

<https://doi.org/10.51301/ejsu.2023.i6.03>

## Thermodynamic modeling of the process of reduction of nickel and iron by a silicothermal process

B. Kelamanov, D. Yessengaliyev\*, O. Sariev, A. Nurzhanov

Aktobe regional university named after K. Zhubanov, Aktobe, Kazakhstan

\*Corresponding author: [dauralga@mail.ru](mailto:dauralga@mail.ru)

**Abstract.** The results of studying the effect of silicon concentration of ferrosilicon: FeSi5 (5% Si), FeSi20 (20% Si), FeSi35 (35% Si), FeSi50 (50% Si), FeSi65 (65% Si) on the degree of nickel ( $\eta_{Ni}$ ) and iron ( $\eta_{Fe}$ ) reduction of the CaO-SiO<sub>2</sub>-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-FeO-NiO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> multicomponent oxide system at a temperature of 1500°C by thermodynamic simulation are given. The HSC Chemistry 6.12 software package developed by Outokumpu (Finland) was used for the simulation. The chemical compounds Ni<sub>3</sub>Si and Ni<sub>5</sub>Si<sub>2</sub> with the corresponding thermodynamic characteristics are entered into the database. The calculations were performed by the “Equilibrium Compositions” subroutine at a gas pressure of 1 atm, containing 2.24 m<sup>3</sup> N<sub>2</sub> as a neutral additive. The obtained modeling results indicate the thermodynamic possibility of nickel and iron reduction from the CaO-SiO<sub>2</sub>-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-FeO-NiO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> oxide system by silicon of ferrosilicon. The degree of iron reduction increases from 88.8 to 91.4% with an increase in the silicon concentration of ferrosilicon [Si]<sub>FeSi</sub> from 5 to 65%. The degree of nickel reduction with an increase in the silicon concentration of ferrosilicon remains almost unchanged and amounts to 99.8-99.7%. The degree of use of silicon is 92.1-94.5%. The chemical composition of the complex alloy - ferrosiliconnickel is determined. The obtained simulation results can be used to develop the technology for producing ferrosiliconnickel from nickel ore by silicothermal method.

**Keywords:** oxide system, thermodynamic simulations, nickel ore, ferrosilicon, degree of reduction, complex alloy.

### 1. Кіріспе

Металлургия өнеркәсібінде феррокорытпалардың (феррохром, ферротитан, феррованадий, ферромарганец және т.б.) төмен көміртекті сұрыптарын өндірудегі негізгі тотықсыздандырғыштардың бірі болып табылатын кремний тотықтарынан элементтердің металлотермиялық тотықсыздануы кең таралды [1]. Хром және никель тот баспайтын болатты алу үшін маңызды легірлеуші компоненттер ретінде қолданылады, олардың әлемдік өндірісі үнемі өсіп келеді және 2018 жылы 50.7 млн.тоннаны құрады [2, 3].

Әлемдегі никельдің жалпы қорын АҚШ-ның Геологиялық қызметі 160 миллион тоннаға бағалайды. Бірегей кен орындары (20 миллион тоннадан астам) Австралия (25 миллион тонна) және Куба (23 миллион тонна), өте үлкен (10-15 миллион тонна) - Жаңа Каледония және Канада (15 миллион тонна), Индонезия (13 миллион тонна), Оңтүстік Африка (12 миллион тонна), Филиппиндер (11 миллион тонна) [4].

Қазақстан Республикасында никель кендерінің едәуір қорлары бар, оларды өндіруді жүзеге асырады, бірақ құрамында никель бар шикізатты бастапқы өндеуге де қуаттылығы мен технологиясының жетіспеушілігі сезінуде. Қазіргі уақытта Қазақстан Республикасында силикатты тотықты никель кендерінің өнеркәсіптік қызығушылығы бар 40-қа жуық кен орындары табылды. Кендерде орта есеппен 1.4% никель бар, ал кендердің жекелеген аймақтарында 1.5-3.0%-ға дейін. Көбінесе кен орындары бос жыныстар аймақтармен бөлінген кен

орындарының тізбектерінен тұрады. Кендерді өндіру арзан ашық әдіспен жүзеге асырылады, бірақ бұл жағдайда көптеген бос жыныстар карьерлерден шығарылады [5].

Қазіргі уақытта Ақтөбе облысында Батамшы кен орындары тобында шоғырланған никель кендерінің ең ірі кен орындары әзірленуде: Никельтау, Рождественское, Көкпекті және т.б. барланған баланстық қорлары 423.5 млн.тоннаға дейін, шығыс Қазақстанда Белогорск, Қарауыл-төбе, Қызылтыр, Букорск, Горностаев кен орындары. Бурановск, Рождественское, Ново-Саздык, Щербаков, Старо-Тайкетенское, Каменный Кобчик кен орындары өндіруге ұсынылған. Қазіргі уақытта әлемдік тәжірибеде әдетте құрамында 1.4%-дан астам никель бар кендер өндіріледі, бірақ кедей кендерді қолдану тенденциясы байқалады. Тотыққан никель кендерінің ерекшелігі - химиялық және заттық құрамдардың тұрақсыздығы [6].

Никель болатқа металдық никель және ферроникель түрінде енгізіледі. Ферроникельді алу әртүрлі никельді шикізаттан әртүрлі тәсілдермен жүзеге асырылады. Ферроникельді алудың әдістерінің бірі - карботермиялық және металлотермиялық әдістермен кедей тотыққан никель кендерінен (0.8-1.5% NiO, 20-40% FeO) темірмен бірге никельді тотықсыздандыру болып табылады. Бұл процестерді зерттеу үшін қолданбалы химиялық термодинамиканың жарамды және тиімді әдістерін қолдана отырып, оларды жүзеге асырудың термодинамикалық мүмкіндігін білу қажет болады [7].

Жаңа процестер туралы мәліметтер алу үшін олардың өтуінің термодинамикалық мүмкіндігін білу қажет. Термодинамикалық есептеулердің белгілі әдістері бірқатар өзекті және перспективті міндеттерді жедел және сапалы шешуге мүмкіндік береді [8-10].

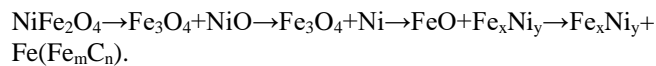
Авторлар никельді тотықтан көміртегімен тотықсыздандыру мүмкіндігін растайтын қарапайым жүйелердегі термодинамикалық модельдеу нәтижелері келтірілген [11]. Алынған нәтижелер негізінде никельді болатқа қосу арқылы тікелей легірілеу технологиясын жасауға мүмкіндік берді.

Авторлар ұсынған жұмыста полиметалл марганец кендерін гидрометаллургиялық байыту және селективті тұндыру арқылы алынған никель концентратын пайдалану кезінде никельді көміртегі тотығынан тотықсыздандыру мәселелері қарастырылды [12]. «Тетра» бағдарламалық кешенін қолдана отырып, болатты легірілеу кезінде концентраттан никельді тотықсыздандырудың технологиялық параметрлері анықталды. Доғалы электр пешінде балқытылған болатты легірілеу кезінде никель концентраты мен кокстан жасалған брикеттерді пайдаланған жағдайда концентраттан никельді алу - 92-95% болды.

Тотықты балкымалардан металдарды тотықсыздандыру бойынша зерттеулердің маңыздылығы, ең алдымен, қара және түсті металдардың кендерін пирометаллургиялық өңдеумен байланысты болып келеді. Тотыққан никель кендерін өндірудегі негізгі міндет - ферроникельдегі никельдің қажетті мөлшерін (10-20%) және қоспалардың минималды мөлшері кезінде құнды металдардың алынуын арттыру болып табылады. Термодинамикалық модельдеу әдістерін қолдана отырып, авторлармен тотықты балкымасынан темір мен никельді тотықсыздандыру кезінде қол жеткізілген көрсеткіштерге баға берілді.  $\text{SiO}_2\text{-CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-FeO-NiO}$  жүйесі жұмыс денесі ретінде алынды, оның құрамы  $\text{NiO}$ -ның мазмұны бойынша 1-ден 2.5%-ға дейін, ал  $\text{FeO}$  17.4-тен 35.2%-ға дейін өзгерді. Тотықсыздандырғыш ретінде 1 тонна балқымаға  $3.7\text{ м}^3$ -ке тең бөліктерде енгізілетін көміртегі монототығы қолданылды.  $\text{CO}$ -ны жұмыс денесіне енгізу процестің негізгі параметрлерін бағалауға мүмкіндік берді, никельді тотықсыздандыру дәрежесі 98%-ды құрады [13].

[14] жұмыс авторларымен кендерден никельді алу процесін модельдеу үшін пайдалануға болатын термодинамикалық мәліметтер базасы жасалды.  $\text{MgO-NiO-SiO}_2$  жүйесіндегі термодинамикалық қасиеттер мен фазалық тепе-теңдіктердің ең жақсы сипаттамасын қамтамасыз ететін Гиббстің өзін-өзі үйлестіретін энергетикалық функцияларының жиынтығы алынды.

$\text{Fe-Ni-O}$  жүйесіндегі қосылыстарды ( $\text{NiO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{NiO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{Ni}$ ) тотықсыздандыру процесі  $\text{H}_2$  тотықсыздандырғышын және белсендірілген көміртекті қолдану арқылы зерттелді және  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  тотықсыздану механизмі талданды [15].  $\text{H}_2$ -ні тотықсыздандырғыш ретінде пайдаланған кезде бұл жүйелерде белсендірілген көміртегіге қарағанда бастапқы реакция температурасы және реакция жылдамдығы төмен болатыны анықталды. Температураның жоғарылауымен  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  тотықсыздану өнімдері келесі ретпен пайда болады:



Авторлар лимониттен (> 35% Fe, ~ 1% Ni) никельді шойынды (2-5% Ni) алу технологиясын агломерациялық машинада агломерациялау арқылы, содан кейін  $1500^\circ\text{C}$  температурада домна пешінде балқыту арқылы жасады [16]. Никельдің тотықсыздану деңгейі ~ 80% құрайды. Бұл процесс Қытайда тез дамыды, бірақ никель бағасының төмендеуіне және қатаң экологиялық саясаттың жүзеге асырылуына байланысты ол кең дамымады.

Krupp-Renn (Nippon Yakin Oneyama) процесінде сапролит-латерит кеніндегі ферроникель бөлшектерінің балку процесіне және өсуіне негізділіктің  $(\text{CaO}+\text{MgO})/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2)$  әсері зерттелді [17]. Жұмыста  $1300\text{-}1350^\circ\text{C}$ -де айналмалы реакторда балқытылған кендерден ферроникель жасау үшін Krupp-Renn процесін қолданудың артықшылықтары көрсетілген.  $\text{CaO}$  қосу және негізділіктің 0.5-тен 0.8-ге дейін жоғарылауы латерит кенінің балку температурасын төмендететіні анықталды, ал оның 0.9-дан 1.8-ге дейін жоғарылауы құрамында 100%  $\text{CO}$  бар атмосферада жоғарылайды. Сұйық фазаның түзілуі ферроникель бөлшектерінің өсуіне ықпал етеді, ал ферроникель бөлшектерінің мөлшерін латерит кендерін тотықсыздандыру процесінде негізділікті оңтайландыру арқылы арттыруға болады.

[18] жұмыста автор кедергі режимінде жабық колошникпен жұмыс істейтін кендітермиялық пеште металдандырылған шекемтастарды үздіксіз балқыту процесінде хромникельді жартылай өнімді алу мүмкіндігін анықтады. Бастапқы шикіқұрам материалдары ретінде Новомихайловский КБК-ның металдандырылған шекемтастары, кокс жаңғағы, никель тотығы, Дөң кен орнының хром кені пайдаланылды. Металдағы хром мен никельдің мөлшері сәйкесінше 7.78-19.3 және 5.6-10.8%-ды құрады. Хромның тотықсыздану деңгейі 92%-ды құрады.

Тот баспайтын болат өндірісінде құрамында никель бар қымбат легірілеуші материалдар қолданылады. Оның құнын төмендету үшін болатты легірілеу процесінде металдық никельді оның тотықтарымен ауыстыру өзекті болып табылады [19]. Жұмыста никельді оның тотығынан тотықсыздандырудың термодинамикалық және эксперименттік зерттеулерінің нәтижелерін талдау нәтижелері, құрамында марганец бар полиметалл шикізатын байыту кезінде никель тотығын алу әдістері келтірілген. Құрамында марганец бар полиметалл шикізатын марганец, никель, темір, кобальт және мыс сияқты құнды компоненттердің ерітіндісінен шаймалауды және селективті алуды қамтитын кешенді өңдеу технологиясы қарастырылды. Теориялық және эксперименттік зерттеулер негізінде металдық никельді гидрометаллургиялық байыту нәтижесінде алынған концентраттармен алмастыру мүмкіндігі расталды. Термодинамикалық модельдеу нәтижелері бойынша никельді оның тотығынан  $\text{Ni-O-C}$  жүйесінде толық тотықсыздандырудың оңтайлы параметрлері  $1073\text{K}$  температураны және  $\text{Ni-O-C-Fe}$  жүйесінде  $1873\text{K}$  температураны қарастыру керек екендігі анықталды. Болатты тікелей легірілеу үшін никель концентраты мен кокс ұсақ-түйегінен тұратын шекемтастарды енгізген жөн, бұл никельді 90% деңгейінде алуға мүмкіндік береді.

[20] жұмыста Шығыс Қазақстандағы Горностаев кен орнының тотыққан кобальт-никель кендерін (ТНК) ферроникельге балқыту процесін тәжірибелік зерттеу нәтижелері келтірілген. Алынған металл және тотық өнімдерінің құрамы авторлармен зерттелді. Күйдірілген зерттеу кенінің химиялық құрамы келесідей болды, %:  $Ni_{ж.}$  - 0.87;  $Fe_{ж.}$  - 13.48;  $SiO_2$  - 65.39;  $CaO$  - 2.63;  $Al_2O_3$  - 3.93;  $P$  - 0.0045. Осы кеннен, кальций тотығынан және кокстан тұратын шикіқұрам 1470-1600°C температуралық интервалда 10 және 15%  $Ni$  бар ферроникельдің екі құрамын алуға арналған. Тәжірибелік балқымалардың температурасы 1600°C болғанда және салмақтың 2.0-12.0% шегінде тотықсыздандырғыш - металлургиялық кокс мөлшерінің өзгеруі кезінде кендер қорытпалардағы металл құрамы келесі шектерде өзгерді, %:  $Ni$  – 6.45-41.0 және  $Co$  – 0.74-3.4. Горностаев кен орнының кобальт-никель кенін зертханалық тигельді балқыту екі кондырғыда жүргізілді. Тәжірибелік балқытулардың бірінші сериясы тәжірибенің оңтайлы температурасын және қождамааның - кальций тотығының оңтайлы шығынын анықтау мақсатында "Тамман" пешінің көмегімен жүргізілді. Тәжірибелік балқытулардың екінші сериясы 120/600/С 40 «Nabertherm» (Германия) жоғары температуралы құбырлы пешін пайдалану арқылы жүргізілді. Бұл пеште вакуумдау немесе инертті газбен үрлеу мүмкіндігі бар тығыздалған жылытқыш бар. Жүргізілген тәжірибелер нәтижесінде, никель кенін ферроникельге балқыту кезінде қождың оңтайлы құрамы келесідей болды, %:  $SiO_2$ -40,  $CaO$ -25,  $Fe$ -14. Мұндай қож балқудың орташа температурасын шамамен 1500°C қамтамасыз етеді.

[21] жұмыста автор Қазақстанның тотықты кендерінен, атап айтқанда, «Бөгеткөл» кен орнының кендерінен ферроникельді алу мақсатында «никель кен-көміртек» жүйесіне термодинамикалық зерттеу жүргізді. Термодинамикалық модельдеу әдісімен жүйені теориялық зерттеу 1000-1700К температурада мен  $P = 0.1$  МПа қысым аралығында жүргізілді. Металдарды алу процестерін сандық термодинамикалық модельдеу үшін, атап айтқанда, темірді, никельді және кобальтты максималды энтропия принципіне негізделген «Астра-4» бағдарламалық кешені пайдаланылды. Жүргізілген термодинамикалық зерттеу ферроникельді алумен электротермиялық балқытудың технологиялық процесін модельдеу арқылы «Бөгеткөл» кен орнының құрамында никель бар тотықты кендерін өңдеудің теориялық мүмкіндігін көрсетті.  $Ni_k$ -ға никельдің ( $Ni$ ) ауысу дәрежесі 1100-1300К температуралық интервалда 100%-ды құрайды және 1700К-ге дейін жоғарылаған сайын газ фазасына ауыса бастағанда 99.97%-ға дейін төмендейді. Жүйеде темірдің ( $Fe$ ) ауысу дәрежесі  $Fe_3C_k$  қосылысы үшін максималды  $T = 1200K$ -де 64.3%-ға дейін,  $FeSiO_{3k}$  қосылысы үшін 92.5%-ға дейін,  $T = 1100K$  және температураның 1700К-ге дейін жоғарылауымен 43.7%-ға дейін азаяды. Кобальттың ( $Co$ ) ауысу дәрежесі никельге ұқсас, 1100-1300К температуралық аралықта  $CO_k$ -да бөлінеді және 100%-ды құрайды және температураның 1700К-ге дейін жоғарылауымен газ фазасына ауыса бастайды да, 99.69%-ға дейін төмендейді.

[22] жұмыс авторларымен кенді көмір брикеттерінен никельдің қатты сұйық фазалы карботермиялық тотықсыздануы зерттелді. Кедей тотыққан никель кені үшін кенді көмірлі брикеттердің қатты сұйық фазалы

карботермиялық тотықсыздану процесінің қолданылуын зерттеу үшін зертханалық тәжірибелерде өнеркәсіпке барынша еліктейтін жағдайлар таңдалды - өнеркәсіптік өлшемдегі брикетті (диаметрі 24 мм, биіктігі 30-35 мм, салмағы 20-30 г) температурасы 1500°C пештің ыстық аймағына тасталды. Тәжірибелерде құрамында 1.1% никель және 32% темір бар Ресей Федерациясының «Бурукталь» кен орнының кедей тотыққан никель кені пайдаланылды. Өртүрлі брикеттердің тоғыз түрі жасалды. Өртүрлі реактивтілігі бар тотықсыздандырғыштардың түрі (ағаш көмір, Шұбаркөл көмірі және жартылай кокс) және 3.5 және 10% аралығында тотықсыздандырғыштың мөлшері қолданылды. Авторлар тотыққан никель кенінің қатты сұйық фазалы карботермиялық тотықсыздану процесін жүргізудің оңтайлы шарттарын белгіледі: тотықсыздандырғыш түрі-жартылай кокс, брикеттегі тотықсыздандырғыштың концентрациясы 5%; компоненттердің фракциялары - 1 мм-ден аз; процестің температурасы 1500°C; тотықсыздану уақыты - 12 мин. болды. Брикеттегі тотықсыздандырғыш құрамының өзгеруіне байланысты никельдің концентрациясы 5-тен 22%-ға дейін болатын ферроникель алуға болады.

[23, 24] жұмыс авторларымен ферросиликоникельді тотықсыздандырғыш ретінде қолдана отырып,  $Cr_2O_3$ - $FeO$ - $Al_2O_3$ - $SiO_2$ - $MgO$ - $CaO$  жүйесінен элементтерді тотықсыздандыру процесін термодинамикалық модельдеуді жүргізді (28%  $Fe$ , 65%  $Si$ , 7%  $Ni$ ). Тотықсыздандырғыштың оңтайлы шығыны 105% және қождың негізділігі  $(CaO)/(SiO_2) = 1.86-1.9$  анықталды. Хромның тотықсыздану процесінің термодинамикалық есептеулерін жүргізу үшін тотықты жүйесі ретінде хром кенінің концентрациясына жақын, келесі түрдегі құрамы қолданылды, %:  $40Cr_2O_3$ ,  $21FeO$ ,  $5SiO_2$ ,  $16Al_2O_3$ ,  $16MgO$ ,  $2CaO$ ,  $0.006P_2O_5$  және тотықсыздандырғыш ретінде келесі құрамдағы ферросиликоникель қолданылды, %: 65  $Si$ , 28  $Fe$ , 7  $Ni$ . Қождың негізділігі мен тотықсыздандырғыш шығынының жоғарылауы хромның тотықсыздану дәрежесін жоғарылататыны анықталды. 1973К температурада хромның тотықсыздану дәрежесі 95.1%-ды құрады.

[25, 26] жұмыстарда  $FC45$  және  $FC65$  кремний ферросилициймен  $Cr_2O_3$ -тен хромды тотықсыздандыру процесін термодинамикалық модельдеу нәтижелері келтірілген. Негізділікті  $(CaO)/(SiO_2)$  1-ден 3-ке дейін арттыру хромның тотықсыздану дәрежесін 74.4-тен 86.7%-ға дейін және сәйкесінше  $FC45$  және  $FC65$  кремнийді тотықсыздандырғыш ретінде пайдаланған кезде 77-ден 88%-ға дейін арттыруға мүмкіндік береді.

Әдебиеттерде  $Cr$ - $Fe$ - $Ni$  балқыманың элементтерінің оның тығыздығы мен тұтқырлығына [27], сондай-ақ  $Fe$ - $Ni$  балқыманың тұтқырлығына әсері туралы мәліметтер бар [28]. Балқымадағы темірдің жоғарылауы оның тұтқырлығын арттыратыны анықталды.

Осылайша, ұсынылған жұмыстарға аналитикалық шолу нәтижелері никельді тотықсыздандыру процесіне термодинамикалық модельдеу жүргізуге, ферроникель алуға арналған мәліметтер базасы бар екенін көрсетті, бірақ ферросилиций кремнийінің концентрациясы никель мен темірді тотықсыздандыру процесіне әсерін зерттеу туралы мәліметтер жоқ.

Металлургия өнеркәсібі үшін никельдің, темірдің және никель кендері мен концентраттарының басқа элементтерінің металлотермиялық тотықсыздану

параметрлерін білу маңызды. Осыған байланысты ферросилиций кремнийінің концентрациясының: FC5 (5% Si), FC20 (20% Si), FC35 (35% Si), FC50 (50% Si), FC65 (65% Si) CaO-SiO<sub>2</sub>-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-FeO-NiO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> көп компонентті тотық жүйесінен никель мен темірдің тотықсыздану дәрежесіне әсерін 1500°C температурада зерттеу үшін термодинамикалық модельдеу қажеттілігі анықталды.

## 2. Зерттеу әдістері

Термодинамикалық модельдеуді жүргізу үшін бастапқы тотықтық жүйе ретінде тотыққан никель кені, ал тотықсыздандырғыш ретінде ферросилицийдің кремнийі пайдаланылды: FC5, FC20, FC35, FC50, FC65. Кеннің химиялық құрамы 1-ші кестеде келтірілген.

Кесте 1. Кеннің химиялық құрамы, %

CaO	SiO <sub>2</sub>	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	NiO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>
1.5	53.6	18.4	4.8	20	1.5	0.005	0.15

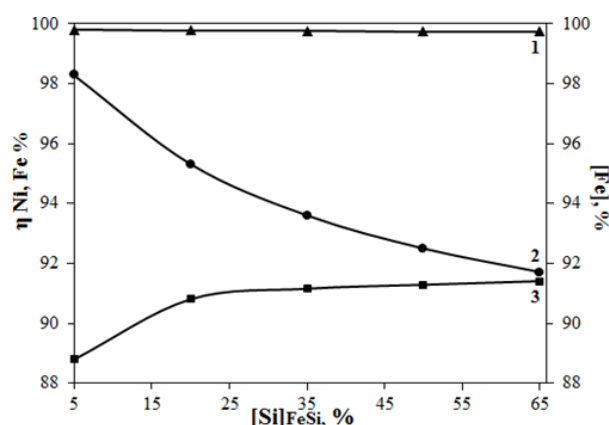
Термодинамикалық модельдеу есептеулері Outokumpu (Финляндия) әзірлеген және Гиббс энергиясын азайтуға және термодинамиканың вариациялық принциптеріне негізделген HSC 6.12 Chemistry БК (бағдарламалық кешені) қолдану арқылы жүзеге асырылады [8]. HSC 6.12 Chemistry БК процестің изобарлық және изотермиялық жағдайларында химиялық реакциялардың термодинамикалық константаларын анықтауға мүмкіндік береді ( $\Delta H_p$ -сы,  $\Delta S_p$ -сы,  $\Delta G_p$ -сы,  $K_p$ ). CaO-SiO<sub>2</sub>-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-FeO-NiO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> көп компонентті тотықты жүйесінің тепе-теңдік құрамы «Equilibrium Compositions» (тепелендік құрамдары) кіші бағдарламасын 1500°C температурада және 1 атм-ге тең газ фазасының қысымында қолдану арқылы анықталды. HSC Chemistry 6.12 БК дерекқорына сәйкес термодинамикалық сипаттамалары бар Ni<sub>3</sub>Si және Ni<sub>5</sub>Si<sub>2</sub> химиялық қосылыстары енгізілген. Ni<sub>3</sub>Si және Ni<sub>5</sub>Si<sub>2</sub> қосылыстарының түзілу энтальпиясының мәні ( $\Delta H_{0298.15}$ ) іргелі анықтамалықтан алынған [29]. Жартылай эмпирикалық есептеу әдістеріне сүйене отырып, жетіспейтін термодинамикалық тұрақтылар анықталды [30]. Есептеу үшін Гиббстің «GIBBS» потенциалын азайту бағдарламасының алгоритмі қолданылды. Жүйенің газ фазасында тепе-теңдік құрамын іздеудің есептеу процедурасын жеделдету үшін бейтарап қоспа ретінде көлемі 2.24 м<sup>3</sup> N<sub>2</sub> газы болды.

1-ші суретте никельдің тотықсыздану дәрежесінің ( $\eta_{Ni}$ ) және темірдің ( $\eta_{Fe}$ ), қорытпадағы темірдің [Fe] ферросилицийдегі кремний концентрациясына тәуелділігі келтірілген. Кремний концентрациясының жоғарылауы 1500°C температурада темірдің оның тотығынан (FeO) тотықсыздану дәрежесінің жоғарылауына (1-ші қисық) және қорытпадағы темірдің азаюына (2-ші қисық) ықпал ететіні анықталды. Сонымен, темірдің тотықсыздану дәрежесі кремний концентрациясының 5-тен 20%-ға дейін жоғарылауымен 2.3%-ға (88.8-ден 90.8%-ға дейін) және 20-дан 65%-ға дейін жоғарылауымен 0.7%-ға өсті. Ферросилицийдегі кремнийдің 5-тен 65%-ға дейін жоғарылауымен темірдің тотықсыздану дәрежесінің жоғарылауы осы қорытпалардағы кремнийдің әртүрлі

химиялық белсенділігімен және «бос» кремний концентрациясының жоғарылауымен түсіндіріледі.

Металдағы темір мөлшері 6.7%-ға төмендеді (98.3-тен 91.7%-ға дейін), бұл кремнийдің жоғарылауы кезінде оның ферросилициядағы концентрациясының төмендеуімен түсіндіріледі.

Кремний концентрациясының 5-тен 65%-ға дейін жоғарылауымен никельдің тотықсыздану дәрежесі іс жүзінде өзгерген жоқ және 1500°C температурада 99.8-99.74%-ды құрады (1-ші сурет, қисық 3) және оның қорытпадағы мөлшері 5.3 есе өсті (1.24-тен 6.55%-ға дейін) (2-ші кесте), мұны FeO-мен ( $\Delta H_{0298.15} = -244.299$  кДж/моль) және кремнийдің химиялық белсенділігімен салыстырғанда NiO-ның ( $\Delta H_{0298.15} = -211.957$  кДж/моль) термодинамикалық беріктігінің төмендігімен түсіндіруге болады [20].



Сурет 1. 1500°C температурада ферросилиций кремнийінің [Si]FeSi концентрациясынан никель мен темірдің тотықсыздану дәрежесінің ( $\eta_{Ni, Fe}$ ) және қорытпадағы темірдің [Fe] құрамының өзгеруі: 1-никельдің тотықсыздану дәрежесі ( $\eta_{Ni}$ ),%; 2-қорытпадағы темір құрамы [Fe],%; 3-темірдің тотықсыздану дәрежесі ( $\eta_{Fe}$ ), %

## 3. Зерттеу нәтижелері және оларды талқылау

Термодинамикалық модельдеу есептеулерінің нәтижесінде қорытпадағы кремний концентрациясы 0.35-тен 1.28%-ға дейін артатыны анықталды, егер оның ферросилициядағы мөлшері 5-тен 65%-ға дейін артатын болса. Ферросилиций кремнийінің қолдану дәрежесі есептелді, ол ферросилицийдегі кремнийдің жоғарылауымен 92.1-ден 94.5%-ға дейін артады. Қорытпадағы күкірт пен фосфордың зиянды қоспаларының концентрациясы 0.063-0.334% және сәйкесінше 0.023-0.122%-ды құрайды (кесте 2). 1500°C температурада ферросиликоникель кешенді қорытпасының химиялық құрамы 2-ші кестеде келтірілген.

Кесте 2. Қорытпаның химиялық құрамы, %

Элемент	FC5	FC20	FC35	FC50	FC65
Fe	98.3	95.3	93.6	92.5	91.7
Ni	1.24	3.63	5.0	5.91	6.55
Si	0.35	0.80	1.04	1.19	1.28
S	0.063	0.185	0.256	0.302	0.334
P	0.023	0.067	0.093	0.110	0.122



Ферросилиций кремниймен элементтерді тотықсыздандыру процесінде түзілетін тотықты балқымасында CaO, SiO<sub>2</sub>, FeO, NiO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> және SO<sub>3</sub> бар. Қождың фазалық құрамы темір, кальций, магний силикаттары мен алюминаттарынан және таза оксидтерден тұрады.

Термодинамикалық модельдеу нәтижелерін ферросилиций кремнийін: ФС5, ФС20, ФС35, ФС50, ФС65 тотықсыздандырғыш ретінде пайдалана отырып, никель кенінен кешенді қорытпа - ферросиликоникель алу технологиясын әзірлеу үшін пайдалануға болады. Ферросилицийдің төмен құнындағы темірдің тотықсыздану дәрежесі бойынша ең жақсы нәтижелерді 30-40% кремний бар қорытпаларын пайдалану арқылы алуға болады. Никельдің тотықсыздану дәрежесіне ферросилициядағы кремний концентрациясы әсер етпейді. Қорытпадағы никель концентрациясы ферросилицийдегі кремнийдің жоғарылауымен 1.24-тен 6.55%-ға дейін артады.

Термодинамикалық модельдеу нәтижелеріне сүйене отырып, ферросилиций кремнийінің маркалары: ФС5, ФС20, ФС35, ФС50, ФС65 тотықсыздандырғыш ретінде қолдана отырып, CaO-SiO<sub>2</sub>-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-FeO-NiO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> көп компонентті тотықты жүйесінен никель мен темірді 1500°C температурада тотықсыздандыру арқылы кешенді қорытпаны - ферросиликоникельді алу мүмкіндігін көрсетті. Қорытпаның химиялық құрамы келесідей болды, % (мас.): 1.24–6.55 Ni; 98.3–91.7 Fe; 0.35–1.28 Si; 0.063–0.334 S; 0.023–0.122 P.

Ферросилицийдегі кремний концентрациясы [Si]ФС 5-тен 65%-ға дейін жоғарылағанда, темірдің тотықсыздану деңгейі 88.8-ден 91.4%-ға дейін артады. Ферросилиций кремнийінің концентрациясының жоғарылауымен никельдің тотықсыздану дәрежесі іс жүзінде өзгермейді және 99.8–99.74%-ды құрайды. Кремнийді пайдалану деңгейі 92.1–94.5%-ды құрайды. Қорытпадағы күкірт пен фосфордың зиянды қоспаларының концентрациясы 0.063–0.334% және сәйкесінше 0.023–0.122%-ды құрайды

Қорытындылай келе, термодинамикалық модельдеудің нәтижелері никельді тотыққан никель кенінен (1.5% NiO) тотықсыздандыру процесінің негізгі мүмкіндігін көрсетті. Алынған модельдеу нәтижелерін силикотермиялық әдіспен никель кенінен ферросиликоникельді алу технологиясын жасау үшін пайдалануға болады.

## Қаржыландыру

Бұл жұмыс Қазақстан Республикасы Ғылым және жоғары білім министрлігінің Ғылым комитеті қаржыландыратын зерттеу шеңберінде орындалды. (грант № AP19679501).

## Әдебиеттер / References

- Ryss, M.A. (1985). Production of ferroalloys. *M.: Metallurgy*
- News portal. (2023). Retrieved from: <https://ussa.su/news/1898>
- Kelamanov, B., Samuratov, Y., Akuov, A., Abdirashit, A., Burumbayev, A. & Orynbassar, R. (2021). Research possibility of involvement Kazakhstani nickel ore in the metallurgical treatment. *Metalurgija*, 60(3-4), 313-316
- Reznik, I.D., Ermakov, G.P. & Schneerson, Y.M. (2001). Nickel: in 3 tons. *M.: Science and technology*, V.2
- Kantemirov, M.D., Pavlov, A.V. & Kenzhaliev, B.K. (2003). About prospects, technical and technological features of the organization of nickel and cobalt production from oxide ores of Kazakhstan. *Complex use of mineral resources*, (5), 23-28.
- Kelamanov, B., Samuratov, Y., Akuov, A., Abdirashit, A., Burumbayev, A. & Orynbassar, R. (2021). Research possibility of involvement Kazakhstani nickel ore in the metallurgical treatment. *Metalurgija*, 60(3-4), 313-316
- Vatolin, N.A., Moiseev, G.K., Trusov, B.G. (1994). Thermodynamic modeling in high-temperature inorganic systems. *Moscow: Metallurgy*
- Roine, A. (2002). Outokumpu HSC Chemistry for Windows. Chemical reactions and Equilibrium software with extensive thermochemical database. *Pori: Outokumpu research OY*
- Kelamanov, B., Zayakin, O., Yessengaliev, D., Kobegen, Y., Adaybayeva, R. & Temirbekov, A. (2023). Study of the Fe-Si-Al-Ba system using the thermodynamic-diagrammatic analyses method. *Engineering Journal of Satbayev University*, 145(2), 20-24. <https://doi.org/10.51301/ejsu.2023.i2.03>
- Belov, G.V. (2002) Thermodynamic modeling: methods, algorithms, programs. *M.: Scientific World*
- Rybenko, I.A. (2016) Thermodynamic modeling of processes in elementary systems: monograph. *Novokuznetsk: ed. SibGIU Center*
- Kichigina, O.Yu. (2010) Recovery of nickel from its oxide by carbon. *Izvestiya of higher educational institutions. Ferrous metallurgy*, (10), 20-23
- Vusikhis, A.S., Leont'ev, L.I., Selivanov, E.N., Sergeeva, S.V. & Tyushnyakov, S.N. (2021) Thermodynamic simulation of iron and nickel reduction from oxide melts. *Izvestiya Ferrous Metallurgy*, 64(3), 205-210
- Prostakova, V., Jiang, C., Jak, E., Decterov, S.A. (2013). Experimental study and thermodynamic modeling of the MgO-NiO-SiO<sub>2</sub> system. *Journal of Chemical Thermodynamics*, (62), 43-55. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2013.02.019>
- Yessengaliyev, D., Kelamanov, B., Tazhiev, Ye., Santay, T. & Tastayev, Zh. (2022). Investigation of phase formation during roasting of chromium pellets by the thermodynamic simulation method. *Engineering Journal of Satbayev University*, 144(1), 31-36. <https://doi.org/10.51301/ejsu.2022.i1.05>
- Shabanov, Ye., Kuvatbay, Ye., Makhambetov, Ye. & Toleukadyr, R. (2022). Thermodynamic and experimental simulation of the selting process of high-carbon ferrochrome with the use of high-ash coal «Saryadyr». *Engineering Journal of Satbayev University*, 144(6), 11-17. <https://doi.org/10.51301/ejsu.2022.i6.02>
- Li, G., Luo, J., Peng, Z., Zhang, Y., Rao, M. & Jiang, T. (2015). Effect of quaternary basicity on melting behavior and ferronickel particles growth of saprolitic laterite ores in Krupp-Renn process. *ISIJ International*, 55(9), 1828-1833
- Kaskin, K.K. (2012) Continuous remelting of metallized and iron ore pellets in an ore-thermal furnace with the production of intermediates. *Bulletin of SUSU: The Metallurgy series*, (15), 82-84
- Kichigina, O.Yu. (2020) The possibility of using nickel concentrate obtained as a result of hydrometallurgical enrichment of manganese-containing raw materials when alloying steel // *Ferrous metallurgy. Bulletin of scientific, technical and economic information*. 76(7), 709-715. <https://doi.org/10.32339/0135-5910-2020-7-709-715>
- Kozhakhmetov, S.M., Kvyatkovsky, S.A., Sadykov, S.B., Chekimbayev, A.F. & Sadykov, T.S. (2015) Smelting of cobalt-nickel oxidized ores of the Gornostaevesky deposit on ferronickel. *Complex use of mineral raw materials*, (1), 25-30
- Kolesnikov, A.S. (2014) Thermodynamic modeling of ferronickel production from oxidized nickel ores of Kazakhstan. *Bulletin of SUSU: The Metallurgy series*, (1), 12-18
- Kelamanov, B., Smailov, S., Yerzhanov, A., Apendina, A., Adilhanov, R. & Kabykhanov, S. (2022). The possibility of in-

- volvement in ferroalloy conversion of nickel ores of Kazakhstan. *Metallurgija*, 61(3-4), 771-773
- [23] Salina, V.A., Zhuchkov, V.I. & Zayakin, O.V. (2017) Study of a silicothermic method for obtaining complex nickel chromium containing ferroalloys by thermodynamic modeling. *Science and technology of Kazakhstan*, 3-4, 85-90
- [24] Salina, V.A., Zhuchkov, V.I. & Zayakin, O.V. (2019) Thermodynamic simulation of the manufacture of Fe-Si-Ni-Cr alloys. *Russian Metallurgy (Metally)*, (2), 162-164. <https://doi.org/10.1134/S003602951902023X>
- [25] Salina, V.A., Sychev, A.V., Zayakin, O.V., Zhuchkov, V.I. (2018). Study of the process of chromium reduction from the CaO-SiO<sub>2</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-FeO-MgO-MnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system by ferrosilicon silicon by thermodynamic modeling. *Butler's messages*, 56(12), 131-135
- [26] Salina, V.A., Zayakin, O.V. & Zhuchkov, V.I. (2019). Thermodynamic evaluation of the interphase distribution of elements in the chromium and nickel-containing system. Ekaterinburg, KnE Materials Science
- [27] Kobatake, H., Brillo, J. (2013). Density and viscosity of ternary Cr-Fe-Ni liquid alloys. *Journal of materials science*, 48, 6818-6824
- [28] Sato, Y., Sugisawa, K., Aoki, D. & Yamamura, T. (2005). Viscosities of Fe-Ni, Fe-Co and Ni-Co binary melts. *Measurement Science and Technology*, 16(2), 363
- [29] Glushko, V.P. (1972). Thermodynamic constants of substances: handbook. *M.: Nauka*
- [30] Morachevsky, A.G. (1993). Thermodynamic calculations in metallurgy: handbook. *M.: Metallurgy*

## Термодинамикалық модельдеу арқылы никель мен темірді тотықсыздандырудың силикотермиялық процесін зерттеу

Б.С. Келаманов, Д.А. Есенғалиев\*, О.Р. Сариев, А.А. Нуржанов

Қ. Жұбанов атындағы Ақтөбе өңірлік университеті, Ақтөбе, Қазақстан

\*Корреспонденция үшін автор: [dauralga@mail.ru](mailto:dauralga@mail.ru)

**Андатпа.** CaO-SiO<sub>2</sub>-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-FeO-NiO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> көп компонентті тотықтық жүйесінің никель (ηNi) және темірдің (ηFe) тотықсыздану дәрежесіне ферросилиций кремнийінің концентрациясының ФС5 (5% Si), ФС20 (20% Si), ФС35 (35% Si), ФС50 (50% Si), ФС65 (65% Si) әсерін 1500°C температурада термодинамикалық модельдеу әдісімен зерттеу нәтижелері келтірілген. Модельдеу үшін Outokumpu (Финляндия) әзірлеген HSC Chemistry 6.12 БК (бағдарламалық кешені) пайдаланылды. Деректер базасына сәйкес термодинамикалық сипаттамалары бар Ni<sub>3</sub>Si және Ni<sub>5</sub>Si<sub>2</sub> химиялық қосылыстары енгізілді. Есептеулер бейтарап қоспа ретінде көлемі 2.24 м<sup>3</sup> N<sub>2</sub> бар 1 атм газ фазасының қысымында «Тепе-теңдік құрамдары» (Equilibrium Compositions) кіші бағдарламасын қолдана отырып орындалды. Алынған модельдеу нәтижелері ферросилиций кремнийімен CaO-SiO<sub>2</sub>-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-FeO-NiO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> тотықтық жүйесінен никель мен темірді тотықсыздандырудың термодинамикалық мүмкіндігін көрсетеді. Ферросилиций кремнийінің [Si]ФС концентрациясы 5-тен 65%-ға дейін көбейгенде, темірдің тотықсыздану деңгейі 88.8-ден 91.4%-ға дейін жоғарылайды. Ферросилиций кремнийінің концентрациясының жоғарылауымен никельдің тотықсыздану дәрежесі іс жүзінде өзгермейді және 99.8-99.7% құрайды. Кремнийді пайдалану деңгейі 92.1-94.5% құрайды. Ферросиликоникель - кешенді қорытпаның химиялық құрамы анықталды. Алынған модельдеу нәтижелерін силикотермиялық әдіспен никель кенінен ферросиликоникельді алу технологиясын жасау үшін пайдалануға болады.

**Негізгі сөздер:** тотықтық жүйе, термодинамикалық модельдеу, ферросилиций, тотықсыздану дәрежесі, кешенді қорытпа.

## Термодинамическое моделирование процесса восстановления никеля и железа силикотермическим процессом

Б.С. Келаманов, Д.А. Есенғалиев\*, О.Р. Сариев, А.А. Нуржанов

Актюбинский региональный университет имени К.Жубанова, Актөбе, Казахстан

\*Автор для корреспонденции: [dauralga@mail.ru](mailto:dauralga@mail.ru)

**Аннотация.** Приведены результаты изучения влияния концентрации кремния ферросилиция: ФС5 (5% Si), ФС20 (20% Si), ФС35 (35% Si), ФС50 (50% Si), ФС65 (65% Si) на степень восстановления никеля (ηNi) и железа (ηFe) многокомпонентной оксидной системы CaO-SiO<sub>2</sub>-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-FeO-NiO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> при температуре 1500°C методом термодинамического моделирования. Для моделирования использован программный комплекс HSC Chemistry 6.12, разработанный Outokumpu (Финляндия). В базу данных введены химические соединения Ni<sub>3</sub>Si и Ni<sub>5</sub>Si<sub>2</sub> с соответствующими термодинамическими характеристиками. Расчеты выполнены с применением подпрограммы «Равновесные составы» (Equilibrium Compositions) при давлении газовой фазы 1 атм, содержащей 2.24 м<sup>3</sup> N<sub>2</sub> в качестве нейтральной добавки. Полученные результаты моделирования свидетельствуют о термодинамической возможности восстановления никеля

и железа из оксидной системы  $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-FeO-NiO-P}_2\text{O}_5$  кремнием ферросилиция. Степень восстановления железа увеличивается с 88.8 до 91.4% при повышении концентрации кремния ферросилиция [Si]ФС с 5 до 65%. Степень восстановления никеля с увеличением концентрации кремния ферросилиция практически не меняется и составляет 99.8-99.7%. Степень использования кремния составляет 92.1-94.5%. Определен химический состав комплексного сплава - ферросиликоникеля. Полученные результаты моделирования могут быть использованы для разработки технологии получения ферросиликоникеля из никелевой руды силикотермическим методом.

**Ключевые слова:** оксидная система, термодинамическое моделирование, ферросилиций, степень восстановления, комплексный сплав.

Received: 26 May 2023

Accepted: 16 December 2023

Available online: 31 December 2023