

Изотермиялық емес кинетика әдісімен никель кенінің әртүрлі тотықсыздандырғыштармен тотықсыздануы кезіндегі термиялық үрдістерін зерттеу

¹КЕЛАМАНОВ Бауыржан Сатыбалдыұлы, т.ғ.к., доцент, Kelamanov-b@mail.ru,

^{1*}ЕСЕНГАЛИЕВ Даурен Амангельдиевич, PhD, аға оқытушы, dauralga@mail.ru,

²ЗАЯКИН Олег Вадимович, т.ғ.д., зертхана меңгерушісі, zferro@mail.ru,

¹ӨМІРЗАҚОВ Жәнібек Жеңісұлы, магистрант, Zhanibek1998@mail.ru,

¹Қ. Жұбанов атындағы Ақтөбе өңірлік университеті, Қазақстан, Ақтөбе, Ә. Молдағұлова даңғылы, 34,

²Ресей ғылым академиясының Орал бөлімшесі металлургия институты, Ресей, Екатеринбург, Амундсен көшесі, 101,

*автор-корреспондент.

Аңдатпа. Мақалада изотермиялық емес кинетика әдісімен Ni-Cr қатты фазасы түріндегі тотықсызданудағы тотығу-тотықсыздану үрдісінің кинетикасын зерттеу үшін Батамша кен орнының никельқұрамды кенмен әртүрлі тотықсыздандырғыштарды, соның ішінде: Шұбаркөл кенорынының газды көмірді, Зарын коксын және олардың қосылыстарын қолдану арқылы термографиялық зерттеулердің нәтижелері келтірілген. Шикіқұрам материалдардың фазалық ауысуларын тотығу ортада үздіксіз қыздыру арқылы қол жеткізді. Сонымен қоса никель кені мен көмір қосылыстарының масса жоғалу жылдамдығы келтірілген. Нәтижесінде дифференциалды – термиялық талдау әдісімен жүргізілген зерттеулер нәтижесінде никель кенінің әртүрлі тотықсыздандырғыштармен қыздыруы кезінде жүретін физикалық-химиялық үрдістер күшті орын алды. Оны дериватограммадағы термогравиметрия қисықтарын өңдеу нәтижесінде алынған нақты масса жоғалымы жылдамдығына тәуелділігінен көруге болады.

Кілт сөздер: никель кені, көміртегі тотықсыздандырғыштар, кинетикалық қасиеттер, тотықсыздану, диссоциация, термиялық әдістер, дифференциалды термиялық талдау, термогравиметрия қисықтары, эндотермиялық ауысу, экзотермиялық ауысу.

Кіріспе

Тәжірибенің қажеттіліктері үрдістің жүру уақытына қатысты заңдылықтарды ескеру қажет. Бұл үрдіс өндірістегі қондырғылардың жұмысын жеделдетуге, сондай-ақ оларды автоматтандыру әдістері үшін де қажет. Мысалы, никель тотығының қатысуымен темір тотықтарының тотықсыздану жылдамдығын, карбонаттардың диссоциациясы және отынның жану сипаттамасын, математикалық тәуелділіктермен анықталатындықтан, өндірістегі үлкен айналмалы пештерді автоматты басқару мәселесі шешу үшін қажетті үрдістің бірі болып табылады. Тотығу-тотықсыздану реакциялары мен үрдістерінің кинетикалық қасиетін білу металлургиялық күйдіру агрегаттарының параметрлерін есептеу үшін де қажет.

Термиялық талдау әдістері химиялық қосылыстарда немесе жеке қосылыстар арасындағы көп компонентті жүйелерде жылу қысымымен

жүретін химиялық реакцияларды зерттеуге және физикалық түрлендіру үшін қажет. Термиялық үрдістер (олар: химиялық реакциялар, күйдің өзгеруі немесе фазалардың ауысуы) әрдайым ішкі жылу мөлшерінің көп немесе аз өзгеруімен жүреді. Өзгерулер (эндотермиялық өзгерулер) жылуды сіңіруді немесе (экзотермиялық өзгерулер) жылуды шығаруды білдіреді. Осындай жылу эффектерді дифференциалды-термиялық талдау әдісімен анықтайды. Өзгерулер көбіне салмақ өзгерісіне байланысты аса дәлділікпен термогравиметриялық әдіспен анықталады [1-3].

Хромникельді кендердегі табиғи никель және темірқұрамды минералдарды күйдіру кезінде өзгерісін зерттеу барысында оларды байытуды қажет етеді, соның ішінде шикізатты байытудың магнитті күйдіру әдісі тиімді болып табылады. Термиялық талдау әдісі күйдіру үрдістерін зерттеуде кеңінен қолданылады [4-5]. Нәтижесінде,

дериватограмма қондырғысында қыздыру кезіндегі темірлі-марганец кендердегі екі параллельді дифференциалды-термиялық талдау (ДТТ) және термогравиметриялық (ТГ) қисықтар нәтижесімен изотермиялық емес кинетика әдісімен фаза алмасудағы негізгі энергия белсенділік көрсеткіші есептелді. Осыған орай, тотығу атмосферада өтетін хром-никельді кендегі физикалық-химиялық ауысулар тәжірибесі қарастырылды.

Зерттеу әдістері

Ф. Паулик, И. Паулик және Л. Эрдей жүйесіндегі дериватографта изотермиялық емес кинетика әдісімен Ni-Cr қатты фазасы түріндегі тотықсыздандырудағы тотығу-тотықсыздану үрдісінің кинетикасын зерттеу үшін Батамша кен орнының никельқұрамды кенімен әртүрлі тотықсыздандырығыштарды, соның ішінде: Шұбаркөл кенорнының газды көмірді, Зарын коксын және олардың қосылыстарын қолдану арқылы термографиялық зерттеулер жүргізілді [6-8]. Бұл бізге тотығу атмосферасында үздіксіз қыздыру кезінде зерттелетін материалдардағы фазалық ауысуларды зерттеуге мүмкіндік берді. Төменде (1-кесте) шикіқұрам материалдардың химиялық, техникалық құрамда-

ры және дериватограмма нәтижелері (1-сурет) келтірілген.

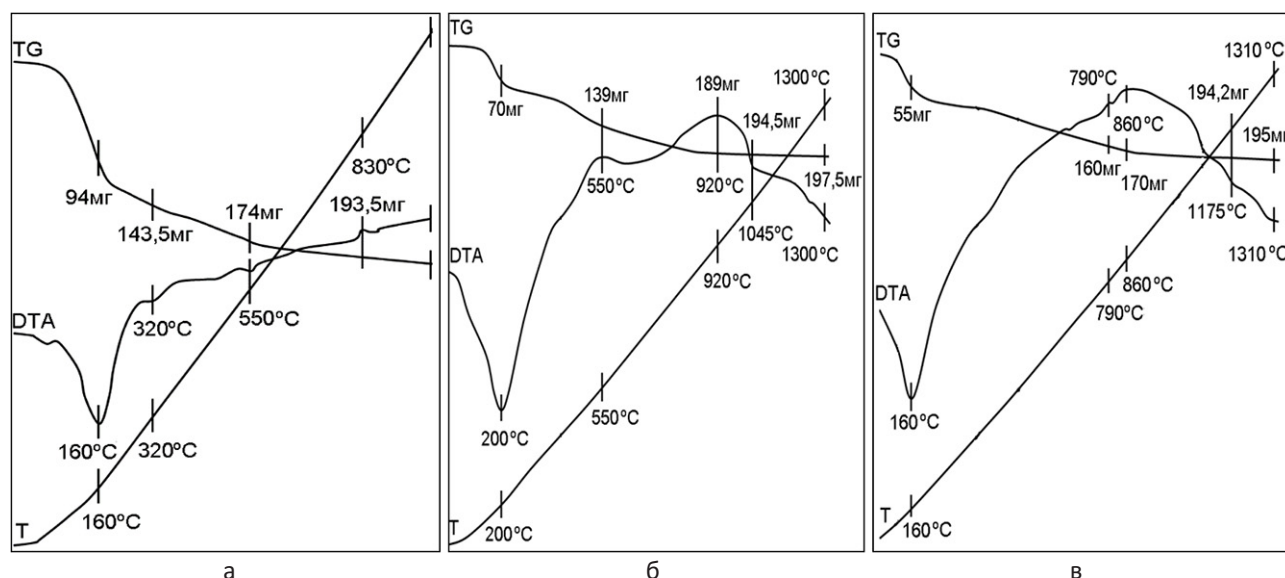
Нәтижелер мен талқылаулар

Батамша кенорнындағы никель кендерінің дериватограммасы (1,а-сурет) көрсеткендей, төрт негізгі өзгерістерді көруге болады. Біріншісі, 160°C-та материалдағы (никель кені) гигроскопиялық ылғалдың жоғалуына байланысты оның салмағы 94 мг-қа азайып, күрт максималды эндотермиялық әсері байқалды. Температураның одан әрі 320°C дейін көтерілуі, әлсіз эндотермиялық әсердің пайда болуы гидратты ылғалдың және гидрогетиттің ыдырауы нәтижесінде кен салмағы 143,5 мг-ға кеміді. Үшінші эндотермиялық әсер 350-550°C температура арасындағы серпентин минералының ыдырауымен байланысты. Сондай-ақ 830°C-та, материал салмағы 193,5 мг дейін азаюы, төртінші экзотермиялық максимум нонрониттің түзілуімен байланысты түсіндіріледі. Никель кенінің зерттеу кезіндегі өлшемі – 1200 мг құрады, оның жалпы жоғалымдары – 200 мг.

Никель кенінің көмір қоспасымен дериватограммасы нәтижесінен (1,б-сурет) төрт негізгі өзгерістерді байқауға болады, яғни бұл үрдістің

1-кесте – Шикізат материалдардың химиялық және техникалық құрамы

Материалдар	Химиялық құрамы, %					
	Ni _{жалпы}	Fe _{жалпы}	Cr _{жалпы}	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃
Никель кені	1,23	14,38	1,69	51,57	3,52	1,87
Тотықсыздандырығыш	Техникалық құрамы, %					
	A ^c	W	V	C _{қатты}		
Кокс	19,38	2,44	6,19	73,86		



1-сурет – а – Батамша кен орнының және әр түрлі б – көмір; в – кокс тотықсыздандырығыштар қоспалармен дериватограммалары

негізгі температура аралықтарын бөліп көрсетуге мүмкіндік береді (2-кесте). Бірінші өзгерісті 200°C температурада гигроскопиялық ылғалдың ыдырауы негізінен эндотермиялық шекті байқалады. Температура 550°C экзотермиялық әсердің көрсеткіші, FeCO_3 сидериттің ыдырауына сай келді және оның массасы 139 мг-қа төмендеуі серпентин минералының ыдырауы әсерінен түсіндіріледі. Келесі экзотермиялық әсер есебінен 920°C-та кальций карбонаты толығымен ыдырайды (189 мг). Содан соң төртінші эндотермиялық әсер 1045°C температурада байқалды және масса 194,5 мг азайды, себебі сынамадағы келесі негізгі фазалардың (Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , NiO) түрленуімен түсіндіріледі. Зерттеудің осы бөлігінде шикіқұрам материал (никель кені + көмір) массасы – 1080 мг құрады.

2-суретте никель кені мен көмірдің аддитивті және нақты қоспадағы масса жоғалымдар жылдамдығының қисықтары келтірілген.

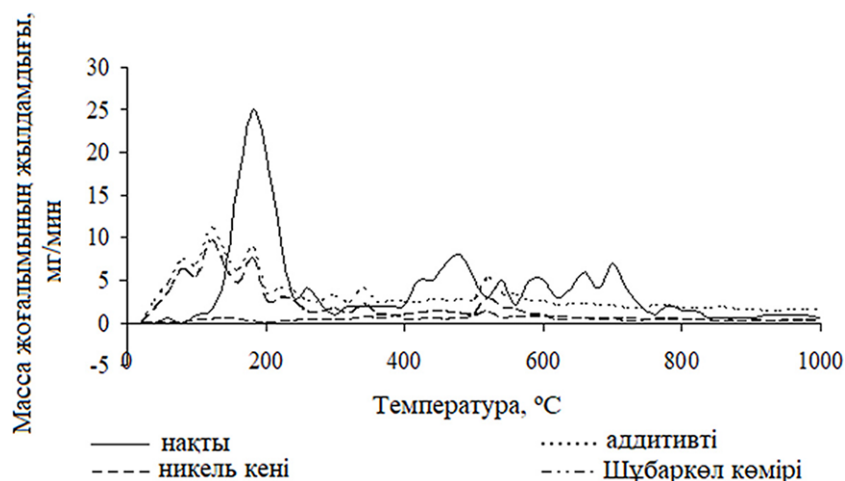
ТГ қисықтарды өңдеу нәтижесінде масса жоғалымдар жылдамдығы максималды көр-

сеткіші төмен температурада 100-200°C өтеді. 2-кесте және 2-сурет нәтижелері көрсеткендей, 160-800°C температура аралығында никель кені мен көмірдің нақты масса жоғалымы аддитивті масса жоғалымы көрсеткішінен асып отыр. Ал 800-1000°C температура аралығында, никель кені мен кокстың нақты масса жоғалымы аддитивті масса жоғалымы көрсеткішіне жуықтайды. Соның ішінде 180-220°C температура аралығында масса жоғалымдар көрсеткіші маңызды, өйткені материалдағы ылғалдың ыдырауына байланысты экзотермиялық әсер байқалады. Оған қоса, 400-700°C температурада материалдағы ұшқыш заттардың жануы мен серпентин минералының ыдырауын көруге болады.

Никель кенінің кокспен қоспасының дериватограммасында екі эндотермиялық және экзотермиялық әсерлер бар (1,в-сурет). Біріншісі, 160°C температурада кішігірім эндотермиялық әсер байқалды, ол гигроскопиялық ылғалдың ыдырауымен түсіндіріледі. Материал салмағы 55 мг азайды. Температура өсуімен 160-790°C ара-

2-кесте – Дериватограмма нәтижесіне сай (1,б-сурет) көрсетілген температура аралығындағы материалдар массасының жоғалуы

Температура, °C	Масса жоғалымы, мг							
	Никель кені		Көмір		Аддитивті		Нақты	
	мг	%	мг	%	мг	%	мг	%
0-340	124,7	74,5	9,34	20,24	134,03	62,91	94	48,83
340-460	7,11	4,25	11,27	24,69	18,39	8,63	23	11,95
460-620	19,67	11,75	13,48	29,51	33,14	15,56	36	18,7
620-800	9,21	5,5	8,19	17,94	17,4	8,17	31,5	16,36
800-1000	6,7	4	3,39	7,43	10,09	4,73	8	4,16
0-1000	167,38	100	45,67	100	213,05	100	192,5	100
Материалдар массасы	1004,3	100,0	75,75	100,0	1080	100,0	1080	100,0



2-сурет – Үздіксіз қыздыру үрдісі кезіндегі (10°C/минут жылдамдықпен) никель кені мен көмір қоспасының масса жоғалымдарының жылдамдығы

лықта екінші эндотермиялық әсер пайда болып, ол гигроскопиялық ылғалдың толық ыдырауымен және ұшқыш компоненттердің жануымен түсіндіріледі. Материал салмағының 99 мг азайғанын көруге болады. Сонымен қоса 500-600°C температуралық аралықта келесідей өзгерулер орын алды: сидериттің және серпентин минералының ыдырауы. Үшінші ең кең экзотермиялық әсер 860°C-та анықталды. Осы үрдісті көміртегінің жануы мен нонтрониттің түзілуімен түсіндіруге болады. Материал салмағы 160 мг азайды. Дериватограмманың 1175°C температура қисығында әлсіз эндотермиялық әсер пайда болды, ол толық көміртегінің жануымен, зерттелген материалдағы негізгі табиғи минералдардың орын ауысуымен түсіндіріледі. Материал салмағы 170 мг азайды. Зерттеудің осы бөлігінде шикіқұрам материал (никель кені + кокс) массасы – 1170 мг, оның жалпы жоғалымдары – 195 мг құрады.

Никель кенінің кокспен қоспасының дериватограмма нәтижесінде эндотермиялық және экзотермиялық әсерлерді көруге болады. Ол ке-

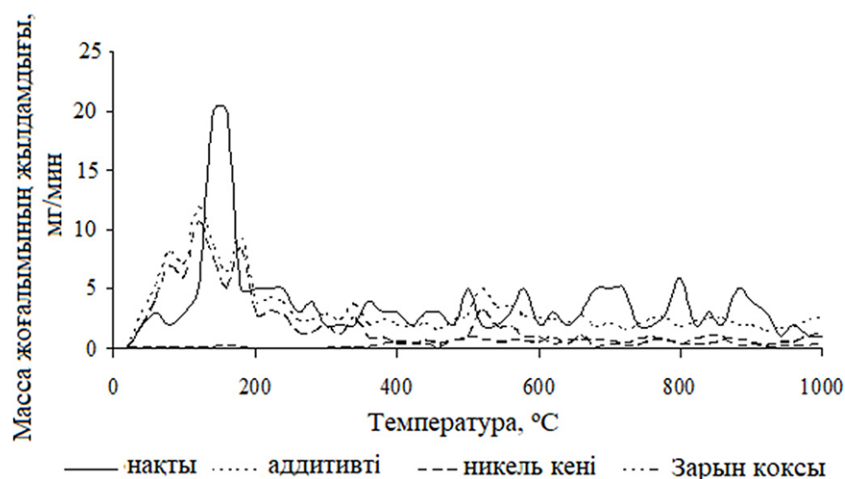
ректі температуралық интервалды анықтауға мүмкіндік берді. 3-кестеде материалдағы масса жоғалымдары мен температура ерекшеліктері келтірілген.

Сонымен қоса 3-суретте никель кені мен кокстың аддитивті және нақты қоспадағы масса жоғалымдар жылдамдығының қисықтары келтірілген. ТГ қисықтарды өңдеу нәтижесінде масса жоғалымдар жылдамдығы максималды көрсеткіші төмен температурада 20-200°C өтеді. 3-кесте және 3-сурет нәтижелері көрсеткендей, аддитивті масса жоғалымы нақты масса жоғалымы көрсеткішінен аспайды, ал 200-600°C температурада кен мен кокстың аддитивті қоспасының масса жоғалымы нақты қоспа салмағының жуық мәніне ие.

160-200°C температуралық аралық жоғалымдар үлкен, өйткені осы аралықта экзотермиялық пиктер бар, ол табиғи ылғалдың ыдырауымен түсіндіріледі, сонымен қатар 500-900°C температуралық аралықта көміртектің газдану реакциясы өтеді және темірдің көміртегімен және көміртегі тотығымен тотықсыздану үрдісі жүреді.

3-кесте – Дериватограмма нәтижесіне сай (1,в-сурет) көрсетілген температура аралығындағы материалдар массасының жоғалуы

Температура, °C	Масса жоғалымы, мг							
	Никель кені		Кокс		Аддитивті		Нақты	
	мг	%	мг	%	мг	%	мг	%
0-300	130,77	70,5	3,31	6,77	134,07	57,22	84	44,92
300-700	42,66	23	22,16	45,38	64,82	27,66	61	32,62
700-840	6,49	3,5	10,97	22,46	17,46	7,45	23	12,3
840-900	2,78	1,5	4,66	9,54	7,44	3,18	11	5,88
900-1000	2,78	1,5	7,74	15,85	10,52	4,49	8	4,28
0-1000	185,48	100	48,83	100	234,31	100	187	100
Материалдар массасы	1112,9	100,0	57,09	100,0	1170,0	100,0	1170	100,0



3-сурет – Үздіксіз қыздыру үрдісі кезіндегі (10°C/минут жылдамдықпен) никель кені мен кокс қоспасының масса жоғалымдарының жылдамдығы

Қорытынды

Қорытындылай келе, дифференциалды – термиялық талдау әдісімен жүргізілген зерттеулер нәтижесінде Батамша кенорнындағы никель кенінің әртүрлі тотықсыздандырғыштармен (көмір және Зарын коксы) қыздыруы кезінде жүретін физикалық-химиялық үрдістер үлкен мәнге ие. Оны никель кенінің әртүрлі тотықсыздандырғышпен қоспасының дериватограммадағы ТГ қисықтарын өңдеу арқылы алынған нақты масса жоғалымы жылдамдығы тәуелділігінен көруге болады.

Изотермиялық емес жағдайда дифференциалды-термиялық талдау әдісімен тотығу атмосферасында жүргізілген никель кені мен олардың тотықсыздандырғыштармен қосылысын 1000°C температураға дейін қыздырғандағы физикалық-химиялық үрдістері зерттелді. Дериватограмма нәтижесі көрсеткендей, никель кенінің Шұбаркөл газды көмірмен және Зарын коксы қоспасымен байланысы салыстырмалы төмен температура аралығында (100-200°C) өтетіні дәлелденді.

ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ

1. Есенғалиев Д.А., Исагулов А.З., Байсанов С.О. и др. Термографические исследования марганцевого сырья и шихт на его основе // Труды университета. – 2019. – № 3. – С. 23-26.
2. Амиров С.А., Данилов Н.Ф., Ившин В.В. Исследование обжига ванадийсодержащих шихт в виброкипящем слое в аппарате непрерывного действия // Межвуз. сб. науч. тр. «Термический анализ и фазовые равновесия». – Пермь: Перм. ун-т, 1990. – С. 151-160.
3. Келаманов Б.С., Толымбеков М.Ж., Байсанов А.С. и др. Термографические исследования никелевого сырья и шихт на его основе // Материалы межд. науч. конф. «IX Сатпаевские чтения». – Павлодар, 2009. – С. 106-113.
4. Келаманов Б.С., Толымбеков М.Ж., Каскин К.К., Байсанов А.С. Изучение кинетики восстановления никелевых руд месторождения Батамша // Сб. науч. тр. КГИУ «Технология производства металлов и вторичных материалов». – Темиртау, 2009. – № 2 (16). – С. 27-33.
5. Kelamanov B., Tolymbekov M., Kaskin K., Baisanov A. Thermal analysis of agglomerated nickel ore // The twelfth international ferroalloys congress «Sustainable future» – Helsinki, 2010. – vol. 2. – pp. 657-659.
6. Tolymbekov M., Kelamanov B., Baisanov A., Kaskin K. Processing Kazakhstan's chromonickel ore. Сталь. 2008. № 8. – С. 52-55.
7. Kelamanov B., Samuratov Ye., Akuov A., Abdirashit A., Burumbayev A., Orynbassar R. Research possibility of involvement Kazakhstan nickel ore in the metallurgical treatment. Journal Metallurgija, Croation Metallurgical Society (CMS). – 2021, no. 60 (3-4). pp. 313-316.
8. Kelamanov B., Sariev O., Akuov A., Samuratov Ye., Sultamuratova Z., Orynbassar R. Study of nickel briquettes by thermographic method. Journal Metallurgija, Croation Metallurgical Society (CMS). – 2022, no. 61 (1). pp. 217-220.

Исследование термических процессов при восстановлении никелевой руды различными восстановителями методом неизотермической кинетики

¹КЕЛАМАНОВ Бауыржан Сатыбалдыұлы, к.т.н., доцент, Kelamanov-b@mail.ru,

^{1*}ЕСЕНГАЛИЕВ Даурен Амангельдиевич, PhD, старший преподаватель, dauralga@mail.ru,

²ЗАЯКИН Олег Вадимович, д.т.н., зав. лабораторией, zferro@mail.ru,

¹ОМИРЗАКОВ Жанибек Женисулы, магистрант, Zhanibek1998@mail.ru,

¹Актюбинский региональный университет имени К. Жубанова, Казахстан, Актөбе, пр. А. Молдагуловой, 34,

²Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук, Россия, Екатеринбург, ул. Амундсена, 101,

*автор-корреспондент.

Аннотация. В статье приведены результаты термографических исследований кинетики окислительно-восстановительных процессов восстановления Ni-Cr в твердофазной форме методами неизотермической кинетики никельсодержащей руды Батамшинского месторождения и смеси с различными восстановителями (газового угля месторождения Шубарколь и кокса Заринского месторождения). Изучены фазовые превращения, протекающие в исследуемых материалах при непрерывном нагревании в окислительной атмосфере. В том числе сопоставлены кривые скоростей потерь массы руды угля, кокса и их аддитивные и фактические смеси. В результате исследований методом дифференциального термического анализа установлено, что физико-химические процессы, протекающие при нагреве никелевой руды с различными восстановителями, получают большее развитие, это демонстрируется зависимостью фактической скорости потери массы, полученной обработкой кривых ТГ дериватограмм различных смесей никелевых руд.

Ключевые слова: никелевая руда, углеродистые восстановители, кинетические характеристики, восстановление, диссоциация, термический метод, дифференциальный термический анализ, кривые термогравиметрия, эндотермическое превращение, экзотермическое превращение.

Investigation of Thermal Processes during the Reduction of Nickel Ore by Different Reducing Agents by the Method of Non-isothermal Kinetics

¹**KELAMANOV Bauyrzhan**, Cand. of Tech. Sci., Associate Professor, Kelamanov-b@mail.ru,

^{1*}**YESSENGALIYEV Dauren**, PhD, Senior Lecturer, dauralga@mail.ru,

²**ZAYAKIN Oleg**, Dr. of Tech. Sci., Head of Laboratory, zferro@mail.ru,

¹**OMIRZAKOV Zhanibek**, master student, Zhanibek1998@mail.ru,

¹K. Zhubanov Aktobe Regional University, Kazakhstan, Aktobe, A. Moldagulova Avenue, 34,

²Institute Metallurgy of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Russia, Yekaterinburg, Amundsen Street, 101,

*corresponding author.

Abstract. The article presents the results of thermographic studies of the kinetics of redox processes of Ni-Cr reduction in solid-phase form by methods of non-isothermal kinetics of nickel-containing ore from the Batamshinsky deposit and mixtures with various reducing agents (gas coal from the Shubarkol deposit and coke from the Zarinsky deposit). The phase transformations occurring in the studied materials under continuous heating in an oxidizing atmosphere have been studied. In particular, the curves of the mass loss rates of coal, coke ore and their additive and actual mixtures are compared. As a result of studies by the method of differential thermal analysis, it was found that the physicochemical processes occurring during heating of nickel ore with various reducing agents are more developed, this is demonstrated by the dependence of the actual rate of mass loss obtained by processing TG curves of derivatograms of various mixtures of nickel ores.

Keywords: nickel ore, carbon reducing agents, kinetic characteristics, reduction, dissociation, thermal method, differential thermal analysis, thermogravimetry curves, endothermic transformation, exothermic transformation.

REFERENCES

1. Esengaliyev D.A., Isagulov A.Z., Bajsanov S.O. i dr. Termograficheskie issledovaniya margancevogo syr'ya i shiht na ego osnove // Trudy universiteta. – 2019. – No. 3. – pp. 23-26.
2. Amirov S.A., Danilov N.F., Ivshin V.V. Issledovanie obzhiga vanadijsoderzhashchih shiht v vibrokipyashchem sloe v apparate nepreryvnogo dejstviya // Mezhvuz. sb. nauch. tr. «Termicheskij analiz i fazovye ravnovesiya». – Perm': Perm. un-t, 1990. – pp. 151-160.
3. Kelamanov B.S., Tolymbekov M.ZH., Bajsanov A.S. i dr. Termograficheskie issledovaniya nikellevogo syr'ya i shiht na ego osnove // Materialy mezhd. nauch. konf. «IX Satpaevskie chteniya». – Pavlodar, 2009. – pp. 106-113.
4. Kelamanov B.S., Tolymbekov M.ZH., Kaskin K.K., Bajsanov A.S. Izuchenie kinetiki vosstanovleniya nikellevyh rud mestorozhdeniya Batamsha // Sb. nauch. tr. KGIU «Tekhnologiya proizvodstva metallov i vtorichnyh materialov». – Temirtau, 2009. – No. 2 (16). – pp. 27-33.
5. Kelamanov B., Tolymbekov M., Kaskin K., Baisanov A. Thermal analysis of agglomerated nickel ore // The twelfth international ferroalloys congress «Sustainable future» – Helsinki, 2010. – vol. 2. – pp. 657-659.
6. Tolymbekov M., Kelamanov B., Baisanov A., Kaskin K. Processing Kazakhstan's chromonickel ore. Stal'. 2008. No. 8. – pp. 52-55.
7. Kelamanov B., Samuratov Ye., Akuov A., Abdirashit A., Burumbayev A., Orynassar R. Research possibility of involvement Kazakhstani nickel ore in the metallurgical treatment. Journal Metallurgija, Croation Metallurgical Society (CMS). – 2021, no. 60 (3-4). pp. 313-316.
8. Kelamanov B., Sariev O., Akuov A., Samuratov Ye., Sultamuratova Z., Orynassar R. Study of nickel briquettes by thermographic method. Journal Metallurgija, Croation Metallurgical Society (CMS). – 2022, no. 61 (1). pp. 217-220.