш високих температурах процес рухатиметься в зворотному напрямку.

Реакція прямого відновлення нікелю із його оксиду NiO, як і всі реакції такого типу, є ендотермічною. При  $p_{\text{CO}} = \text{const}$  система, в якій можлива дана реакція, є нонваріантною, тому рівновага можлива лише при одній температурі, яка, згідно з даними комп'ютерного розрахунку, становить 720 К (447 °С). При  $T < 720$  К, реакція іде вліво до кінця (тобто до повного зникнення одного чи двох реагентів, що стоять в рівнянні хімічної реакції зправа), а при  $T > 720$  К – до кінця вправо.

Враховуючи температурні умови у ТОП, робимо висновок, що в цій печі, при наявності достатньої кількості відновника і відновлювальної газової фази, реакція прямого відновлення нікелю із NiO має йти вправо практично до повного відновлення нікелю.

Реакція прямого відновлення заліза із оксиду FeO в термодинамічному плані схожа на попередню реакцію. Відмінність полягає лише в більшому значенні температури термодинамічної рівноваги, яка в даному випадку дорівнює 970 К (697 °С). При створенні відповідних умов дана реакція також може практично повністю завершитись в ТОП.

Таким чином, представлені результати термодинамічних розрахунків і порівняння їх з даними хімічного аналізу металу і шлаку в РТП надають змогу зробити висновок про те, що контролюючою реакцією рівноважного розподілу нікелю між металом і шлаком в РТП є, ймовірно, реакція прямого відновлення нікелю (4.17).

### 6.3. Принцип Потилицина–Ле-Шательє–Брауна

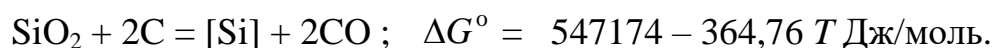
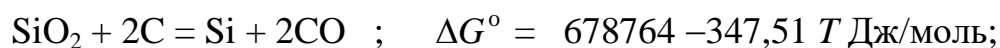
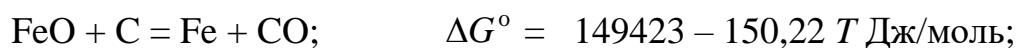
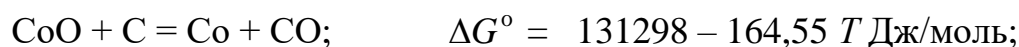
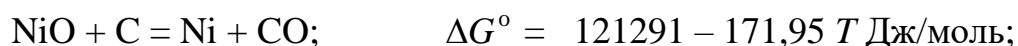
Скориставшись принципом Потилицина–Ле-Шательє–Брауна і рівнянням температурної залежності енергії Гіббса стосовно реакції (4.17)  $\Delta G^\circ = -121291 + 171,96 T$  Дж/моль, можна констатувати, що рівновага реакції (4.17) зміщуватиметься в бажаному напрямку, тобто вправо, якщо

- 1) збільшувати температуру, оскільки реакція (4.17) є ендотермічною;
- 2) зменшувати парціальний тиск CO в газовій фазі;
- 3) зменшувати концентрацію нікелю в металі;

4) підвищувати активність оксиду нікелю в шлаку.

#### 6.4. Метод комбінування фізико-хімічних процесів виробництва феронікелю

Методом комбінування фізико-хімічних процесів при використанні надійних літературних даних знайдені температурні залежності ізобарно-ізотермічного потенціалу реакцій непрямого і прямого відновлення нікелю, кобальту, заліза і кремнію:



Згідно з цими даними, для реакцій прямого відновлення Ni, Co і Fe температури термодинамічної рівноваги дорівнюють, відповідно, 432, 535 і 722 °С, що задовільно узгоджується з температурами, які відповідають результатам комп'ютерного розрахунку. Це свідчить про адекватність термодинамічних математичних моделей, одержаних обома методами.

## ВИСНОВКИ

1. Проаналізовано фізико-хімічні умови, які відбуваються у трубчастих обертових печах, а також у руднотермічних печах.

2. Шлак в РТП є типовим кислим шлаком з основністю  $B = (\text{CaO} + \text{MgO})/\text{SiO}_2 = 0,6$ , що обумовлено хімічним складом нікелевої руди, яка використовується та відсутністю коригування хімічного складу шлаку в процесі плавки.

4. Низька основність і суттєва окисленість шлаку в РТП створюють несприятливі умови для десульфурзації металу в цій печі.

5. Високий вміст в електропічному шлаку MgO (~30% за масою) і низький вміст CaO (~ 1 %) спричиняють підвищену в'язкість шлаку (3-14 пуаз), що гальмує тепломасообмінні процеси в РТП і сприяє заплутуванню в шлаку "корольків" – дрібних частинок металу, а отже – зменшенню виходу нікелю в процесі виробництва феронікелю.

6. Встановлено, що в РТП панують відновлювальні умови, що повинно сприяти достатньо глибокому відновленню нікелю і кобальту. Однак, внаслідок колосальної неоднорідності і нерівноважності вмісту робочого простору РТП і оборотності реакцій відновлювання в ньому, останні ідуть не до кінця, що повинно приводити до помітного вмісту в електропічному шлаку оксидів нікелю, кобальту і заліза і негативно впливати на розподіл нікелю між металом і шлаком. Наслідком цієї ситуації є значний вміст нікелю в шлаку РТП – в середньому 0,084 % за масою.

7. Викладена оригінальна методика розрахунку термодинамічних характеристик хімічних реакцій. За цією методикою розрахована термодинаміка реакцій непрямого і прямого відновлення нікелю і заліза.

8. На основі сучасних уявлень про структуру і властивості рідких металів і шлаків розглянуто особливості взаємодії компонентів у металевому і шлаковому розплавах РТП. Встановлено, що в електропічних шлаках оксид нікелю міцно зв'язаний хімічно зі шлаком, що відкриває можливість

покращення розподілу нікелю між металом і шлаком за рахунок підвищення активності (NiO) шляхом уведення в шлак відповідних добавок.

9. Вказаними методами розраховано термодинамічні характеристики реакції  $(\text{NiO}) + [\text{Fe}] = [\text{Ni}] + (\text{FeO})$  – реакції відновлення нікелю із його оксиду за допомогою заліза і розраховано коефіцієнт розподілу нікелю між шлаком і металом на підставі припущення про те, що зазначена реакція є контролюючою даний розподіл. Співставлення розрахункових даних про розподіл Ni між шлаком і металом з аналогічними експериментальними даними дозволило зробити висновок про те, що реакція  $(\text{NiO}) + [\text{Fe}] = [\text{Ni}] + (\text{FeO})$  не є контролюючою.

10. Виконані термодинамічні розрахунки по розподілу нікелю між шлаком і металом на підставі припущення про те, що реакцією, яка контролює даний розподіл, є реакція прямого відновлення нікелю  $(\text{NiO}) + \text{C} = [\text{Ni}] + \text{CO}$ . Співставлення розрахункових даних з експериментальними дозволило зробити висновок про те, що, ймовірно, саме ця реакція є такою, що контролює процес розподілу нікелю між шлаком і металом в РТП.

11. При використанні принципу Потилицина–Ле-Шательє–Брауна визначені шляхи зміщення рівноваги реакції  $(\text{NiO}) + \text{C} = [\text{Ni}] + \text{CO}$  вправо, тобто в бажаному напрямку. З них ефективним і реально здійсненим є збільшення основності електропічного шлаку, що сприятиме збільшенню виходу нікелю, покращенню умов десульфурації металу в РТП, гальмуванню процесу відновлення кремнію, а також підвищенню кондиційності шлаку.

12. Комплексний аналіз ситуації в РТП з використанням даних термодинамічних розрахунків і експериментальних досліджень вказує на те, що значна частина металу заплутується в шлаку у вигляді “корольків” через надмірно високу в’язкість шлаку. Для зменшення втрат металу (і нікелю у тому числі) з “корольками” слід додавати до шлаку розріджувачі, такі як, наприклад, фторид кальцію  $\text{CaF}_2$ .

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Верховлюк А.М., Нарівський А.В., Могилатенко В.Г. Технології одержання металів та сплавів для ливарного виробництва: навч. посіб. / за ред. академіка НАН України Найдека В.Л. К: Видавничий дім “Вініченко”, 2016. 224 с
2. Сабірзянов Т. Г., Кропівний В. М.. Теплотехніка ливарних процесів. Кіровоград: КНТУ, 2005. 403 с.
3. Металургія кольорових металів. Частина 5. Металургія важких металів. Книга 2. Технологія міді та нікелю: підручник / Грицай В.П. та ін.; за ред. д.т.н., проф. Червоного І.Ф. Запоріжжя, ЗДІА, 2011. 448 с
4. Спосіб виплавки чорного феронікелю з оптимальним вмістом кремнію: Патент на корисну модель. 62847 Україна: С22В 23/00. № u201108521; заявл. 07.07.2011; опубл. 12.09.2011, Бюл. № 17. 4 с.
5. Ігнат'єв В. С., Пожуєв В І., Бредихін В. М. Теоретичні основи процесів кольорової металургії: підручник / за ред. д.т.н., проф. Червоного І Ф. Запоріжжя. ЗДІА, 2012. 200 с
6. Ширікалова А. О., Бурдіна Я. Ф., Косінська Г. П. Фізико-хімічні основи термодинаміки: навч.-метод. посіб. Одеса: Астропринт, 2022. 52 с.
7. Відновна суміш для електротермічного виробництва феронікелю: Патент на корисну модель 109001 Україна: С22В4/06 № u201600821; заявл. 02.02.2016, опубл. 10.08.2016. Бюл. № 25. 3 с.

# **ДОДАТКИ**