

На правах рукописи



Сулеймен Бакыт

**СЕЛЕКТИВНОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА
В ВЫСОКОФОСФОРИСТЫХ ООЛИТОВЫХ РУДАХ
С ПОЛУЧЕНИЕМ МЯГКОГО ЖЕЛЕЗА И ФОСФОРИСТОГО ШЛАКА**

Специальность 2.6.2

Металлургия черных, цветных и редких металлов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени
кандидата технических наук

Челябинск – 2024

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)» на кафедре пирометаллургических и литейных технологий.

Научный руководитель – Рощин Василий Ефимович, доктор технических наук, профессор, главный научный сотрудник НИЛ «Водородные технологии в металлургии» ФГАОУ ВО «ЮУрГУ (НИУ)».

Официальные оппоненты:

Кожухов Алексей Александрович – доктор технических наук, доцент, профессор кафедры металлургии и металловедения им. С.П. Угаровой, заместитель директора по науке и инновациям Старооскольского технологического института им. А.А. Угарова (филиал ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»), г. Старый Оскол.

Сысоев Виктор Иванович – кандидат технических наук, заведующий лабораторией кафедры металлургии и химических технологий, ФГБОУ ВО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г. И. Носова» (ФГБОУ ВО «МГТУ им. Г.И. Носова»), г. Магнитогорск.

Ведущая организация:

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», г. Екатеринбург.

Защита диссертации состоится «5» марта 2025 года, в 14:00 в ауд. 1001 на заседании диссертационного совета 24.2.437.01 при Южно-Уральском государственном университете по адресу: 454080, г. Челябинск, пр. Ленина, 76, ЮУрГУ (НИУ)

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью, просьба направлять по адресу: 454080, г. Челябинск, пр. Ленина, 76, ЮУрГУ (НИУ), Ученый совет. Тел. (351) 267-91-61, e-mail: suleimenb@susu.ru

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО «Южно-Уральский государственный университет (НИУ)» <https://www.susu.ru/ru/dissertation/24243701-d-21229801/suleymen-bakyt>

Автореферат разослан «___» _____ 2025 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат технических наук, доцент



Н.А. Шабурова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. В последние годы в связи с быстрым развитием черной металлургии спрос на железорудное сырье также увеличивается. Однако запасы доступных и легко перерабатываемых руд истощаются, и очень важно изучить способ переработки бедных, комплексных и трудно перерабатываемых руд. Примером таких руд могут служить высокофосфористые железные руды, которые имеют колоссальные запасы и широко распространены в мире. Так, в Казахстане имеются Лисаковское (1,6 млрд. т) и Аятское (более 10 млрд. т.) месторождения. В Китае разведанные запасы оолитовых руд составляют примерно 10% от общих запасов железной руды. Одним из крупнейших месторождений железной руды в России и мире является Бакчарское месторождение (28,7 млрд. т.). Но в настоящее время эти руды практически не используются, так как для этих руд характерно высокое содержание фосфора.

Процесс удаления фосфора из этих руд практически невозможен известными методами обогащения, так как оксиды и фосфаты железа плотно связаны с пустой породой и трудно отделяются. При подаче оолитовой руды в доменную печь почти весь фосфор переходит в расплавленный чугун, что вызовет огромное давление дефосфорации на последующих сталеплавильных процессах, ведет к увеличению объема шлака и потере энергии. При дефосфорации методами гидрометаллургии или пирометаллургии с добавлением различных реагентов увеличиваются стоимость рудоподготовки.

Таким образом, для переработки высокофосфористых железных руд требуются новые теоретические и технологические разработки. Также в последнее время в связи с мировым трендом на отказ от углеродных технологий актуальной задачей является использование в качестве восстановителя водородосодержащих газов.

Степень разработанности темы исследования:

В настоящее время предложенные способы по дефосфорации и переработке высокофосфористых железных руд пока не находят практического применения, в связи с этим для решения проблемы требуется новый подход с учётом современных требований к экологии и мировых тенденций. Использование газов, в частности монооксида углерода и водорода, в качестве восстановителя железа является мировым трендом и может решить ряд проблем для получения мягкого железа и фосфористого шлака из высокофосфористых железных руд.

Целью работы является исследование возможности селективного восстановления железа в высокофосфористых оолитовых рудах Аятского месторождения с получением мягкого железа и фосфористого шлака.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Провести исследование состава и выполнить анализ исходных физико-химических характеристик железной руды Аятского месторождения и процессов преобразования её структурных составляющих при окислительном обжиге.

2. Определить термодинамические условия, обеспечивающие селективное восстановление железа при твёрдофазной металлизации железной руды.

3. Экспериментально исследовать условия селективного твёрдофазного восстановления железа в высокофосфористой железной руде Аятского месторождения.

4. Экспериментально подтвердить возможность пирометаллургического разделения продуктов твёрдофазного восстановления с получением мягкого железа и фосфористого шлака.

Научная новизна:

1. Исследован состав и физико-химические характеристики железной руды Аятского месторождения. Установлено, что данные руды имеют оолитовую структуру, железо в исходной руде содержится в виде гётита и магнетита, фосфор находится в виде гидрофосфата железа, кальция, а также фосфата алюминия.

2. Методами термодинамического моделирования установлены закономерности изменения степени восстановления фосфора из оксидов комплексной руды от количества углерода и состава образующейся газовой фазы.

3. Экспериментально подтверждена принципиальная возможность селективного восстановления железа высокофосфористой оолитовой руды в слабо восстановительной атмосфере монооксидом углерода при температуре порядка 1000°C или водородом при 900°C, сохраняя фосфор в оксидной фазе. Использование в качестве восстановителя при этих же условиях твердого углерода приводит к переходу фосфора в металлическую часть.

4. Выявлены условия жидкофазного разделения офлюсованных высокофосфористых железных руд после твердофазного восстановления железа монооксидом углерода или водородом при температуре 1550...1600°C. Полученные результаты позволяют рекомендовать технологическую схему получения мягкого железа и фосфористого шлака из высокофосфористого железорудного сырья.

Практическая значимость:

1. Экспериментально показана принципиальная возможность селективного твердофазного восстановления железа в высокофосфористой оолитовой руде газообразными восстановителями – монооксидом углерода или водородом при относительно низких значениях температуры (900...1000°C) и при сохранении фосфора в оксидной фазе.

2. Установлена возможность жидкофазного разделения продуктов металлизации с получением металлического железа и фосфорсодержащего шлака благодаря предварительному окислительному обжигу руды с добавками оксида кальция.

3. Предложена технологическая схема и набор технологического оборудования, включающие шахтную печь для селективного восстановления офлюсованной и окомкованной фосфористой железной руды и печь постоянного тока для жидкофазного разделения продуктов металлизации.

4. Предлагаемый способ позволяет расширить сырьевую базу для получения железа из трудно перерабатываемого традиционными способами фосфористого железорудного сырья.

5. Получен патент RU № 2826667 C1 на изобретение «Получение оксидов активных металлов и концентратов из комплексных и трудно перерабатываемых железосодержащих руд селективным восстановлением элементов».

Теоретическая значимость:

Выполнен термодинамический анализ химических превращений при твердофазной металлизации высокофосфористых железных руд. Выявлены условия и последовательность изменений количества и состава продуктов восстановления в зависимости от типа и количества восстановителя. Экспериментально изучены и определены условия селективного твердофазного восстановления железа, при которых фосфор не восстанавливается до металлического состояния и остается в оксидной фазе. Показана возможность образований новых прочных фосфатов кальция с разрушением фосфатов железа при окислительном обжиге исходной железной руды с добавлением извести. Выявлены условия жидкофазного разделения металлической и шлаковой фаз офлюсованного высокофосфористого железорудного сырья после твердофазного восстановления, при которых фосфор не переходит в металл.

Положения, выносимые на защиту:

1. Результаты термодинамического моделирования процесса селективного твердофазного восстановления из высокофосфористых железных руд железа при сохранении фосфора в оксидной фазе.
2. Результаты экспериментального исследования селективного восстановления железа в высокофосфористом железорудном сырье.
3. Результаты исследования исходных материалов и образцов, полученных в результате окислительного и восстановительного обжигов с добавлением и без добавления извести.
4. Предложения и рекомендации для реализации процесса металлизации кускованного железорудного сырья с дальнейшим получением мягкого железа и фосфористого шлака в условиях действующих металлургических предприятий на уже существующем оборудовании.

Методология и методы исследования. Для решения поставленных задач использованы следующие методы исследования образцов: микрорентгеноспектральный анализ с помощью комплекса сканирующей электронной микроскопии Jeol JSM-7001F, EDS Oxford INCA X-max 80, WDS Oxford INCA WAVE, EBSD и HKL; рентгенофазовый анализ на рентгеновском дифрактометре Rigaku Ultima IV и расшифровка дифрактограмм с использованием программного обеспечения «Match!»; оценка результатов процесса восстановления в кусковой и порошковой части руды путём исследования на оптическом микроскопе. Для исследования преобразований в руде при нагреве использована муфельная печь с непрерывным измерением массы в процессе нагрева и выдержки. Термодинамический расчёт условий твердофазного восстановления проведен с помощью программы TERRA с дополненной базой термодинамических данных. Эксперименты по восстановлению твердым углеродом и монооксидом углерода проводили в герметизированной печи сопротивления с графитовым нагревателем (печь Таммана). Температуру внутри печи измеряли с помощью вольфрам-рениевой термопары ВР5/20. Эксперименты по восстановлению водородом проводили в электрической вертикальной печи ММ 6000 компании RB Automazione с рамой, реакционной камерой и весовой системой. Эксперименты по жидкофазному разделению проводили в от-

крытой высокотемпературной трубчатой вертикальной печи Nabertherm с корундовой трубой и нагревателями из дисилицида молибдена.

Степень достоверности результатов. Достоверность термодинамических расчетов обеспечена использованием надежных справочных данных и современного программного обеспечения, а сделанные на основе этих расчетов выводы и рекомендации позволили получить согласованные экспериментальные результаты. Достоверность экспериментальных результатов обусловлена применением современного оборудования при проведении высокотемпературных экспериментов; применением широко распространенных, разнообразных и апробированных методов исследования; высоким качеством и точностью исследовательского оборудования, применяемого при анализе экспериментальных результатов; сопоставлением полученных результатов с данными других исследований.

Апробация работы.

Основные результаты работы были представлены на международной научной конференции «Современные материалы и передовые производственные технологии» (Санкт-Петербург, 2019 г.); XVIII международной научной конференции «Современные проблемы электрометаллургии стали» (Первоуральск, 2019 г.); Международной научно-технической конференции «International Conference on Industrial Engineering – 2020» (Сочи (дистанционно)); Международной научно-технической конференции «Промышленное производство и металлургия» (дистанционно) Нижний Тагил, 2020 г.); Международной научно-практической конференции «Материаловедение и металлургические технологии (Rusmetalcon)» (Челябинск, 2020 г.); XIX всероссийской конференции-конкурсе студентов и аспирантов «Актуальные проблемы недропользования» (Санкт-Петербург, 2021 г.); XVIII международной конференции-конкурсе студентов и аспирантов «Topical issues of rational use of natural resources» (Санкт-Петербург, 2021 г.); XVI международной научно-технической конференции «Industrial Manufacturing and Metallurgy» (Нижний Тагил, 2021 г.); международной научно-практической конференции «Материаловедение и металлургические технологии (Rusmetalcon)» (Челябинск, 2021 г.); 12-й и 13-й научных конференциях аспирантов и докторантов ЮУрГУ (Челябинск, 2020 г., 2021 г.); Международном форуме «Диалог металлургов: прогноз развития отрасли до 2030 года. Ценовые и технологические решения» (Москва, 2022 г.); 2-ой Международной Конференции: «Качество стали 2024 – от руды до проката» (Москва, 2024 г.), XIX Всероссийской конференции с международным участием «Современные проблемы электрометаллургии стали» (Аша, 2024 г.);

Публикации. По теме диссертации опубликовано 16 научных работ, в том числе 5 – в изданиях, рекомендованных ВАК РФ, 3 – в изданиях, входящих в наукометрические базы Scopus, 8 статей в других журналах и сборниках научных трудов. Получен патент на изобретение «Получение оксидов активных металлов и концентратов из комплексных и трудно перерабатываемых железосодержащих руд селективным восстановлением элементов» (RU № 2826667 C1).

Личный вклад автора:

1. Планирование, подготовка и проведение экспериментов. Подготовка и участие в исследовании полученных образцов.

2. Анализ и интерпретация полученных результатов.

3. Подготовка и написание научных статей по теме диссертации, выступление с докладами на конференциях и семинарах.

Связь диссертации с планами НИР. Работа выполнена в рамках научного проекта РФФИ № 20-38-90111.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, основных выводов. Диссертация изложена на 110 страницах, содержит 40 рисунков, 25 таблиц и список литературы из 136 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, степень разработанности проблемы, показана научная новизна, практическая ценность и достоверность результатов исследования, представлены основные научные положения, выносимые на защиту.

В первой главе проведен анализ обширного объема исследований в области дефосфорации оолитовых железных руд. Показано, что данные руды широко распространены во всем мире, имеют весьма своеобразную структуру и часто содержат высокие уровни примесей, особенно фосфора, что означает сложную технологическую схему их переработки. Несмотря на огромные ресурсы оолитовых руд, вследствие сложного минерального состава и сложного взаимодействия между фосфорсодержащим минералом и оксидами железа их трудно эффективно использовать, и поэтому они до сих пор мало используются.

В доменном процессе почти весь фосфор, содержащийся в железной руде, полностью переходит в чугун, что является большой проблемой для сталеплавильного производства. Многие исследователи сосредоточили свое внимание на процессе дефосфорации уникальной железной руды, было предложено много методов, таких как флотация, обжиг прямого восстановления–магнитная сепарация или флотация, кислотное выщелачивание, восстановление на основе газаразделение расплава. Однако трудно получить железо или концентрат железа с фосфором менее 0,2 масс. %.

В процессе флотации и восстановления-плавления, кислотного выщелачивания, биовыщелачивания и прямого восстановительного обжига–магнитной сепарации можно обеспечить хорошую степень дефосфоризации и степень извлечения железа. Однако в настоящее время данные методы не могут эффективно использоваться. Процесс кислотного выщелачивания требует большого количества кислоты, что приводит к высоким производственным затратам и экологическим проблемам. Процесс биовыщелачивания требует очень длительного времени, чтобы получить требуемую степень дефосфорации. Процесс прямого восстановительного обжига и дальнейшей магнитной сепарации требует большого количества дефосфорирующего агента, что может значительно увеличить стоимость производства.

Таким образом, в настоящее время предложенные способы по дефосфорации и переработке высокофосфористых железных руд пока не находят практического применения, в связи с этим для решения проблемы требуется новый подход с учётом современных требований к экологии и мировых тенденций. Использование

газов, в частности монооксида углерода и водорода, в качестве восстановителей железа является мировым трендом, что может решить ряд проблем получения мягкого железа и фосфористого шлака из высокофосфористых железных руд.

Вторая глава посвящена комплексному исследованию состава и структурных особенностей исходной руды. В силу отмеченных выше обстоятельств основным объектом исследования были железные руды Аятского месторождения, которые недостаточно изучены, имеют схожесть по типу и составу с другими известными рудами. В связи с тем, что данное месторождение до сих пор не разрабатывается, для исследования использовали руду, отобранную из верхнего выветренного слоя месторождения.

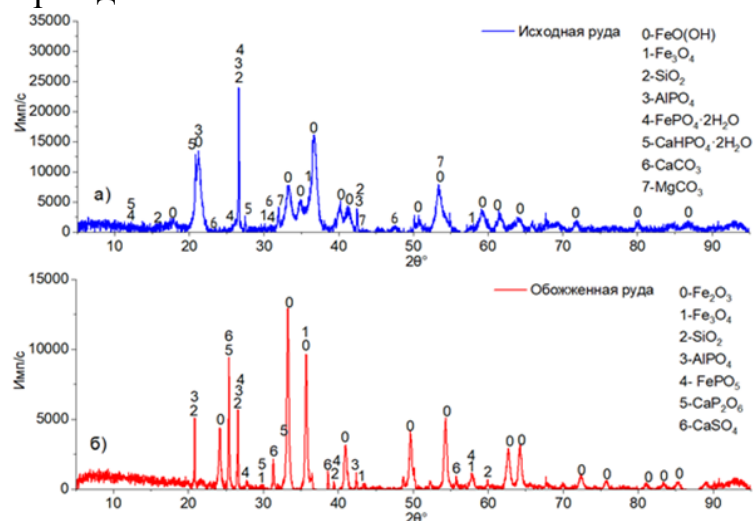


Рисунок 1 – Рентгенограмма исходной (а) и обожженной (б) руды.

Согласно результатам рентгенофазового анализа (рисунок 1) основными фазами исходной руды являются гётит $\text{FeO}(\text{OH})$ и кварц SiO_2 , помимо основных фаз выявляются соединения $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, AlPO_4 и $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. После окислительного обжига выявляются фазы, такие как Fe_2O_3 , CaP_2O_6 , FePO_5 , CaSO_4 . Согласно результатам рентгенофазового анализа при окислительном нагреве гётит $\text{FeO}(\text{OH})$ теряет воду и превращается в гематит Fe_2O_3 , сера частично переходит в газовую фазу, а также присутствует в виде CaSO_4 . Фосфор в продукте обжига присутствует в виде соединений CaP_2O_6 , FePO_4 и AlPO_4 .

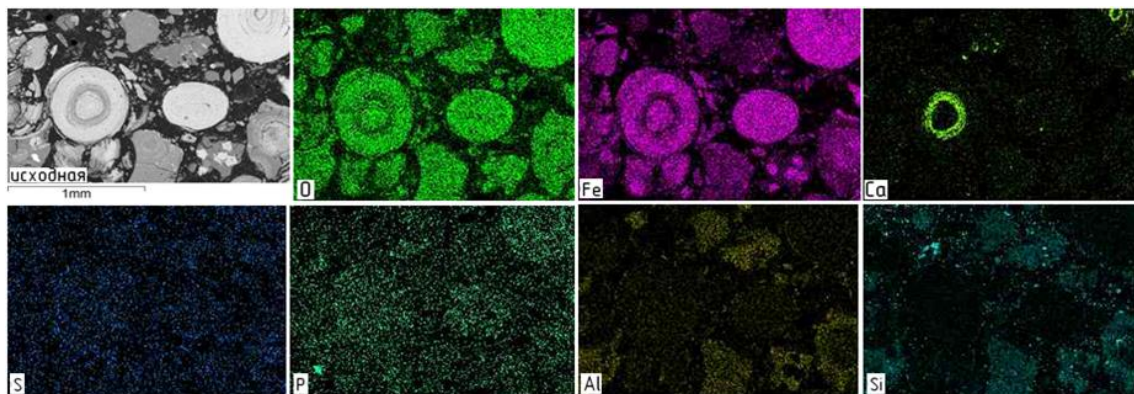


Рисунок 2 – Карты распределения элементов в исходной руде

Согласно результатам микрорентгеноспектрального анализа оолиты образованы преимущественно оксидами железа и имеют круглую форму, также присутствуют фазы кварца. Кроме того, встречаются и комплексные фазы, где присут-

ствуют сразу несколько элементов (Fe, Si, Al). Сера и фосфор распределены практически равномерно, и их практически невозможно отнести к какой-то конкретной фазе (рисунок 2).

Третье глава посвящена твердофазному селективному восстановлению железа в оолитовой железной руде. Для определения условий твердофазного восстановления железа при восстановительном обжиге оолитовой железной руды Аятского месторождения проведен термодинамический анализ поведения системы руда – восстановитель. Термодинамический анализ проводили с использованием программного комплекса «TERRA». В интервале температур 1000 – 1400К железо по результатам термодинамического моделирования при наличии достаточного количества углерода будет в металлическом состоянии. Фосфор в зависимости от количества углерода и от температуры может быть в виде Fe_3P в металлической фазе или в виде $3(CaO) \cdot P_2O_5$ в оксидной.

На рисунке 3 приведен состав системы при промежуточном значении массы углерода 14,14 г на 100 г руды. Для значений массовых долей соединений C, Fe_3P , MnO, MnS, $MgO \cdot SiO_2$, $3(CaO) \cdot P_2O_5$, $CaO \cdot SiO_2$ используется вспомогательная ось, а для остальных – основная. В этой системе при температуре 1279К появляется фосфид железа Fe_3P . С повышением температуры его количество в системе увеличивается, но полностью фосфор не восстанавливается. При этом снижается содержание $3(CaO) \cdot P_2O_5$ и высвобождающийся оксид кальция взаимодействует с оксидом кремния с образованием $CaO \cdot SiO_2$.

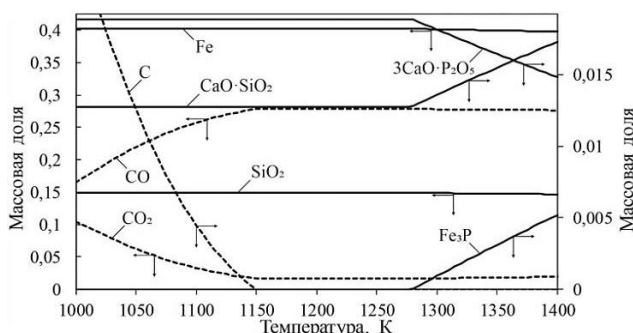


Рисунок 3 – Изменения в моделируемой системе при массе углерода 14,14 г на 100 г руды

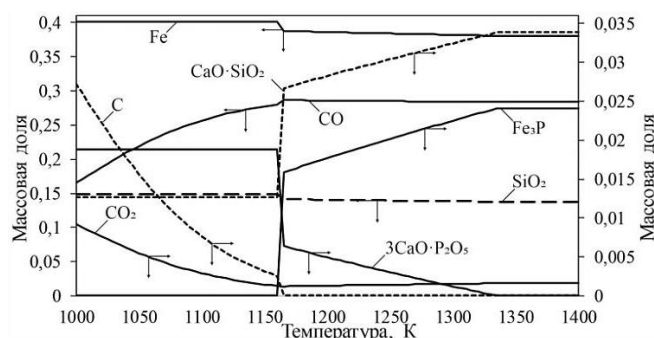


Рисунок 4 – Изменения в моделируемой системе при массе углерода 14,5 г на 100 г руды.

На рисунке 4 представлен состав системы при массе углерода 14,5 г на 100 г руды. Для значений массовых долей соединений C, Fe_3P , MnO, MnS, $MgO \cdot SiO_2$, $3(CaO) \cdot P_2O_5$, $CaO \cdot SiO_2$ используется вспомогательная ось, а для остальных – основная. Температура начала восстановления фосфора при таком количестве углерода составляет уже 1165К. В системе появляется фосфид железа, а затем до 1340К весь фосфор переходит в фосфид.

Таким образом, селективное восстановление железа может быть реализовано в газофазных восстановительных агрегатах даже при высоких температурах (до 1405К) с точно заданным составом газовой фазы (соотношение CO к CO_2).

Для подтверждения результатов термодинамического анализа и селективного восстановления железа провели восстановительный обжиг в электропечи сопротивления с графитовым нагревателем (печь Таммана) в застойной восстановительной атмосфере без контроля состава газовой фазы рабочего пространства (ри-

сунок 5). Чтобы исключить подсос воздуха в реакционную зону и устранить конвективные газовые потоки, на время проведения эксперимента печь герметизировали при помощи крышки с резиновыми уплотнителями. Использование в печи графитового нагревателя гарантировало наличие в объеме рабочего пространства печи восстановительной атмосферы, состоящей из азота и монооксида углерода.

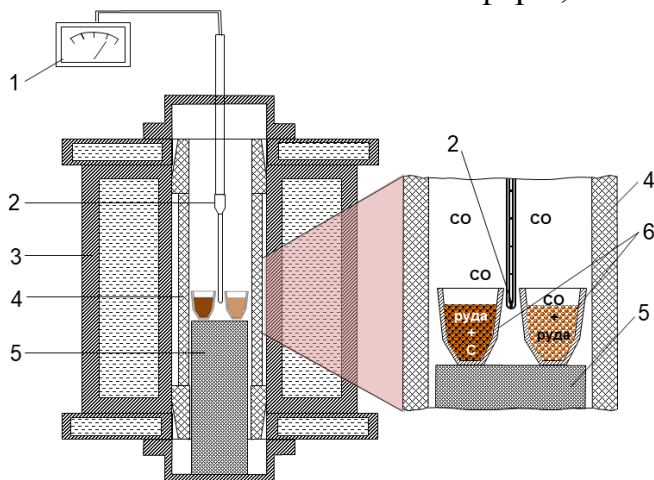


Рисунок 5 – Схема экспериментальной установки: 1 – мультиметр, 2 – термопара, 3 – корпус печи, 4 – нагреватель, 5 – графитовая подложка; 6 – образцы материалов.

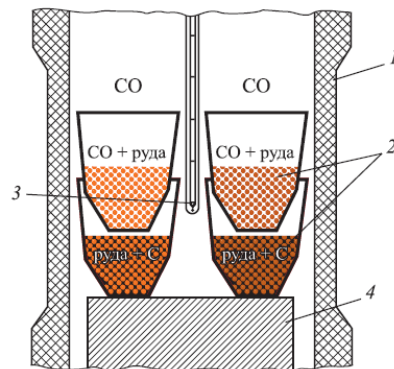


Рисунок 6 – Схема расположения тиглей с образцами руд в рабочем пространстве печи: 1 – графитовый нагреватель; 2 – тигли с образцами; 3 – термопара; 4 – подставка.

Объектом исследования были порошки оолитовой железной руды Аятского месторождения с фракциями от 0,4 мм до 1,0 мм. В рабочее пространство печи устанавливали два корундовых тигля с рудой, в одном из которых руда была смешана с измельченным графитом из отходов графитированных электродов. Благодаря этому железо и фосфор восстанавливали в одном тигле газообразным монооксидом углерода атмосферы печи, а в другом – одновременно и газообразным монооксидом углерода и твердым углеродом. Печь нагревали до требуемой температуры (850 и 1000°C) и выдерживали 3 часа. Температуру внутри реакционных тиглей контролировали вольфрам/вольфрам-рениевой термопарой ВР5/20.

Для подтверждения результатов проводили сравнительное исследование процесса твердофазного селективного восстановления железа без восстановления фосфора в оолитовых рудах Аятского и Лисаковского месторождений. Особенность лисаковских руд связана, прежде всего, с повышенным содержанием фосфора (до 0,6%) и глинозема (до 3,0-3,5%). Причем их обогащение приводит к увеличению глинозема в концентрате до 5,0-6,0%. Положительное качество этих руд – низкое содержание серы (0,02 %).

В рабочий объем печи Таммана установили 4 корундовых тигля, в которых находились образцы руды размером от 0,4 до 1,0 мм. Образцы руды в верхних тиглях взаимодействовали с оксидом CO газовой фазы, а в нижних тиглях они находились в смеси с порошком графита и взаимодействовали также с твердым углеродом. Печь нагревали до температуры 1000°C и выдерживали при этой температуре 5 часов (рисунок 6).

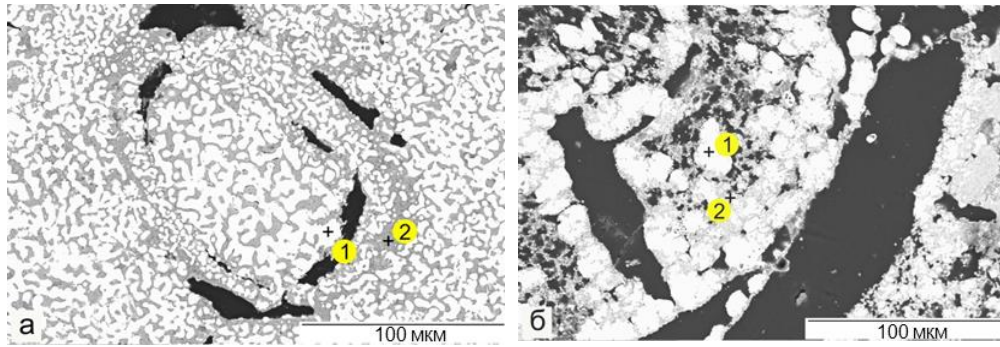


Рисунок 7 – Участки руды после восстановительного обжига при температуре 1000 °С и выдержке 3 часа. Восстановление твердым углеродом (а) и монооксидом углерода (б).

Точки анализа	O	Al	Si	P	Fe
Спектр 1(см. рисунок 3.8, а)	0,0	0,0	0,0	1,5	98,5
Спектр 2(см. рисунок 3.8, а)	64,6	15,3	10,9	0,9	8,2
Спектр 1(см. рисунок 3.8, б)	0,0	0,0	0,0	0,1	99,9
Спектр 2(см. рисунок 3.8, б)	60,8	12,2	5,8	0,3	19,9

Результаты экспериментов свидетельствуют о том, что при температуре 1000 °С восстановление железа углеродом и монооксидом углерода происходит во всех образцах. На представленных на рисунке 7 данных видно, что в контакте с твёрдым углеродом железо практически полностью восстановлено, а в оксидной фазе железо осталось в количестве 8,2 ат. % (рисунок 7, а). В образцах, выдержанных только в атмосфере CO, восстановленное железо также занимает основную часть площади, но количество остаточной оксидной фазы здесь больше, чем в образцах, контактировавших с твёрдым углеродом (рисунок 7,б).

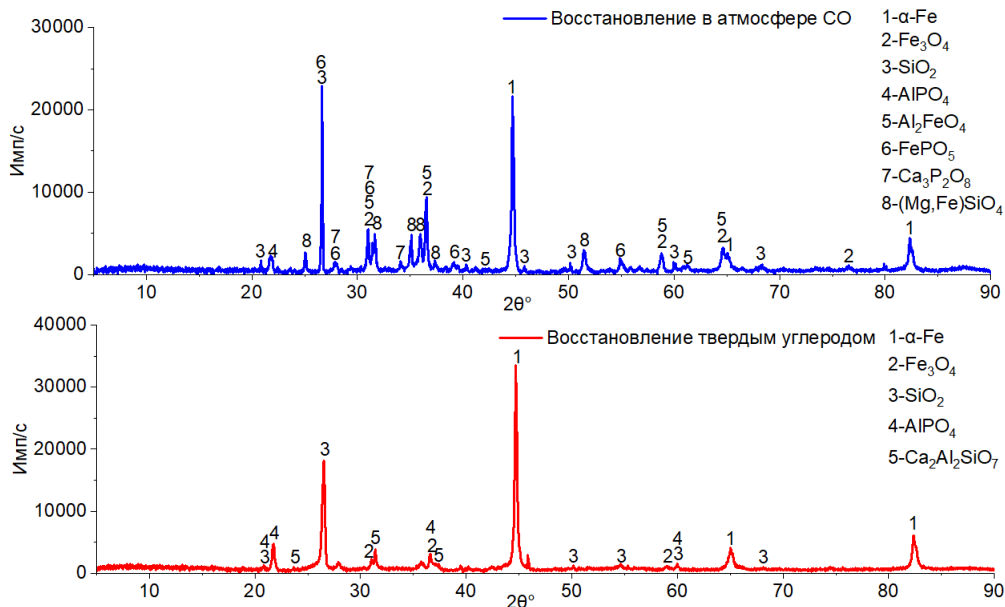


Рисунок 8 – Дифрактограмма руды Аятского месторождения после восстановительного обжига и выдержки 3 часа при температуре 1000 °С. Восстановление: а – монооксидом углерода, б – углеродом.

Согласно результатам рентгенофазового анализа в металлизированном образце исчезает гётит и появляется фаза α -Fe, а также сохраняется фаза SiO_2 . Фосфор в образце после восстановления монооксидом CO находится в виде $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, FePO_4 и AlPO_4 , в то время в образцах, восстановленных твердым углеродом, фосфор остается только в фазе AlPO_4 , а из фосфатов кальция и железа восстанавливается и переходит в металл (рисунок 8).

На рисунке 9 представлены результаты экспериментов после восстановительного обжига оолитовых руд Лисаковского и Аятского месторождений. В результате восстановления твердым углеродом в рудах обоих месторождений железо восстановилось почти полностью (содержание в остаточных оксидах 5-7 %), а при восстановлении монооксидом СО содержание железа в оксидной фазе сохранилось на уровне примерно 20 %. При этом в железе, восстановленном монооксидом СО, содержание фосфора в металле не превышает 0,1 %, в то время как после восстановления твёрдым углеродом железо содержит 2,5-3,0 % фосфора.

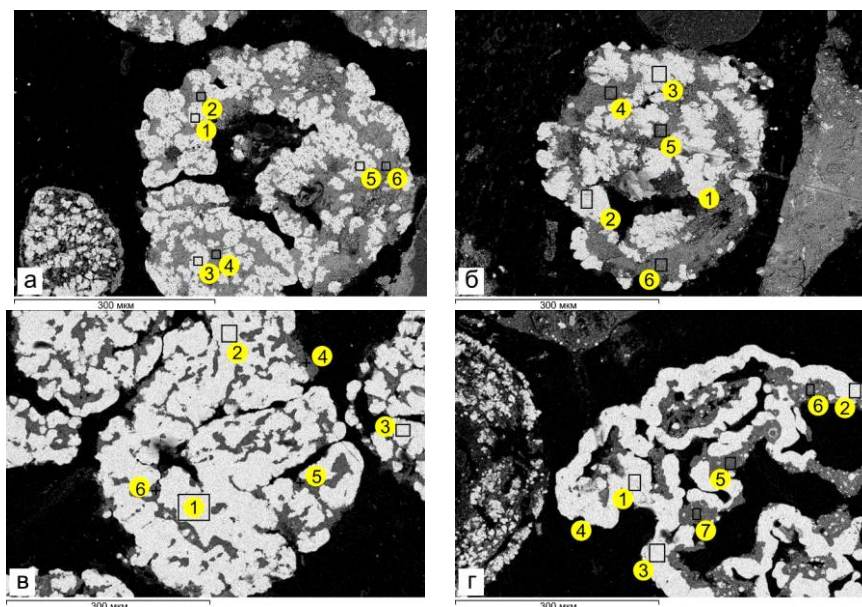


Рисунок 9 – Распределение металлических и неметаллических фаз в образцах руд Лисаковского (а, в) и Аятского (б, г) месторождений после восстановительного обжига при температуре 1000 °С и выдержке 5 часов монооксидом углерода (а, б) и твердым углеродом (в, г).

Точки/участки анализа	Содержание элементов, % ат.							
	O	Mg	Al	Si	P	Ca	Mn	Fe
1а, 3а, 5а	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	99,9
2а, 4а, 6а	63,0	0,4	10,0	5,3	1,6	0,1	0,3	19,3
1б, 2б, 3б	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	99,9
4б, 5б, 6б	61,8	1,1	10,1	6,2	1,2	0,6	0,4	18,6
1в, 2в, 3в	0,0	0,0	0,0	0,0	3,5	0,0	0,0	96,5
4в, 5в, 6в	63,5	2,2	15,3	11,5	0,5	1,6	0,7	4,7
1г, 2г, 3г, 4г	0,0	0,0	0,0	0,0	2,0	0,0	0,0	98,0
5г, 6г, 7г	63,5	1,3	15,3	9,2	0,2	2,8	0,6	7,1

Таким образом, повышенное содержание фосфора в лисаковской руде не повлияло на ранее выявленные закономерности его восстановления, а только подтвердило полученные результаты. Полученные результаты подтверждают возможность селективного восстановления железа оксидом углерода в оолитовых рудах с высоким содержанием фосфора разных месторождений.

Четвертая глава посвящена металлзации брикетов экструзии и окатышей из оолитовой железной руды. Для исследования поведение брикетов экструзии (брэкс) и окатышей при твердофазной металлзации, а также для сравнения с порошкообразной рудной частью оолитовой железной руды по приведенной на рисунке 11 схеме изготовили брэксы и окатыши (рисунок 10).



Рисунок 10 – Схема изготовления окатышей и брикетов экструзии (брэкссов).

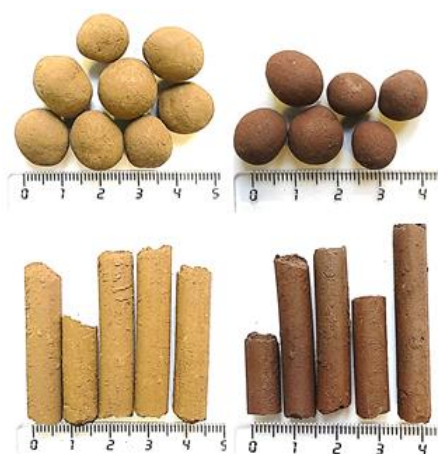


Рисунок 11 – Вид сырых и обожженных окатышей и брэкссов.

Полученные брэксы и окатыши, а также порошки руды обжигали в печи Таммана с использованием корундовых тиглей, в которых размещали образцы как с дополнительной засыпкой измельченным графитом, так и без засыпки, когда восстановление было возможно только монооксидом углерода. Печь нагревали до температуры 950, 1000, 1050°C и выдерживали при этих значениях температуры 3 часа. По окончании выдержки материал охлаждали вместе с печью, после чего полученные образцы извлекали из корундовых тиглей, взвешивали и рассчитывали потерю массы при восстановительном обжиге.

По результатам измерений потери массы образцов можно отметить, что при температуре 1050°C и с дополнительной засыпкой твердым углеродом масса окатыша и брэкса уменьшается на 15-20 % больше по сравнению с образцами без засыпки, когда восстановление происходит монооксидом СО. В то же время при температуре 950°C разница потери массы составила 2,4 %. При обжиге в атмосфере СО окатыш по сравнению с брэксом теряет больше массы, а в контакте с твердым углеродом больше потери массы уже у брэкса. В свою очередь, порошкообразная руда при восстановлении и твердым углеродом и монооксидом СО теряет массу больше по сравнению с окатышами или брэксами.

На рисунке 12 можно видеть, что при температуре 1050°C и выдержке 3 часа в атмосфере СО восстановление произошло не полностью, так как железо и фосфор присутствуют в оксидной фазе (до 20,5 и 1,2 ат. % соответственно), что значительно больше, чем при восстановлении твердым углеродом. При температуре 1050°C и с времени выдержки 3 часа в контакте с твердым углеродом в окатыше и брэксе железо практически полностью восстанавливается до металлического состояния и содержат до 3,1 ат. % фосфора, в то время как в оксидной фазе количество оставшегося железа составляет до 3,1 ат. %.

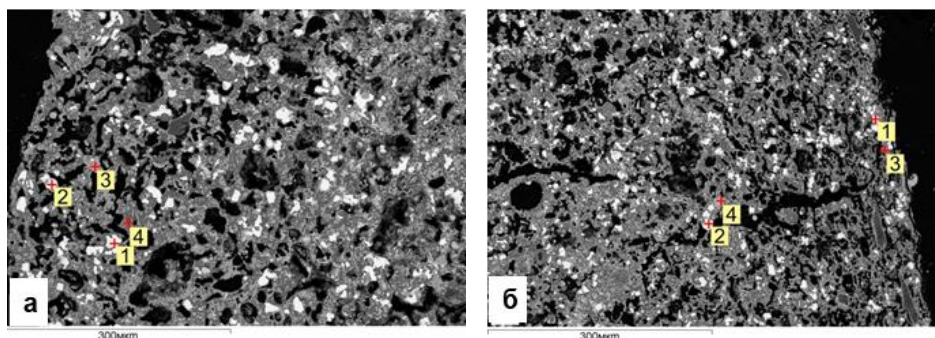


Рисунок 12 – Участки окатыша (а) и брэкса (б) после восстановительного обжига при температуре 1050°C и времени выдержки 3 часа монооксидом углерода CO.

Точки анализа	O	Al	Si	P	S	Mn	Fe
Спектр 1 (см. рисунок 4.6, а)	0,0	0,0	0,0	0,3	0,0	0,0	99,7
Спектр 2 (см. рисунок 4.6, а)	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	99,9
Спектр 3 (см. рисунок 4.6, а)	66,7	0,3	12,5	0,0	0,0	0,0	20,5
Спектр 4 (см. рисунок 4.6, а)	63,3	9,5	21,8	0,1	0,1	0,0	5,2
Спектр 1 (см. рисунок 4.6, б)	0,0	0,0	0,0	0,6	0,0	0,0	99,4
Спектр 2 (см. рисунок 4.6, б)	0,0	0,0	0,0	0,3	0,0	0,0	99,7
Спектр 3 (см. рисунок 4.6, б)	59,6	5,5	16,1	0,3	0,0	0,8	17,7
Спектр 4 (см. рисунок 4.6, б)	62,7	13,2	17,5	1,2	0,3	0,2	4,9

Результаты селективного восстановления железа водородом в брэксах. Альтернативным углероду восстановителем при переработке высокофосфористого железорудного сырья может быть водород, который обладает рядом преимуществ по сравнению с углеродсодержащими восстановителями, особенно важных при селективном восстановлении металлов из комплексных руд.

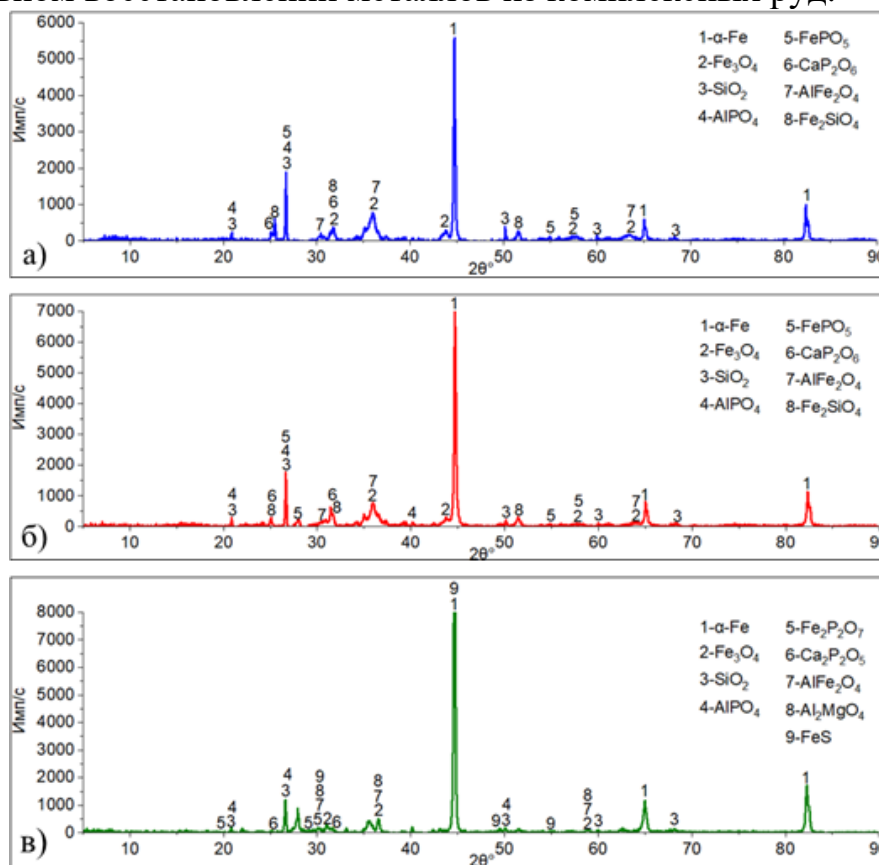


Рисунок 13 – Результаты рентгенофазового анализа образцов после восстановительного обжига водородом в течение 20 минут при температурах: 700 (а), 800 (б), 900 (в)°C.

Эксперименты по селективному восстановлению железа водородом в брэксах провели в реакторе вертикальной печи фирмы «RB Automazione» MM 6000. Процесс восстановления вели в потоке водорода при температуре 700, 800, 900°C в течение 20 минут при расходе водорода 5 л/мин.

По результатам рентгеноструктурного фазового анализа во всех образцах обнаруживаются рефлексы фазы α -Fe, интенсивность которых с повышением температуры до 900°C увеличивается с уменьшением пиков Fe_3O_4 и AlFe_2O_4 . При температуре 900°C наблюдается исчезновение рефлексов фазы фаялита и появление фазы сульфида железа. Фосфор во всех образцах присутствует в виде фосфатов алюминия, железа и кальция (рисунок 13).

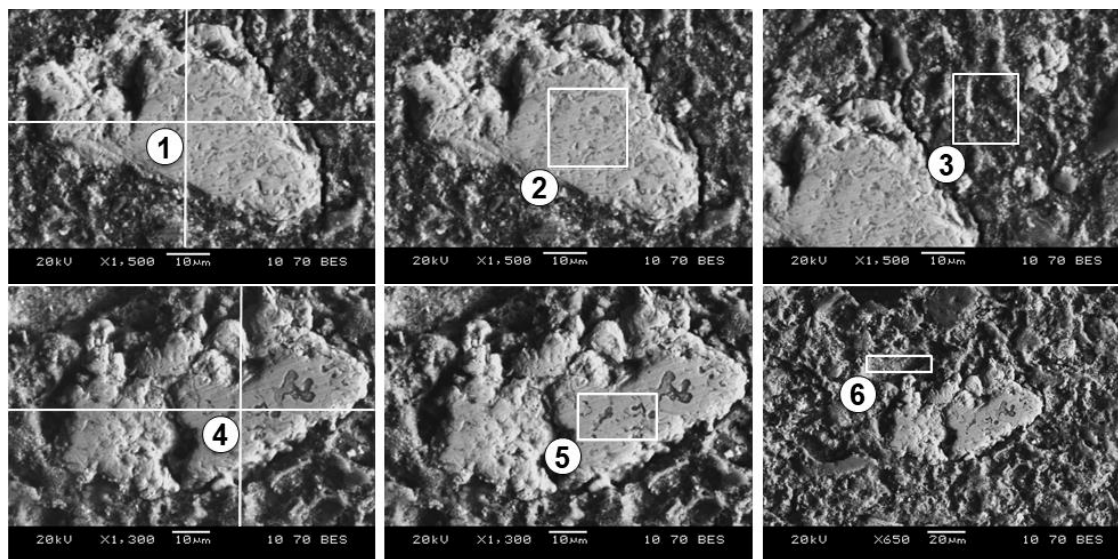


Рисунок 14 – Вид частиц руды после восстановительного обжига водородом (расход 5 л/мин) при температуре 900°C и продолжительности выдержки 20 минут.

Точка/участок анализа	O	Mg	Al	Si	P	S	Ca	Mn	Fe
Точка 1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	100,0
Площадь 2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,6	0,0	0,0	99,4
Площадь 3	26,2	1,5	11,6	20,1	0,4	0,0	4,1	0,8	35,3
Точка 4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	100,0
Площадь 5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,5	0,0	0,0	98,5
Площадь 6	27,1	1,1	10,6	14,8	0,5	1,2	11,9	0,0	32,9

Результаты микрорентгеноспектрального анализа образцов после восстановления водородом при температуре 900°C и времени выдержки 20 минут показали, что в точках анализа металлическая фаза содержит только железо (рисунок 14, точки 1 и 4). При анализе металлической фазы по площади она содержит железо (99,4–98,5 ат. %) и серу (0,6–1,5 ат. %) (рисунок 14, площадь 2 и 5), фосфор остается в оксидной фазе при концентрации 0,4–0,8 ат. % (рисунок 14, площадь 3 и 6). Кроме того, оксидная фаза содержит оксиды магния, алюминия, кремния, кальция, марганца и железа.

Пятая глава посвящена исследованию жидкофазного разделения продуктов твердофазного восстановления и технологической схеме получения мягкого железа и фосфористого шлака.

Для исследования процессов жидкофазного разделения провели эксперименты по плавлению в открытой вертикальной печи Nabertherm при температуре

1600°C. В качестве исходного материала использовали продукты твердофазного восстановления водородом, твердым углеродом и монооксидом углерода СО. Предварительное восстановление монооксидом СО и твердым углеродом проводили при температуре 1000°C, а водородом при температуре 900°C. Каждый тигель с образцами после восстановления помещали в рабочее пространство разогретой до требуемой температуры вертикальной печи. Смесь расплавляли, при этом в тигле образовывался жидкоподвижный расплав. Образующаяся металлическая фаза собиралась в нижней части корундового тигля, выполненного в виде цилиндра.

Расплав перемешивали, выдерживали 5 минут и выливали на металлическую плиту. В результате в образцах, восстановленных твердым углеродом или водородом, получили затвердевший металл в виде лепешки и шлак, которые легко отделялись друг от друга. В расплаве, когда в качестве исходного материала использовали металлизированный монооксидом углерода полупродукт, металл и шлак были связаны, и отделить их друг от друга не удалось.

После неудачной попытки жидкофазного разделения образцов, предварительно восстановленных монооксидом СО, провели эксперимент по разделению полупродукта при температуре 1650°C. В этом случае смесь расплавилась за 1 минуту, после чего тигель из печи сразу извлекали и расплав выливали. В результате затвердевший металл легко отделялся от шлака.

В результате плавления при температуре 1600 °С и пятиминутной изотермической выдержки образцов, полученных восстановлением твердым углеродом, продукт разделяется на металл и шлак. Как и предполагалось, полученный металл содержит железо, фосфор и серу, так как фосфор твердым углеродом при твердофазной металлизации восстанавливался (таблица 1).

Таблица 1 – Содержание элементов после разделительной плавки в образцах, восстановленных твердым углеродом

Площадь анализа	Содержание элементов, % (масс.)								
	O	Mg	Al	Si	P	S	Ca	Mn	Fe
Металл (а)	0,0	0,0	0,0	0,0	0,7	1,8	0,0	0,0	97,5
Шлак (б)	17,0	1,4	11,9	21,5	0,5	0,7	5,7	1,5	39,9

При увеличении температуры до 1650°C удается отделить металл от шлака в продуктах твердофазного восстановления монооксидом углерода СО (рисунок 15). Согласно результатам анализа шлак состоит из оксидов кремния, алюминия, марганца, и кальция. Однако металл содержит не только железо, но также фосфор и серу, несмотря на отсутствие фосфора в металлической части продукта после твердофазной металлизации.

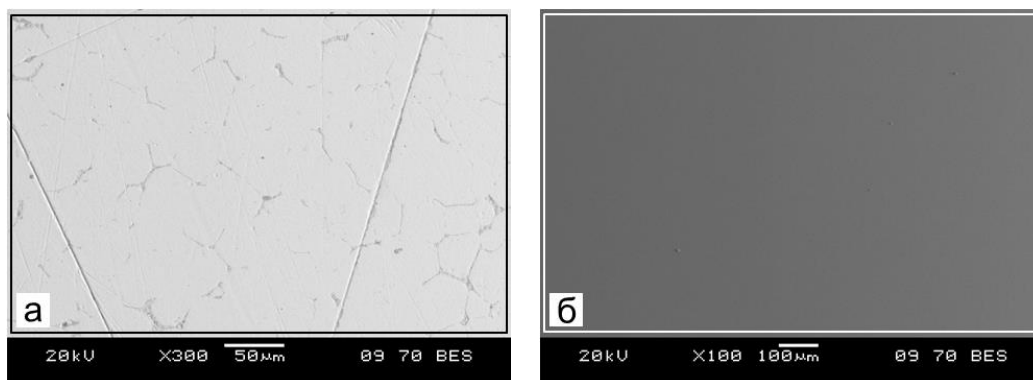


Рисунок 15 – Металл (а) и шлак (б) после плавления металлизированного монооксидом продукта.

Площадь анализа	Содержание элементов, % (масс.)								
	O	Mg	Al	Si	P	S	Ca	Mn	Fe
Металл (а)	0,0	0,0	0,0	0,0	0,5	1,2	0,0	0,0	98,3
Шлак (б)	16,2	1,6	12,2	23,5	0,5	0,4	4,7	1,3	39,6

Можно было бы предположить, что при восстановлении монооксидом СО в результате реакции Будуара ($2\text{CO} = \text{CO}_2 + \text{C}$) в продуктах восстановления железа появляется некоторое количество углерода, что приводит к восстановлению фосфора при последующем плавлении. Однако и при использовании в качестве восстановителя водорода металлическое железо после разделения плавлением также содержит большое количество (1,1 ат. %) фосфора (таблица 2).

Таблица 2 – Содержание элементов в образцах после разделительной плавки

Площадь анализа	Содержание элементов, % (масс.)									
	O	Al	Si	Ca	Ti	P	S	V	Mn	Fe
Металл (а)	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,1	1,3	0,0	0,0	97,6
Шлак (б)	52,1	8,6	16,2	5,3	0,3	0,0	0,0	0,2	1,2	16,1

Появление фосфора в металле после разделения продуктов твёрдофазной металлизации плавлением может происходить только за счет перераспределения фосфора между шлаком и металлическим железом под влиянием более высокой температуры. Но поскольку фосфор присутствует в шлаке в окисленном состоянии в виде катиона 2P^{5+} , то для восстановления и перехода в металл каждый катион фосфора должен получить утраченные им при окислении 5 электронов, то есть должна пройти реакция $(2\text{P}^{5+}) + 10\text{e} = 2[\text{P}^0]$. Вследствие отсутствия восстановителей, легко отдающих свои валентные электроны восстанавливаемым катионам, катион фосфора может отобрать необходимые ему для восстановления электроны только у ранее восстановленного железа. Следовательно, при восстановлении фосфора должна пройти реакция окисления железа $[\text{Fe}^0] = (\text{Fe}^{2+}) + 2\text{e}$. Таким образом, суммарная реакция имеет вид $2(\text{P}^{5+}) + 5[\text{Fe}^0] = 2[\text{P}^0] + 5(\text{Fe}^{2+})$, то есть в результате повышения температуры до уровня, необходимого для расплавления продуктов твёрдофазной металлизации, железо восстанавливает фосфор.

В принципе, восстановление фосфора из шлака при повышении температуры (рефосфорация) – хорошо известное явление в сталеплавильном производстве.

Таким образом, железную руду с высоким содержанием фосфора методом предварительного твердофазного восстановления с последующим плавлением пе-

рерабатывать не удастся, поскольку предотвратить переход фосфора в металлическое железо при разделении плавлением невозможно. Было высказано предположение, что избежать перехода фосфора в фазу металлического железа при плавлении можно, если связать фосфор в более прочные соединения, например в фосфаты кальция, до или в процессе металлизации руды.

Для исследования возможности предотвращения перехода фосфора в металл при плавлении провели эксперименты с добавлением в исходную руду извести. Исходную оолитовую железную руду сначала измельчали до порошка размером менее 0,4 мм. Измельченную руду перемешали с известью в соотношении получения отношения CaO/SiO_2 (основности), равной 2. Полученную шихту обжигали в атмосфере воздуха при температуре 1200°C и выдерживали в течение 1 часа. В результате после прокаливания в атмосфере воздуха вместо Fe_2PO_5 произошло образования новых более устойчивых фосфатов $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$, $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, (рисунок 16).

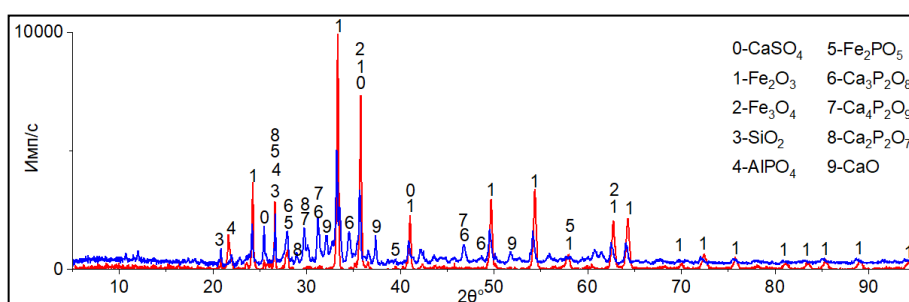


Рисунок 16 – Дифрактограмма руды после обжига в смеси с известью в атмосфере воздуха.

Для селективного выделения железа далее были проведены эксперименты по его восстановлению и плавлению продукта металлизации. В результате восстановления монооксидом углерода фосфор в офлюсованной и обожженной руде содержится всё еще в виде фосфата алюминия и кальция, а железо в свою очередь в основном восстанавливается до металла, в то время как в руде без добавления извести железо частично восстанавливается до металла, но присутствует также в виде магнетита и фаялита, а фосфор всё еще содержится в виде фосфата железа (рисунок 17).

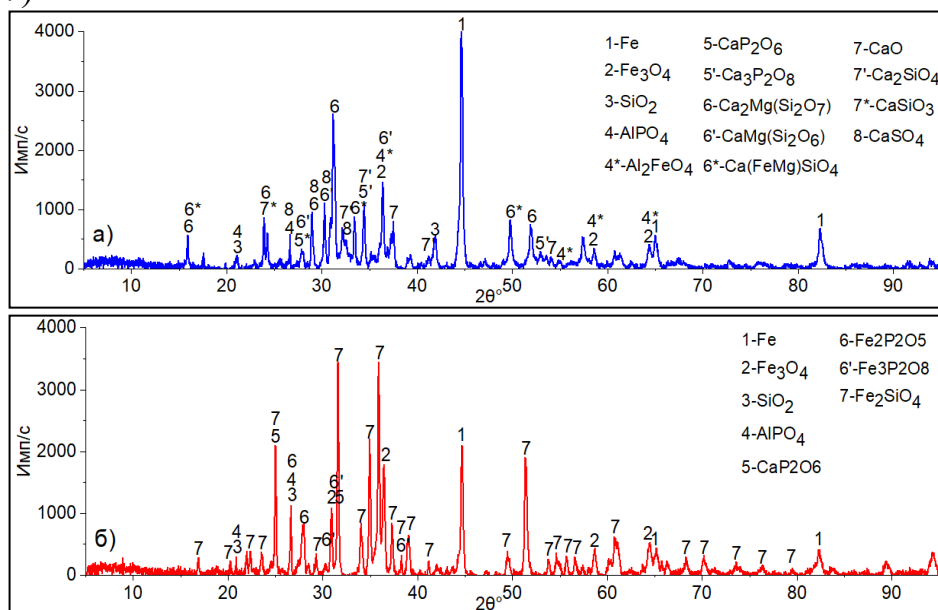


Рисунок 17 – Состав металлизированной СО руды с известью (—) и без извести (—).

На рисунке 18 представлен вид металла и шлака после разделительной плавки восстановленных монооксидом СО образцов обожженной руды с добавлением извести. Металл содержит 99,1% железа и 0,9% серы, фосфор после плавления остается в шлаке.

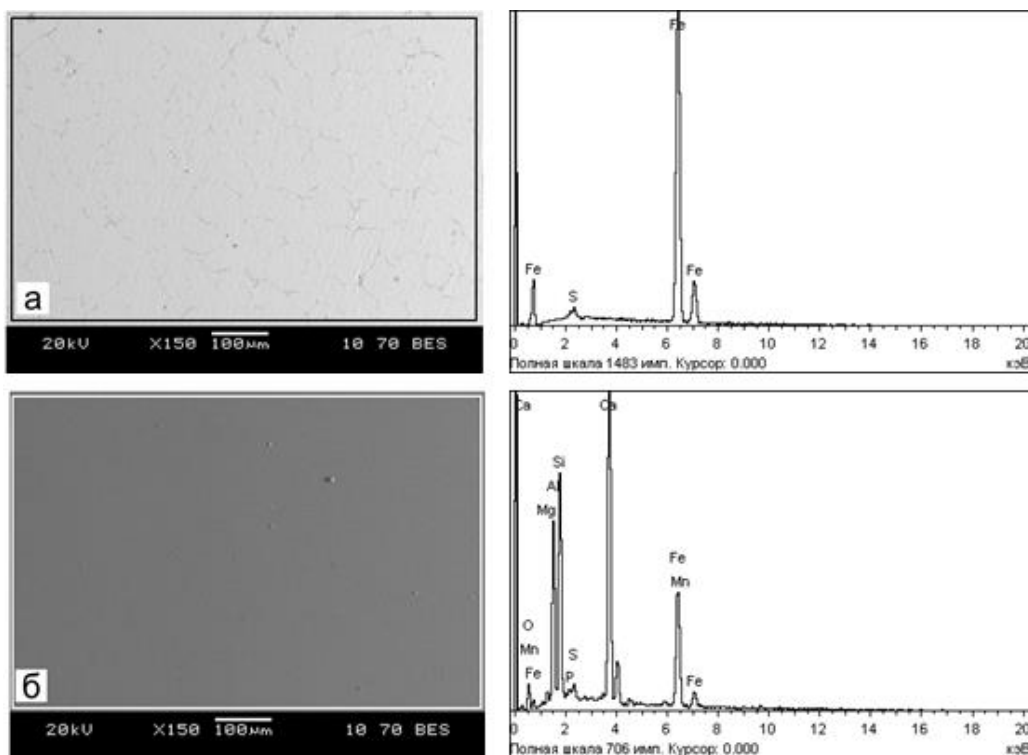


Рисунок 18 – Площадь анализа и состав металла (а) и шлака (в) после плавления офлюсованного и металлизированного монооксидом углерода продукта.

Площадь анализа	O	Mg	Al	Si	P	S	Ca	Mn	Fe
Металл (а)	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,9	0,0	0,0	99,1
Шлак (б)	16,7	0,9	11,6	15,2	0,3	0,7	26,4	1,0	27,2

Для подтверждения результатов офлюсованную руду обжигали в потоке водорода, после чего проводили жидкофазное разделение в циркониевом тигле при температуре 1550°C в открытой вертикальной печи сопротивления. Химический состав металла и шлака – продуктов жидкофазного разделения офлюсованной руды, восстановленной водородом при температуре 900°C и изотермической выдержке 60 минут, приведен в таблице 3.

Таблица 3 – Состав металла и шлака (масс. %) после разделительной плавки офлюсованного металлизированного водородом продукта

Площадь анализа	Содержание элементов, % масс.								
	O	Mg	Al	Si	P	S	Ca	Mn	Fe
Металл	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,3	0,0	0,0	99,7
Шлак	36,8	0,6	5,7	10,9	1,0	1,1	26,4	0,7	16,8

По результатам спектрального анализа металл содержит 99,7 % железа, 0,3 % серы, а фосфор также остается в шлаке вместе с оксидами магния, алюминия, кремния, кальция, железа (таблица 3).

Таким образом, для предотвращения перехода фосфора в металл при жидкофазном разделении металлизированной монооксидом СО или водородом руды целесообразно производить окислительный обжиг исходной руды с добавлением оксида кальция.

Как следует из результатов экспериментов, изложенных в главах 3 и 4, железо в оолитовой руде восстанавливается уже при температуре 850°C и твердым углеродом и монооксидом СО. При восстановлении твердым углеродом при этой температуре фосфор переходит в металл и его содержание в металле достигает 1,5 ат. %. В атмосфере СО даже при 1000°C в металле удается получить минимальное (порядка 0,1 ат. %) содержание фосфора. При восстановлении в потоке водорода в металлических частицах металлизированной руды содержится железо и сера, а фосфор остается в оксидной фазе. Таким образом, полученные результаты подтверждают принципиальную возможность селективного восстановления железа монооксидом углерода или водородом в оолитовых рудах с высоким содержанием фосфора, что соответствует физической концепции теории восстановления, разрабатываемой в Южно-Уральском государственном университете.

Однако при плавлении металлизированных материалов фосфор переходит в металл, несмотря на то, что в металле металлизированных образцов нет остаточных количеств восстановителей. Переход фосфора в металл происходит за счет экстракции фосфора металлическим железом в результате его восстановления железом.

Селективное извлечение железа из высокофосфористых руд успешно реализуется с добавлением на стадии окислительного обжига исходной руды оксида кальция. В результате прокаливания образуются прочные фосфаты кальция, что позволяет производить восстановление на уже хорошо зарекомендовавших себя установках обжига материалов с использованием в качестве восстановителя монооксида углерода или водорода.

Последующую плавку металлизированного продукта можно реализовать в электропечи постоянного тока, в которой происходит образование расплавов железа и шлака. Высокопрочные фосфорные соединения остаются при этом в шлаке. Проведение экспериментов по реализации этой схемы показало, что в результате металлизации шихты и плавки металлизированного продукта в окислительной атмосфере может быть получено мягкое железо без фосфора с содержанием 99,1-99,7 % Fe и 0,3-0,9 % S.



Рисунок 19 – Схема совмещения процессов восстановления в шахтной печи и разделения продуктов металлизации в электропечи постоянного тока.

Предлагаемая схема переработки фосфористого железорудного сырья (рисунок 19) позволяет получить мягкое железо из окомкованного офлюсованного фосфорсодержащего сырья, минуя доменный передел. При этом исключается необходимость использования кокса и дефосфорации стали.

За счёт сохранения фосфора в шлаке может быть реализовано не только получение мягкого железа, но и комплексная переработка фосфорного сырья с использованием фосфатшлака в качестве удобрения.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ ПО ДИССЕРТАЦИИ

1. По результатам термодинамических расчетов получены данные о влиянии температуры и количества присутствующего в системе твердого углерода на степень восстановления железа и фосфора в оолитовой руде. Показано, что температура восстановления и степень восстановления фосфора меняются в зависимости от соотношения CO и CO_2 в газовой фазе. При температуре меньше 892°C фосфор не восстанавливается, а все железо находится в металлической фазе. С увеличением количества углерода в системе в металлической фазе появляется фосфор в виде соединения Fe_3P . Таким образом, при определенном количестве углерода в системе и, соответственно, при определенном соотношении CO и CO_2 в составе газовой фазы возможно селективное восстановление железа без восстановления фосфора даже при температуре 1100°C .

2. В результате экспериментов по твердофазному восстановлению установлено, что при восстановлении железа монооксидом углерода или водородом и относительно низкой температуре ($900\dots 1000^\circ\text{C}$) в металлическую фазу переходит минимальное количество фосфора. При восстановлении твердым углеродом уже при 850°C фосфор переходит в металл. В связи с этим использование при твердофазном восстановлении в качестве восстановителя монооксида углерода или водорода является более эффективным в сравнении с твердым углеродом.

3. В лабораторных условиях получены окатыши и брикеты экструзии (брэкссы) из оолитовой железной руды Аятского месторождения без добавки связующих веществ. После восстановительного обжига с твердым углеродом или с монооксидом углерода при температуре $950\dots 1050^\circ\text{C}$ и выдержке 3 часа, а в атмосфере водорода при температуре $700\dots 900^\circ\text{C}$ и выдержке 20 минут в окатышах и брэксах обнаруживаются выделения металлического железа. Восстановление монооксидом углерода или водородом приводит к переходу в металлическую фазу только железа, фосфор остается в оксидной фазе. Смесь металлических и оксидных фаз в металлизированных окатышах и брэксах можно разделить плавлением.

4. Эксперименты по плавлению, проведенные с целью разделить продукты после твердофазной металлизации оолитовых руд монооксидом углерода и водородом, показали, что в процессе жидкофазного разделения продуктов металлизации фосфор переходит в металл, несмотря на его отсутствие в металлизированном продукте. Разделить металл и шлак с предотвращением перехода фосфора в железо удастся путём добавления извести в исходную руду при окислительном обжиге, в результате чего в руде происходит разрушение соединения Fe_2PO_5 с образованием соединений $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$ и $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Таким образом, показана возможность жидкофазного разделения продукта металлизации офлюсованной оолитовой руды

с получением малофосфористого металла и шлака с высоким содержанием фосфора.

5. Предложена технологическая схема и набор технологического оборудования для переработки высокофосфористой железной руды с получением металла и фосфористого шлака. Использование газообразных восстановителей – монооксида углерода и водорода при металлизации позволяет после пирометаллургического разделения продуктов восстановления получить два востребованных продукта – мягкое железо и фосфористый шлак.

Рекомендации для дальнейшего развития работы

Полученные в работе результаты показывают, что железо из высокофосфористой оолитовой руды селективно восстанавливается монооксидом углерода и водородом до металлического состояния, однако при жидкофазном разделении фосфор переходит в металл. Переход фосфора в металл можно предотвратить добавлением к руде оксида кальция. Таким образом, для получения мягкого железа и фосфористого шлака целесообразно производить предварительную металлизацию офлюсованной руды с использованием относительно слабого газообразного восстановителя, в том числе природного газа, обогащённого водородом или даже чистого водорода, а также подбирая оптимальное сочетание температуры и продолжительности обжига. Использование в качестве восстановителя газов является актуальной задачей и в связи с мировым трендом на отказ от углеродных технологий.

Список работ, опубликованных по теме диссертации.

Статьи, опубликованные в ведущих рецензируемых научных журналах и изданиях, рекомендованных ВАК РФ и международных базах данных:

1. Сулеймен Б., Салихов С. П., Рошин В. Е. Особенности морфологии железной руды Аятского месторождения // Черная металлургия. Бюллетень научно-технической и экономической информации. – 2022. – Т. 78. – №. 1. – С. 7-14. (ВАК)

2. Сулеймен Б., Салихов С. П., Рошин В. Е. Изучение железных руд Аятского месторождения оолитового типа // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2022. – № 10-1. – С. 50–58. (ВАК)

3. Салихов С. П., Сулеймен Б., Рошин В. Е. Селективное восстановление железа и фосфора из оолитовой руды // Известия высших учебных заведений. Черная Металлургия. – 2020. – Т. 63. – №. 7. – С. 560-567. (ВАК, Scopus)

4. Сулеймен Б. Селективное восстановление железа в высокофосфористых оолитовых рудах с получением малофосфористого металла // Черная металлургия. Бюллетень научно-технической и экономической информации. 2023. – Т. 79. – №. 12. – С. 1031-1038. (ВАК)

5. Suleimen B., Salikhov S. P. Metallization of Oolitic Iron Ore after Oxidation Firing // Solid State Phenomena. – Trans Tech Publications Ltd, 2021. – Vol. 316. – С. 390-395. (Scopus)

6. Suleimen B., Salikhov S. P. Behavior of extrusion briquettes (Brex) and pellets from oolite iron ore in solid-phase metallization // AIP Conference Proceedings. – AIP Publishing LLC, 2022. – Т. 2456. – №. 1. – С. 020054. (Scopus)

7. Salikhov S. P., Suleimen B., Roshchin V. E. Selective reduction of iron and phosphorus from oolitic ore // *Steel in Translation*. – 2020. – Т. 50. – №. 7. – С. 460-466. (Scopus)

8. Сулеймен Б., Салихов С. П., Шарипов Ф. Ш., Рошин В. Е. Селективное твердофазное восстановление железа в фосфористых оолитовых рудах // *Известия вузов. Черная металлургия*. – 2023. – 66(4). – С. 479–484. (ВАК, Scopus)

Другие публикации:

9. Сулеймен Б. Т., Салихов С. П. Металлизация оолитовой железной руды после окислительного обжига // *Промышленное производство и металлургия*. — 2020. – С. 279-285.

10. Султанов А. М. Твёрдофазное восстановление железа из оолитового бурого железняка с высоким содержанием фосфора / А. М. Султанов, Б.Т. Сулеймен, С.П. Салихов, В.Е. Рошин // *Современные материалы и передовые производственные технологии (СМПТТ-2019)*.– СПб.: ФГАОУ ВО СПбПУ. – 2019. – С. 39-40.

11. Салихов С. П. Термодинамическая оценка влияния температуры и количества углерода на восстановление фосфора оолитовой руды / С.П. Салихов, Б. Сулеймен, А.М. Султанов // *Современные проблемы электрометаллургии стали: материалы XVIII Междунар. конф.* – Челябинск: Издат. центр ЮУрГУ, 2019. – Ч. 2. – С. 27–37.

12. Сулеймен Б. Пирометаллургическая переработка высокофосфористых оолитовых железных руд // *Актуальные проблемы недропользования*. – 2021. – С. 213-214.

13. Сулеймен Б., Салихов С. П., Рошин В. Е. Возможность селективного восстановления железа в высокофосфористых оолитовых рудах // *Международный форум «Диалог металлургов: прогноз развития отрасли до 2030 года. Ценовые и технологические решения»*. – М.: НИТУ «МИСиС». – 2022. – С. 69-70.

14. Suleimen B., Roshchin V. E. Pyrometallurgical processing of high-phosphoric olite iron ores // *Topical Issues of Rational Use of Natural Resources*. – 2021.– Pp. 154-155.

15. Сулеймен Б., Салихов С. П. Рошин В. Е. Внедоменная пирометаллургическая переработка фосфористых оолитовых руд // *Фундаментальные исследования и прикладные разработки процессов переработки и утилизации техногенных образований*. – Екатеринбург: – 2023. – С. 298-299.

16. Сулеймен Б. Селективное восстановление железа водородом в высокофосфористых оолитовых рудах с получением мягкого железа и фосфористого шлака / Б. Сулеймен, С. П. Салихов, В. Е. Рошин // *Современные проблемы электрометаллургии стали: материалы XIX Всероссийской конф. с межд. участием*. – Челябинск: Издат. центр ЮУрГУ, 2024. – С. 73-81.

Сулеймен Бакыт

СЕЛЕКТИВНОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА
В ВЫСОКОФОСФОРИСТЫХ ООЛИТОВЫХ РУДАХ
С ПОЛУЧЕНИЕМ МЯГКОГО ЖЕЛЕЗА И ФОСФОРИСТОГО ШЛАКА

Специальность 2.6.2. Metallургия черных, цветных и редких металлов

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Издательский центр Южно-Уральского государственного университета

Подписано в печать 25.12.2024. Формат 60×84 1/16. Печать цифровая.
Усл. печ. л. 1,16. Уч.-изд. 1. Тираж 100 экз. Заказ 384/501.

Отпечатано в типографии Издательского центра ЮУрГУ.
454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76.