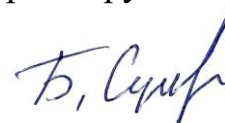


Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования «Южно-Уральский государственный университет  
(национальный исследовательский университет)»

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

Диссертация на соискание учёной степени  
кандидата технических наук

Научный руководитель:  
доктор технических наук, профессор  
Рощин Василий Ефимович

Челябинск  
2024

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1. СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА И ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЯ .....	11
1.1. Оолитовые железные руды и их месторождения .....	11
1.1.1. Характеристика оолитовых железных руд .....	11
1.1.2. Месторождения оолитовых железных руд в мире .....	12
1.2. Месторождения оолитовых железных руд в России.....	14
1.2.1. Бакcharское меторождение.....	14
1.2.2. Керченский железорудный бассейн.....	16
1.3. Аятское месторождение оолитовых железных руд.....	18
1.4. Способы удаления фосфора из оолитовых железных руд.....	26
1.4.1. Обогащение.....	26
1.4.2. Гидрометаллургические и химические способы удаления фосфора.....	27
1.4.3. Пирометаллургические и пиро-гидрометаллургические способы дефосфорации.....	30
1.5. Заключение по главе 1 .....	33
ГЛАВА 2. КОМПЛЕКСНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА И СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ ЖЕЛЕЗНОЙ РУДЫ АЯТСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ.....	36
2.1. Объекты и методы исследования .....	36
2.2. Результаты исследования процесса разложения оолитовой руды в окислительной атмосфере .....	37
2.3. Результаты исследования рентгенофазового анализа образцов исходной и обоженной руды .....	39
2.4. Оценка структурных компонентов исходной и обожженной руды.....	40
2.5. Обсуждение результатов исследования.....	42
2.6. Заключение по главе 2 .....	43
ГЛАВА 3. ТВЕРДОФАЗНОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА И ФОСФОРА ООЛИТОВОЙ ЖЕЛЕЗНОЙ РУДЫ .....	44
3.1. Термодинамический анализ процесса твердофазного восстановления	

железа и фосфора оолитовой железной руды .....	44
3.2. Экспериментальное исследование процесса твердофазной металлизации оолитовой железной руды .....	51
3.2.1. Методика исследования.....	51
3.2.2. Результаты экспериментов по восстановлению железа и фосфора.....	54
3.3. Заключение по главе 3 .....	60
ГЛАВА 4. МЕТАЛЛИЗАЦИЯ БРИКЕТОВ ЭКСТРУЗИИ (БРЭКСОВ) И ОКАТЫШЕЙ ИЗ ООЛИТОВОЙ ЖЕЛЕЗНОЙ РУДЫ.....	62
4.1. Изготовление окатышей и брэксов в лабораторных условиях.....	62
4.2. Металлизация окатышей и брэксов твердым углеродом и монооксидом углерода.....	65
4.2.1. Методика экспериментов по металлизации окатышей и брэксов .....	65
4.2.2. Результаты экспериментов по металлизации окатышей и брэксов .....	66
4.3. Селективное восстановление железа водородом в брэксах .....	70
4.3.1. Методика экспериментов по восстановлению брикетов экструзии водородом .....	70
4.3.2. Результаты восстановления брикетов экструзии водородом .....	71
4.5. Заключение по главе 4 .....	75
ГЛАВА 5. ЖИДКОФАЗНОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ ПРОДУКТОВ ТВЕРДОФАЗНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ООЛИТОВЫХ РУД .....	76
5.1. Экспериментальное исследование жидкофазного разделения продуктов твердофазного восстановления .....	76
5.1.1. Методика проведения экспериментов по жидкофазному разделению продуктов твердофазного восстановления .....	76
5.1.2. Результаты исследований по жидкофазному разделению продуктов твердофазного восстановления.....	77
5.1.3. Обсуждение результатов по жидкофазному разделению продуктов твердофазного восстановления.....	80
5.2. Добавление СаО в исходную руду .....	84
5.2.1. Методика исследования с добавлением СаО в исходную руду .....	84

5.2.2. Результаты исследования с добавлением СаО в исходную руду.....	85
5.3. Технологические рекомендации по получению мягкого железа и фосфористого шлака .....	92
5.4. Заключение по главе 5 .....	93
ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ ПО ДИССЕРТАЦИИ .....	95
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	97

## ВВЕДЕНИЕ

**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 Бакcharское месторождение (28,7 млрд. т.). Но в настоящее время эти руды не эксплуатируются, так как для всех 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 требуют новые теоретические и технологические разработки. Также в последнее время актуальной задачей является использование, в качестве восстановителя водородосодержащих газов в связи с мировым трендом на отказ от углеродных технологий.

### **Научная новизна:**

1. Исследован состав и определены физико-химические характеристики железной руды Аятского месторождения. Установлено, что 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 зависимости степени восстановления железа и фосфора из оксидов комплексной руды от количества углерода и состава газовой фазы.

3. Экспериментально подтверждена принципиальная возможность селективного восстановления железа в восстановительной атмосфере монооксидом углерода CO при температуре порядка 1000°C или водородом и при сохранении фосфора в оксидной фазе. Использование в качестве восстановителя твердого углерода при таких же условиях приводит к переходу фосфора в металлическую часть.

4. Выявлены условия жидкофазного разделения офлюсованных высокофосфористых железных руд после твердофазного восстановления 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, включающий шахтную печь для селективного восстановления

офлюсованного окомкованного 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. Получено положительное решение по заявке на патент 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 железа 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 обжига с добавлением и без добавления извести.

4. Предложения и рекомендации для реализации процесса металлизации окискованного железорудного сырья с получением конструкционного металла 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 атмосфере CO, проводили в герметизированной печи сопротивления с графитовым нагревателем (печь Таммана). Температуру внутри печи измеряли с помощью вольфрам-рениевой термопарой 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 открытой 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 ре-

шения» (Москва, 2022 г.); Во 2-й 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 статьи в других журналах и сборниках научных трудов. Получен патент на изобретение (RU № 2826667 С1, от 07.03.2024).

**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.

## ГЛАВА 1. СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА И ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЯ

### 1.1. Оолитовые железные руды и их месторождения

#### 1.1.1. Характеристика оолитовых железных руд

Оолиты – это осадочные горные породы, образованные ооидами, представляющими собой сферические зерна, состоящие из концентрических слоев. Название происходит от древнегреческого слова «яйцо». Оолиты состоят из ооидов диаметром от 0,25 до 2 мм; породы, сложенные ооидами размером более 2 мм, называются писолитами. Вместе эти обломки называются пеллоидами. Они содержат ядро (обычно гематитовое) и множественную кору (обычно гетитовую) [1].

Одним из наиболее важных типов оолитовых руд являются оолитовые железные (гематитовые) руды, которые обладают характерными минералогическими и химическими особенностями, что отличает их от других осадочных железных руд. Оолитовый гематит, как следует из его названия, характеризуется оолитовой структурой, что приводит к тонкой вкрапленности зерен. В процессе оруденения гематит-лимонитовые, кварцевые и глинистые жильные минералы, как правило, заворачиваются в неправильные раковинно-образные слои от центра оолита, образуя многослойную структуру [2, 3], в которой нет четкой границы железистых минералов и жильных пород, но имеет место переходное распространение. Помимо тонкой вкрапленности зерен железного минерала и пустой породы в таких железных рудах, диаметр минеральных частиц составляет примерно до 20 мкм, что выходит за рамки возможностей современного обоганительного оборудования и приводит к затруднению выделения оолитового гематита [3-5].

Оолитовые железные руды обычно содержат повышенное количество фосфора, который в одних случаях образует разнообразные железо-фосфатные минералы, а в других – адсорбирован в виде иона  $PO_4$  оксидами железа и железистыми силикатами. Эти фосфорсодержащие слабомагнитные

железные руды можно разделить на гидротермальные железные руды и осадочные железные руды. Фосфор в первом типе в основном существует в форме апатита, тогда как во втором типе в основном существует в форме оолитового коллофанита, и можно обнаружить тесную связь между этими минералами и минералами железа [6-8].

Кроме того, эти минералы часто прикрепляются к краю минеральных частиц оксида железа или встраиваются в кварцевые или карбонатные минералы с небольшим количеством минералов железа в решетке минералов железа [9-11]. Кристаллы апатита, преимущественно столбчатой, игольчатой, агрегированной формы или в виде дисперсных частиц, вкраплены в минералы железа и жильные минералы и характеризуются тонкой зернистостью. Некоторые из них представляют собой сложные железные руды с зернистостью менее 2 мкм, что затрудняет их разделение [12-15].

### **1.1.2. Месторождения оолитовых железных руд в мире**

Месторождения оолитовых железных руд с высоким содержанием фосфора широко распространены во всем мире и имеют колоссальные запасы [16-18]. МакГрегор и др. в своей работе отметили около 400 проявлений фанерозойских месторождений оолитового железного камня [19].

В Европе известно 156 месторождений высокофосфористых оолитовых руд и большинство из них находится на территории Франции, Великобритании и Германии. Общий объем запасов по Европе составляет около 12 млрд. т. Многие из этих месторождений разрабатывались, например, рудник Лейтон Базард в Англии, который больше не работает [27]. Одним из крупнейших месторождений оолитовых руд Западной Европы считается Лотарингский бассейн со средним содержанием 31 % Fe, 21 % SiO<sub>2</sub> и 4 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, который находится на территории восточной Франции, Бельгии и Люксембурга [24]. В Германии есть несколько более крупных месторождений оолитовых руд, некоторые из которых ранее разрабатывались, такие как Зальцгиттер и Гифхорн, но вследствие увеличения производственных затрат приостановили

работу. Также известны на северо-западе Германии месторождение Стафхорст, запасы которого оцениваются в 450 млн. т с содержанием 38 % Fe, 9 % SiO<sub>2</sub>, 0,9 % P, и Фридебург с запасами в 138 млн. т при содержании 40 % Fe, 7 % SiO<sub>2</sub>, 6 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 1,15 % P [28-29]. Перспективное месторождение оолитовых руд Монкорву обнаружено в Португалии, оно имеет максимальную мощность 8 м с запасом 600 млн. т при среднем содержании 36 % Fe, 2 % SiO<sub>2</sub>, 2 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 0,46 % P [28-29].

В Китае в последнее время возрастает интерес к переработке оолитовых руд месторождения Экси (запасы более 2,2 млрд. т.), которое расположено в западной части провинции Хубэй и открыто в 1959 году. Запасы месторождения оцениваются более 2,2 млрд. т с содержанием около 60 мас. % гематита и 4,8 мас. % апатита, который связан с гематитом в виде оолитовых прослоев [20]. В Южной Азии находится месторождение Дилбанд, расположенное в округе Калат Белуджистан, Пакистан и открыт в 1997 году, имеет предполагаемые запасы до 200 млн. т. Минералогические исследования показали, что железная руда данного месторождения в основном состоит из 46,27 % гематита, 17,41 % кварца, 14,47 % кальцита, 9,24 % хлорохлора, 10,5 % каолинита и 1,75 % фторапатита [21].

Одним из крупных месторождений железной руды в Саудовской Аравии является оолитовая железная руда Вади-Фатима, расположенная в западной части Королевства, между Меккой и Джиддой, который содержит до 51 % Fe, 27 % SiO<sub>2</sub>, 12 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,76 % P и 0,61 % S [23].

На Африканском континенте тоже присутствует огромное количество месторождений оолитовых руд. Одним из самых крупных в мире и наиболее перспективным месторождением является Гара-Джебилет, расположенное в провинции Тиндуф в юго-западной части алжирской пустыни с предполагаемым запасом более 1,5 млрд. т, содержащим 55 % Fe, 5 % SiO<sub>2</sub>, 4 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 0,78 % P. Также примерно в 250 км к востоку от Гара Джебилет находится месторождение Мечери Абдельазиз с запасом более 500 млн. т, состоящим из 50 % Fe, 12 % SiO<sub>2</sub>, 5 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 1 % P [22]. Еще одним перспективным

месторождением является железорудное месторождение Вади-эш-Шати, находящееся в центральной Ливии с запасами более 3 млрд. т с содержанием Fe 47 %, а также высоким содержанием 36 %  $\text{SiO}_2$ , 4 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и 0,46 % P [28-29]. Также в Египте находится оолитовые железные руды Асуанского региона с запасом около 1 млрд. т с содержанием 74,96 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 7,48 %  $\text{SiO}_2$ , 4,47 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 3,24 %  $\text{P}_2\text{O}_5$  [30].

В Северной и Южной Америке имеются небольшое количество месторождений оолитовых руд. Крупнейший месторождение Северной Америки Клир-Хиллс расположен в Альберте (Канада), запасы которого оцениваются в 1,1 млрд. т со средним содержанием 33 % Fe, 25 %  $\text{SiO}_2$ , 5 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и 0,44 % P [25]. Одно из известных месторождений Южной Америки расположено в Сьерра де Сапла (Северная Аргентина) и имеет запасы более 800 млн. т с содержанием 42 % Fe, 6 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и 0,51 % P [26].

## **1.2. Месторождения оолитовых железных руд в России**

### **1.2.1. Бакcharское меторождение**

Бакcharское месторождение железа было открыто в 1957 г. поисковой партией Западно-Сибирского управления [31] и уже более 65 лет является предметом научных исследований и геологических споров. Среди них особое внимание заслуживают работы А.А. Бабина, И.В. Николаевой, Н.Х. Белоус, А.Н. Кондакова, М.П. Нагорского, Ю.П. Казанского [31, 32]. В глобальной повестке Бакcharское месторождение – это эталонный объект одного из самых распространённых типов железных руд – осадочных морских месторождений.

Ресурсы железа на Бакcharском месторождении оцениваются в 28 млрд т [31, 33]. Хотя это только часть гигантского Западно-Сибирского железорудного бассейна, ресурсы которого по оценке ведущих экспертов составляют около 400 млрд т [31]. Освоение Бакcharского железорудного месторождения Томской области позволит надолго обеспечить потребности

металлургических заводов Южного Урала и Западной Сибири [33].

По результатам изучения довольно большого количества образцов, а также на основании данных других исследователей [34-37] можно сказать, что основными минералами руд Бакчарского месторождения являются гетит и гидрогетит. Гидрооксиды железа слагают оолиты, ооиды, пропитывают обломки хлорита и глауконита, замещают зерна кварца, обломочного полевого шпата и других минералов [31].

Гетит слагает меньшую по сравнению с гидрогетитом часть оолитов в рудах месторождения, причем наиболее распространен он в оолитах и ооидах с черной оглянцовой поверхностью в рудах колпашевского и тымского горизонтов. Гетит слагает ядра и концентрические зоны оолитов. В некоторых оолитах наблюдается чередование концентров гетита и гидрогетита либо преобладание одного из них в центральной или периферической части оолита. Выделения микросгустковой формы отмечаются в ооидах и обломках хлорито-глинистых пород, полностью замещенных гидрооксидами железа. В большинстве случаев гетит определяется по оптическим свойствам. В отраженном свете он серовато-белый с очень редкими бурыми рефlekсами, что свидетельствует об исключительной тонкозернистости гетита [38].

Гидрогетиты встречаются во всех типах руд и являются преобладающими минералами в рудах с хлорито-глинистым и сидерито-гизингерито-хлоритовым цементом. В отраженном свете гидрогетит светло-серый и беловато-серый, по отражательной способности часто почти не отличается от гетита, но в отличие от последнего имеет повышенное количество глинистых и хлоритовых чешуек и других вростков. В оолитах наблюдается чередование белых гетито-гидрогетитовых и серых, сложенных хлоритом, концентратов [31].

Освоение Бакчарского железорудного месторождения Томской области позволит надолго обеспечить потребности металлургических заводов Южного Урала и Западной Сибири в товарной железной руде [39]. Из 6 известных типов руд Бакчарского месторождения наиболее распространены плотные и

рыхлые гетито-гидрогетитовые разновидности со средним содержанием железа 38...42 % [40]. В прямой зависимости от концентраций железа находятся содержания фосфора и ванадия. Содержание фосфорного ангидрида в руде достаточно высокое – 1,03-1,3 %, ванадия – 0,13-0,25 %. По своему составу они близки к бурым железнякам Аятского и Лисаковского месторождения [41].

### **1.2.2. Керченский железорудный бассейн**

Керченский железорудный бассейн – группа месторождений железных руд, расположенных в северных и восточных частях Керченского полуострова в Республике Крым.

Начало геологическому изучению керченских руд положили работы К. Габлица (1785) и П.С. Палласа (1795). В своих описаниях К. Габлиц отмечает оолитовое “гороховое” строение железной руды из окрестностей сел Камыш-Бурун и Яныш-Такыл, присутствие в них “синей охры” (вивианита) и остатков ископаемой фауны. Крымская экспедиция П.С. Палласа дополняет эти сведения новыми описаниями рудных обнажений. Работы Н.И. Андрусова заложили основы изучения стратиграфического и структурного положения железных руд на полуострове [42-44], а В.И. Лучицкий делает первые оценки запасов руд по отдельным месторождениям [45].

В 30-х годах прошлого столетия керченские железорудные мульды в разных аспектах активно изучались Н.Е. Ефремовым (1937), М.И. Кантором (1930, 1934, 1934-1935, 1937), С.П. Поповым (1929, 1938), Ф.В. Чухровым (1936), А.Г. Эберзиным (1933, 1940) и многими другими исследователями [46-53]. Перед началом Второй мировой войны проводятся исследования по изучению геологического строения рудных пластов и химизма Камыш-Бурунского, Эльтиген-Ортельского, Кыз-Аульского и Керченского месторождений. В послевоенное время Днепровским геологическим трестом на месторождениях выполняются детальные геолого-разведочные работы, результаты которых опубликованы в статьях В.В. Яговдика (1952, 1953), В.Ф.



Малаховского (1956, 1959), А.У. Литвиненко (1953, 1956, 1957), О.Л. Станкевича (1955, 1957, 1958), Ю.Ю. Юрка и Е.Ф. Шнюкова (1958, 1959, 1966) и др. [54-63].

До 1957 года в Керченском железорудном бассейне эксплуатируется только Камыш-Бурунское, а с 1958 начинают активно разрабатываться и другие месторождения, среднегодовая добыча на которых составляла 5-9 млн т [64, 65].

В конце 50-х годов в научной среде устойчиво закрепились представления о том, что месторождения Керченского железорудного бассейна имеют одинаковую геологическую позицию: весьма пологие брахисинклинали – мульды, сложенные комплексом пород от верхнего миоцена до верхнего плиоцена. Поскольку мульдообразная структура наследуется с сарматского времени, в разрезах месторождений повсеместно присутствуют отложения сарматского, меотического, понтического, киммерийского и куяльницкого ярусов неогена. Они представлены глинистыми, терригенными, карбонатно-органогенными и железистыми фациями прибрежно-морского генезиса.

Промышленная рудная толща ограничивается только объемом средне-киммерийского подъяруса – камышбурунским горизонтом, мощность которого колеблется от 0,5 до 25 м. Снизу рудный горизонт подстилается азовским, а сверху перекрывается пантикапейскими горизонтами. Их мощности соизмеримы с рудным горизонтом и в целом коррелируют с глубиной и размерами мульдовых структур. По литологическому составу – это глинисто-терригенные или глинисто-известковые отложения, ожелезненные, с прослоями и линзами бедных железных руд. Стратотип киммерийского яруса, описанный А.Г. Эберзиным, находится в обрывах Камышбурунской мульды. Ныне это Аршинцевский район г. Керчи [66, 67].

Среди железных руд мульдового типа по литологохимическим признакам выделяются следующие разновидности: а) табачные; б) карбонатные; в) икряные; г) коричневые; д) конкреционные. Табачные и карбонатные руды и отдельные группы икряных руд представляют восстановительно-

окислительную зону, а коричневые, конкреционные и некоторые разновидности икряных руд характерны для зоны гипергенеза. Основной промышленный интерес представляют коричневые, конкреционные и табачные руды.

Главнейшими рудообразующими минералами Керченских мульдовых месторождений являются гидроксиды железа – гетит, гидрогетит и их разновидности, карбонаты железа и марганца – сидерит, манганосидерит, понит, а также силикаты железа – гидроферрихлориты и ферримонтмориллониты [60, 68]. Керченские железные руды являются комплексными. Кроме железа, со средним содержанием от 33 до 41 %, в рудах содержится марганец (0,5-3,5 %), фосфор (0,9-1,2 %), мышьяк (0,04-0,1 %), ванадий (0,05-0,1 %). Балансовые запасы железных руд мульдового типа составляют более 1 млрд. т [69].

### **1.3. Аятское месторождение оолитовых железных руд**

Аятский железорудный бассейн находится в Костанайской области Республики Казахстан в 20 км на север от железнодорожной станции Тобол. Размеры бассейна по широте около 200 км, по меридиану – 150 км, что соответствует границам распространения туронских отложений [70].

*Минеральный состав руд.* Минералогия руд изучалась Б. П. Кротовым (1956) и И. П. Новохатским (1957, 1958) [71-73]. В этом описании использованы главным образом работы Б. П. Кротова. Главными рудообразующими минералами являются аутогенные гётит-гидрогётит (20-60%), хлориты (11-44%), сидерит (3-50%), а из нерудных – глауконит и глинистые минералы; второстепенными – пирит, марказит, гидроокислы марганца. Из терригенных минералов наиболее широко распространен кварц, значительно меньше – полевой шпат, магнетит, турмалин, циркон, фосфорит и гальки кремния и палеозойских пород. В руде почти всегда присутствуют в разных количествах растительные остатки, замещенные сидеритом или обугленные.

*Разновидности руд и их химический состав.* Б. П. Кротов (1956) разделяет руды месторождения по текстурным признакам на две категории: оолитовые и безоолитовые. По минеральному составу он делит первую категорию

на три типа: гётит-гидрогётитовый, хлоритовый и гидрогётит-хлоритовый; вторую – на пять: глауконитовый, глауконит-сидеритовый, глауконит-хлорит-сидеритовый, хлорит-сидеритовый и сидеритовый. Как показали исследования [71], даже обе категории руд не могут быть выделены пространственно, не говоря уже о минеральных типах. Следовательно, выделенные Б. П. Кротовым категории и типы руды являются просто минеральными или текстурными разновидностями. Все они при добыче будут идти совместно в общую рудную массу.

Химический состав различных минералов разновидностей руд приведен в табл. 1. Ниже дается их характеристика.

Таблицы 1.1 – Состав руд по минеральным разновидностям [74]

Компоненты	Тип руды								
	окисленная оолитовая гидрогётитовая	гидрогётит-хлорит-сидеритовая, значительно окисленная		гидрогётит-хлорит-сидеритовая		гидрогётит-сидеритовая		сидеритовая безоолитовая	
		Обр. 4087	XX	6735	8050	8048	6450	8054	X
SiO <sub>2</sub>	19,98	18,54	21,35	14,32	11,73	9,43	10,52	6,41	6,40
TiO <sub>2</sub>	–	0,15	0,24	0,27	0,22	0,23	0,23	0,14	–
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,90	6,13	11,84	7,85	7,28	6,84	6,98	3,34	4,54
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	52,88	48,92	45,68	20,14	26,68	29,41	31,46	2,92	3,92
FeO	0,72	6,31	4,02	26,55	24,21	21,35	22,18	39,16	42,91
MnO	0,37	0,14	0,24	1,65	1,34	1,11	0,87	3,92	3,62
MgO	0,44	1,89	0,41	1,16	1,21	1,12	1,27	2,01	1,62
CaO	1,64	0,81	1,24	1,90	2,57	4,83	1,63	6,49	2,36
Na <sub>2</sub> O	–	0,32	0,20	–	–	–	–	0,18	–
K <sub>2</sub> O	–	–	0,26	–	–	–	–	–	–
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	–	1,16	–	0,92	1,02	1,33	0,97	–	0,60
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	–	–	–	0,12	–	–	–	–	–
S	–	0,53	0,12	0,53	0,41	0,10	0,47	0,30	0,10
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	–	3,52	2,35	–	–	–	–	0,79	–
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	–	9,02	10,61	–	–	–	–	2,16	–
CO <sub>2</sub>	–	2,31	1,94	–	–	–	–	29,02	–
П.п.п.	13,54	–	–	23,06	23,00	21,92	21,85	–	32,99
Сумма	96,47	99,75	101,50	98,47	199,67	97,67	98,43	96,83	99,06
Fe <sub>вал</sub>	37,45	39,25	35,20	34,31	37,56	37,24	39,32	33,40	36,21

*Оолитовые руды.* Разновидность гётит-гидрогётитовая. Крепкая или рыхлая бурая руда с неравномерно расположенными оолитами. Главными рудообразующими минералами являются гётит-гидрогётит в целых оолитах или их обломках, иногда окатанных, или гальках оолитовой руды. Цемент состоит из глинистой массы, мельчайших песчинок кварца и гидрогётита, за-

местившего глинисто-алевритовые участки цемента. Эта руда в ее чистом виде является окисленной. Она располагается вдоль долины реки Аят в выходах рудного пласта на поверхность. Характеризуется относительно высоким содержанием окиси железа при ничтожном закиси. Кремнезем и глинозем присутствуют в значительных количествах.

Особую разновидность представляют руды переотложенные, расположенные по западной периферии рудного пласта и около Щербиновского выступа фундамента, где гальки и угловато-окатанные обломки оолитовых руд иногда с отполированной поверхностью цементируются относительно крупным песчаным, алевритовым, глинистым, иногда железистым цементом. Сюда же можно отнести конгломератовые руды, образованные из окатанных и угловато-окатанных обломков оолитовой руды, образованные из окатанных и угловато-окатанных обломков оолитовой руды в песчано-глинистой цементированной гидрогетитом массе. Эта разновидность встречается в нижней части рудного пласта.

Оолитовые хлоритовые руды – массивные, зеленовато-серого цвета, с густо и неравномерно вкрапленными оолитами и редкими мелкими окатанными обломками оолитовой руды с отполированной поверхностью. Оолиты состоят из хлорита, они концентрически скорлуповаты. В цементе преобладает хлорит, имеется немного сидерита. Изредка отмечается глауконит. Хлоритовая руда встречается прослоями в северо- западной части пласта и восточнее Щербиновского выступа.

Анализ наиболее чистой разновидности хлоритовой руды (табл. 1, обр. 8050) показывает относительно высокое содержание оксида железа, что свидетельствует о значительном первичном окислении руды и наличие в ней гидрогетита; содержание  $Al_2O_3$  близко к таковому в полностью окисленных рудах (обр. 4087), кремнезема значительно ниже, а марганца выше в два-три раза, что наряду с высокими потерями при прокаливании свидетельствует о присутствии в руде сидерита.

Гидрогетит-хлоритовые оолитовые руды состоят из оолитов, сложенных

самостоятельно гидрогетитом и хлоритом, и из оолитов, состоящих из хлорита и гидрогетита в чередующихся концентратах. Обычно в них оолиты мелкие (диаметр 0,5-0,75 мм), цемент хлоритовый или сидеритовый. Анализ таких руд приведен в табл. 1 (обр. 6735). Они ничем не отличаются по составу от руд хлоритовых.

В окисленных рудах (обр. 4087) содержание оксида железа и кремнезема наиболее высокое, но отношение  $Fe : SiO_2$  в них примерно такое же, как и в рудах существенно закисных. Судя по содержанию  $CO_2$ , в составе и этих руд содержится много сидерита.

Безоолитовые или малооолитовые руды состоят в основном из сидерита, хлорита, с примесью глауконита и кварцевого песка. Количество хлорита и сидерита колеблется в широких пределах. Согласно табл. 1, (образцы X, 8044) эти руды отличаются высоким содержанием  $FeO$  и  $CO_2$ , что подтверждает наличие в них большого количества сидерита. Низкие содержания  $SiO_2$  и  $Al_2O_3$  позволяют использовать этот тип руд без обогащения. Однако селективная добыча их мало вероятна.

Глины в виде одного или нескольких прослоек в составе рудного горизонта наиболее широко распространены по его западной периферии. Они имеют темно-серый цвет, сложены минералами группы монтмориллонита, всегда содержат алевритовый и песчаный материал, представленный угловато-окатанными зернами кварца, кремнистых сланцев, редко полевого шпата. Обычно в глине встречаются конкреции сидерита в количестве до 10-15 %, иногда оолиты гидрогетита. В единичных зернах встречается глауконит. Глины содержат 11-30 % железа, 28-33 % кремнезема, по 0,6-1,2 % окислов кальция и магния, до 0,1 % марганца, повышенные концентрации серы (выше 1 %) и фосфора (0,5-0,7 %).

Пески и сидеритовые песчаники в составе рудного пласта встречаются в разных местах. Пески по составу кварц-глауконитовые, хорошо отсортированные и угловато-окатанные, в небольшом количестве в них обычно присутствуют гидрогетитовые оолиты. Сидеритовые песчаники представляют

собой тот же песок, цементированный сидеритом.

*Геохимические особенности руд.* Химический состав руд участка детальной разведки следующий (%): Fe 37,08; FeO 14,0; SiO<sub>2</sub> 16,44; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 8,62; CaO 1,62; MgO 0,82; Mn 0,83; P 0,37; S 0,35; п. п. п. 17,35. Химический состав руды всего месторождения по поисковым скважинам (%): Fe 36,17; FeO 19,0; SiO<sub>2</sub> 16,70; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 7,30; CaO 1,80; MgO 1,02; Mn 1,16; P 0,40; S 0,36; п.п.п. 21,33.

Основными компонентами руд являются оксиды железа, кремнезем и глинозем. Последние два связаны с железом обратной зависимостью. Для остальных компонентов четкой корреляции с железом и между собой не отмечается.

Краткая характеристика поведения отдельных компонентов в рудах приводятся ниже.

Наиболее часто встречаемые содержания железа находятся в пределах 32,5-40,0 %. Содержания выше 35 % отвечают гидрогётитовым рудам с хлорит-сидеритовым цементом и расположены в центральной части месторождения. Рудный пласт здесь имеет наибольшую мощность. Среди этого большого поля выделяются небольшие участки руд с содержанием железа более 40 %. Повышенные содержания железа установлены и на участке, приуроченном к средней части восточного выступа рудного пласта. Низкие содержания характерны для контуров выклинивания. Вес север, часть запада и весь восток рудного пласта содержат железа менее 30 %. Это отвечает на севере и западе рудам с сидеритовым, сидерит-хлоритовым и хлоритовым цементами, с большим количеством песчаного материала, а на востоке – смеси песка и оолитов. В небольших отдельных рудных телах за пределами Аятского месторождения содержание железа обычно ниже 30 %. Исключение составляют юго-восточные залежи.

Наиболее высокие содержания закиси железа приурочены к западной периферии и центру рудного пласта. Закономерное понимание содержаний этого компонента наблюдается в северном направлении, что объясняется об-

щим низким содержанием здесь железа и уменьшением содержаний в рудах сидерита. Понижение содержания закиси железа вдоль р. Аят объясняется окислением руд на выходах. Вообще руды с хлорит-сидеритовым цементом имеют относительно невысокие (10-20 %) содержания закиси.

Оксид марганца на площади, занимающей всю центральную и восточную части месторождения, содержится в количестве менее 1 %. Вдоль северной границы проходит довольно широкая полоса руд, содержащих 1-2 % этого компонента. Наиболее высокое его содержание (3-6 %) зафиксировано только на небольшой площади на юго-западе месторождения. Вероятно, этот участок во время рудообразования был наиболее удаленным от береговой линии. Отдельные участки с повышенными содержаниями  $MnO$  (2-4 %) соответствуют площадям руд, обогащенных  $FeO$ . Это указывает на приуроченность марганца к сидериту.

При среднем содержании серы 0,36 % на большей площади месторождения оно не превышает 0,2 %. Повышенные содержания этого элемента приурочены к западной окраине, а максимальные (выше 1 %), как и для марганца, – к небольшому участку на юго-западе месторождения.

Распределение фосфора в рудах более или менее равномерное и колеблется от 0,3 до 0,5 %. Руды с минимальным его содержанием (0-0,2 %) приурочены к восточному выступу, а с максимальным (выше 0,5 %) – к небольшим участкам на южном фланге месторождения. Выявлена слабая прямая корреляция в содержаниях фосфора и железа.

Для ванадия характерны пониженные содержания в чисто сидеритовых и повышенные (до 0,14 %  $V_2O_5$ ) в богатых гидрогётитовых рудах с сидерит-хлоритовым цементом.

Наиболее часто встречаемые содержания кремнезема приходятся на широкий интервал от 12,5 до 22,5 %. Кремнезем в первичных рудах связан с хлоритом, минералами глин и кварцем. В окисленных рудах он, вероятно, содержится в виде опала в оолитах и цементе. На периферии рудного поля содержание кремнезема самое высокое, самое низкое в области развития бога-

тых руд.

Глинозема содержится от 3 до 10 %; он входит в состав хлоритов и минералов глин. Встречается глинозем и в свободном состоянии. В подавляющем большинстве проб окиси кальция содержится от 1 до 2,5 %, магния – от 0,3 до 1,2 % (несколько выше в сидеритовых и богатых рудах хлорит-сидеритовым цементом).

Руды на протяжении всего месторождения, как в его детально разведанной части, так и в части, охваченной только поисковыми работами, являются однородными по химическому составу, но минералы в рудах распределены неравномерно. Из легирующих примесей присутствует только ванадий. По содержанию фосфора руды относятся к промежуточному типу между мартеновскими и томасовскими. Это необходимо учитывать при решении вопроса их промышленного использования. Содержание железа в рудах невысокое и они относятся к бедным, требующим глубокого и сложного обогащения.

*Запасы руд.* Объемная масса сырой руды равна 2, сухой 1,56. Естественная влажность 21,9 %. При подсчете запасов для окисленных руд принята объемная масса 1,9, полуокисленных и неокисленных 2. Зависимость объемной массы от содержания железа не устанавливается, так как диапазон средних содержаний железа по подсчетным блокам слишком мал (32-37 %). Насыпной вес 1,20 г/см<sup>3</sup>; коэффициент разрыхления 1,5; средняя плотность 3,25; пористость колеблется от 36,20 до 57,83 % при среднем значении 47,12%. Выход из свежедобытых руд крупнощепенистых фракций диаметром более 50 мм составляет от 6,0 до 31,0 %; мелкощепенистых диаметром от 5 до 50 мм – от 47 до 54 % и мелочи, диаметром менее 5 мм – от 17 до 47 %.

За нижний бракованный предел содержания железа по выработке для балансовых руд принимается 30%. Если рудный пласт вмещает безрудные прослойки мощностью менее 1 м с содержанием железа менее 30%, эти прослойки включаются в рабочую мощность рудного пласта. Минимальная промышленная мощность рудного пласта принимается равной 1 м. Для открытых работ оконтуриваются участки с отношением мощности вскрыши к



мощности руды менее 8.

Разведка месторождения осуществлена следующей сетью: запасы категории  $A_2$  125x125 м, В 250x250 м,  $C_1$  500x500 м и  $C_2$  2 x 2 и 8x8 км.

Разведанные запасы балансовых руд категорий  $A_2+B$  составляют 1007 млн. т; категорий  $A_2+B+C_1$ , пригодных для открытых работ, – около 1,5 млрд, т и для подземных работ 259 млн. т. Суммарные запасы балансовых руд месторождения (категории  $A_2+B+C_1+C_2$ ) 6943 млн. т.

В связи с установленным продолжением месторождения на восток Д.Д. Топорковым ориентировочно подсчитано количество руд в этой вновь выявленной части. Площадь развития балансовых руд (железа выше 30 %) равна примерно  $500 \text{ км}^2$ , средняя мощность по 9 выработкам 2,5 м; перспективные запасы участка оцениваются в  $500000000 \times 2,7 \times 2 = 2500$  млн. т. Эти руды маломощные и глубокозалегающие. Запасы забалансовых руд (железа 20-30 %), при мощности, равной половине принятой для балансовых, можно оценить в  $300000000 \times 2 \times 1,25 = 750$  млн. т.

Таким образом, общие запасы оолитовых железных руд в северной части прогиба оцениваются в 14 млрд. т. Цифра запасов очень высокая, но активными рудами можно считать только руды, которые доступны для открытой добычи, т. е. 1,5 млрд. т. При эксплуатации месторождения, несомненно, коэффициент вскрыши для открытой добычи будет изменяться в сторону увеличения. Если принять, что он достигнет 15, то открытыми работами будет добыто около 3,0 млрд. т. Дополнительная разведка здесь понадобится только после начала эксплуатации месторождения. Этими запасами ограничиваются перспективы северной части Тургайского прогиба. Ожидать новых крупных рудных залежей этого типа здесь нет оснований, так как к настоящему времени вся территория освещена картировочными скважинами.

В южной части прогиба условия осадконакопления в туронское время были сходными, осадки также литологически сходны, но оолитовых руд не встречено.

## 1.4. Способы удаления фосфора из оолитовых железных руд

### 1.4.1. Обогащение

Традиционные физические методы обогащения, которые включают измельчение, гравитационную и магнитную сепарацию, флотацию, не изменяют химических свойств или сложных характеристик руды, поскольку фазы оксида железа и пустой породы плотно связаны, и разделить их сложно, поэтому получить обогащенный концентрат с низким содержанием фосфора достаточно трудно [73-77].

Большое количество исследований на основе процессов гравитационной или высокоинтенсивной магнитной сепарации, а также обратной флотации были посвящено обогащению железной руды провинции Хубэй,. Однако все исследования не могли достичь положительного результата, где содержание общего железа в концентрате составляло 58-60 %, а фосфор был в пределах 0,2-0,3 % [76-79].

В исследовании [80] изучалась эффективность методов гравитационного и магнитного обогащения для обогащения суданской железной руды недавно открытого месторождения железной руды Вади Халфа. Это низкосортная руда с высоким содержанием кремнезема, более 45 %  $\text{SiO}_2$ , и средним содержанием железа около 35 % Fe. На основании того факта, что существуют заметные различия в удельном весе и магнитной восприимчивости между минералами железа и пустой породой, предположено, что гравитационная сепарация или магнитная сепарация могут быть полезными для концентрирования этого типа руды. Эти два метода были приняты для обогащения низкосортной железной руды Вади Халфа. В результате тонкой вкрапленности железных минералов и самого распространенного жильного минерала, кварца, оптимальная степень измельчения составляет около 150 мкм. Более грубые испытания как гравитационной сепарации, так и магнитной сепарации дали концентраты с содержанием Fe около 44 %. Каждый из этих двух концентратов был очищен на второй стадии обработки с использованием магнитного сепаратора

высокой интенсивности. Были получены конечные концентраты железа с содержанием железа около 64 % при извлечении около 70%.

Недостатком метода измельчения с последующим обогащением (например, флотация и магнитная сепарация) [81, 82] для выделения железных минералов из связанного с ним фосфора и пустой породы является высокое потребление энергии для очень тонкого измельчения (обычно 1–5 мкм) и эффективность физического разделения. При обсуждении методов физического разделения крайне важно сосредоточиться на методах, которые потребляют минимальное количество энергии, но при этом предлагают максимальный размер частиц по отношению к высвобождению частиц.

В работе [83] железный концентрат с содержанием железа 61,18 % был получен комбинированным процессом магнитной сепарации и гравитационной сепарации, но содержание фосфора в концентрате достигло 0,51 %. Разделение железа и фосфора неудовлетворительно из-за мелкодисперсного гематита и уникальной текстуры оолитовой структуры.

В работе [84] приведены данные по изучению возможности получения кондиционных концентратов с использованием тонкого измельчения и последующей магнитной сепарации в высокоградиентных магнитных сепараторах различных типов. Исследования показали, что магнитное обогащение по железу в высокоградиентных магнитных сепараторах принципиально возможно. Однако опробованные на данном этапе исследований современные физико-механические методы тонкого измельчения и высокоградиентной сепарации не позволили удалить фосфор из окисленных железных руд Бакчарского месторождения.

#### **1.4.2. Гидрометаллургические и химические способы удаления фосфора**

Гидрометаллургические и химические способы удаления фосфора из оолитовых руд предусматривают обработку концентрата щелочными, кислотными или солевыми растворами.

Авторы работ [85-87] считают, что использование серной кислоты яв-

ляется более эффективным по сравнению с другими растворами. Например, в работе [85] авторы выщелачивали гравитационный концентрат, содержащий 58,67 % Fe и 0,52 % P и полученный из оолитовой гематитовой руды, с использованием различных растворов для снижения содержания фосфора. В конечном итоге установили, что оптимальными условиями для удаления фосфора были: серная кислота 1 %, после чего конечный продукт содержал 59,26 % Fe и 0,056 % P.

В работе [86] авторы использовали процесс выщелачивания кислотой для дефосфоризации железной руды Ченгде, а результаты показали, что 1,0 % серная кислота в течение 20 минут при комнатной температуре оказалась более эффективной при дефосфоризации, чем соляная кислота и азотная кислота. Но большое количество неорганической кислоты может вызвать потерю растворимого железа и проблемы с загрязнением окружающей среды.

В работе [87] использовали различные неорганические кислоты для удаления фосфора из высокофосфористой (0,52 % P) оолитовой железной руды из Западного Хубэя в Китае, и пришли к выводу, что серная кислота является наиболее подходящим выщелачивающим веществом для фосфора (степень дефосфоризации 80-90 %), с незначительными потерями железа. Выщелачивание фосфора такими кислотами требует большого расхода агента, сложного аппаратного оформления процесса, больших экологических издержек.

Авторы работ [88-89] считают, что HCl является лучшей кислотой для удаления фосфора из оолитового гематита из западной провинции Хубэй и Ушаньского месторождения, и также изучают влияния концентрации кислоты, температуры, времени выщелачивания, соотношения твердое вещество-жидкость и скорости перемешивания на дефосфоризацию, где после реакции дефосфоризации содержание фосфора в железной руде полностью соответствовало требованиям производства стали. Также известен патент В.И. Лунёва [90], где оолитовую железную руду Бакчарского месторождения выщелачивают соляной кислотой (17,5 % HCl), с отношением твердого к жидкому Т:Ж=3:1 при температуре 80 °С с выдержкой 5 часов. В результате извлече-

ние железа составляет 87 %, однако содержание фосфора в концентрате не приводится. Недостатками данного способа является то, что применяют летучую соляную кислоту, которая очень вредна для обслуживающего персонала и приводит к коррозии оборудования из-за наличия хлористого водорода.

В работах [91-93] авторы проводили ряд исследований по снижению содержания фосфора в Лисаковской оолитовой железной руде, где в конечном итоге остановились на методе, который включал в себя обжиг с 10 % NaOH и 8 % кокса при 900°C в течение 1 ч, измельчение, выщелачивание водой и магнитную сепарацию. После этого уровень фосфора снизился с 0,71 % до 0,05 %, а уровень железа повысился с 49,16 % до 66 % при извлечении железа 92,43 %. Недостатком данного способа является сложность технологического оформления процесса выщелачивания, высокая температура процесса и большие потери железа с растворами.

Фишер-Уайт и др. [94] изучали влияние термической обработки гидроксидом натрия с последующим выщелачиванием водой и щелочным выщелачиванием материала, нагретого без добавки, на удаление фосфора из гетитовых железных руд. Результаты показали, что нагревание с последующим щелочным выщелачиванием снизило уровень фосфора в руде до уровня ниже 0,075 %. Хотя содержание фосфора достигло приемлемого уровня, высокое содержание натрия в рудах может быть вредным для подачи в доменную печь. Результаты показывают образование нерастворимых в воде разновидностей натрия во время термической обработки гидроксидом натрия.

Таким образом, несмотря на высокую возможность удаления фосфора, эти способы не нашли практического внедрения из-за использования дефицитных дорогих материалов. Кроме того, гидрометаллургические методы (кислотное выщелачивание или щелочное выщелачивание) производят жидкие отходы и оказывают негативное воздействие на окружающую среду. При химическом выщелачивании расходуется большое количество воды для промывки кислот после процесса выщелачивания, и это представляет собой

главную проблему в странах, испытывающих нехватку водных ресурсов.

### **1.4.3. Пирометаллургические и пиро-гидрометаллургические способы дефосфорации**

Процесс восстановления на основе угля оолитового гематита изучался многими учеными. Авторы работ [95-96] превратили слабомагнитный гематит в минерал с ферромагнитностью с помощью процесса обжига с магнетизацией и извлекли железный концентрат с помощью магнитной сепарации низкой интенсивности. Концентрат имел содержание общего железа 58,40 %, но содержание фосфора было выше 0,2 %. В работах [82, 97-99] авторы применили обжиг с прямым восстановлением с последующей магнитной сепарацией с низкой интенсивностью при обогащении оолитового гематита. Ли [100] получил продукт восстановленного железа (DRI) с высоким содержанием фосфора 0,3 %. Шень и соавторы [97], Сунь и соавторы [98] и Ли и соавторы [82] не упоминали содержание фосфора в восстановленном железе, который присутствовал благодаря сложному распространению железосодержащих и фосфоросодержащих минералов и ультрамелкой фракции.

Ли и соавторы в своей работе [101] предложили метод прямого восстановления с добавлением реагентов и последующей магнитной сепарацией, в результате получили концентрат металлического железа с содержанием общего железа 93,84 % и содержанием фосфора 0,083 %. Тан и соавторы [102] оценили эффективность дефосфоризации при восстановлении на основе газа и сепарации расплава при обогащении фосфорсодержащей (1,20 %) железной руды из Wuhan Iron and Steel Company, Китай. Результаты показали, что в пробе металла присутствовало 0,27 % фосфора, структура оолитового минерала не разрушалась во время восстановления, и P оставался в  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  после восстановления.

В работе [103] авторы приходят к выводу, что при карботермическом восстановлении железа из высокофосфористой оолитовой руды с добавлением 8 % CaO и 3 %  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  степень металлизации и скорость восстановления

увеличивается. Содержание фосфора после магнитной сепарации в металлизированном концентрате составляет 0,1-0,2 %.

В работе [104] авторами исследован новый подход к удалению фазы, богатой фосфором, из железной руды с высоким содержанием фосфора из провинции Хубэй (Китай) путем разделения расплава при 1573К в поле супергравитации, где разделение железо-шлак с помощью супергравитации привело к эффективному удалению фосфора до 0,092 мас. % и обогащение фазы железа до 97,77 мас. %.

В работе [105] авторы изучали восстановление фосфора из оолитовой гематитовой руды из Западной провинции Хубэй, где приводят термодинамический расчет и эксперименты, в результате которых приходят к выводу, что с увеличением температуры восстановления и молярного соотношения C/O увеличивается степень восстановления фосфора. Однако в данной работе авторы селективно железо не восстанавливали, только исследовали степень восстановления фосфора из апатита.

В работах [106-108] авторы проводили ряд исследований по обогащению оолитового гематита с высоким содержанием фосфора. В сравнении с традиционными методами обжиг с прямым восстановлением и использованием реагента для дефосфоризации с последующим измельчением и магнитной сепарацией показал более высокие результаты обогащения. Тем не менее, механизм удаления фосфора и реакций восстановления не были поняты в достаточной мере.

Ю и др. [109] использовали процесс магнитной сепарации с прямым восстановлением на основе угля для обработки оолитового гематита с высоким содержанием фосфора с содержанием железа 45,38% и 0,83% соответственно. В условиях 25% расхода угля, 15% расхода Ca(OH), 2,3% расхода Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, температуры восстановления 1200°C, времени восстановления 60 мин проводили восстановление и обжиг. Было получено железо прямого восстановления с содержанием железа, степенью извлечения железа и содержанием фосфора 93,28%, 92,30% и 0,07%.

Ли и др. [110] изучали влияние  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  на прямое восстановление оолитового гематита с высоким содержанием фосфора с содержанием железа 48,96% и содержанием фосфора 1,61%. Восстановление проводили при температуре 1050°C и продолжительности выдержки 120 минут. После восстановленный материал тонко измельчали и подвергали магнитной сепарации. В результате добавления 7,5%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и 1,5%  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  получили магнитный концентрат с содержанием железа 92,70% и 0,09% фосфора.

Жу и др. [111] использовали процесс прямого восстановления-магнитной сепарации на основе угля для изучения влияния  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  на извлечение железа и восстановление фосфора в австралийской железной руде с высоким содержанием фосфора с содержанием железа 61,28% и содержанием фосфора 0,17%. В условиях 9%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 12% угля и 1050°C в течение 80 минут обожженный материал подвергается магнитной сепарации для получения продукта прямого восстановления с содержанием железа 94,12%, степенью извлечения железа 96,83% и содержанием фосфора 0,07.

Сюй Янь и др. [112] изучали эффект дефосфоризации  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  на определенный оолитовый гематит с высоким содержанием фосфора в Нигерии с помощью процесса прямого восстановления и магнитной сепарации. Эффект дефосфоризации осуществляли в условиях 20%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 30 угля и продолжительности восстановления 30 мин. После восстановительного обжига обожженную руду разделяли с помощью магнитного измельчения. Получили железо прямого восстановления с содержанием железа 90,44%, степенью извлечения железа 91,74% и содержанием фосфора 0,057%.

Ву Шичао и др. [113] провели исследование прямого восстановления-магнитной сепарации по восстановлению фосфора оолитового гематита с высоким содержанием фосфора в Северной Африке. В условиях 25%  $\text{CaCO}_3$ , 12,5% соломенного угля, температуры восстановления 1200°C и времени восстановления 75 мин проводили восстановительный обжиг. После двухступенчатого измельчения и двухступенчатой магнитной сепарации восста-



новленный продукт содержал 94,27% железа и 0,077% фосфора, степень извлечение железа составляла 87,34 %.

Из изложенного выше [109-113] можно видеть, что с помощью процесса прямого восстановления и дефосфоризации при обработке железной руды с высоким содержанием фосфора можно получить железо прямого восстановления с содержанием железа более 90%, степенью извлечения железа более 85% и содержанием фосфора менее 0,1 %, но для этого требуется добавление реагента дефосфоризации, что требует дополнительных затрат на исследования и разработки.

### 1.5. Заключение по главе 1

Анализ обширного объема исследований в области дефосфоризации оолитовых железных руд показал, что данные руды широко распространены во всем мире, имеют очень 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 дефосфоризации уникальной железной руды, и было предложено множество методов, таких как флотация, обжиг прямого восстановления–магнитная сепарация или флотация, кислотное выщелачивание, восстановление на основе газа–разделение расплава. Однако трудно получить железо или концентрат железа с фосфором до 0,2 мас. %.

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 дефосфоризации. 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 восстановителя железа является мировым трендом и могут решить ряд проблем для получения мягкого железа и фосфористого шлака из высокофосфористых железных руд.

В связи с этим **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:

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.

## ГЛАВА 2. КОМПЛЕКСНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА И СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ ЖЕЛЕЗНОЙ РУДЫ АЯТСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

### 2.1. Объекты и методы исследования

В силу отмеченных выше обстоятельств основным объектом исследования были железные руды Аятского месторождения, которые малоизучены, имеют схожесть по типу и составу с другими известными рудами [114-115]. В связи с тем, что данное месторождение до сих пор не разрабатывается, для исследования использовали руду, отобранную из верхнего выветренного слоя месторождения. Руда имеет рыхлую и кусковую разность (рисунок 2.1). Кусковая часть состоит из оолитов, связанных глинисто-цементной массой. Рыхлая часть руды состоит из обломков оолитов и микрозерен кварца и глинозема, размер частиц в основном  $< 0,25$  мм.



Рис. 2.1 – Оолитовая железная руда Аятского месторождения.

Рудные зёрна представляет собой мелкие округлые концентрически-скорлуповатые образования, так называемые оолиты, размеры которых в основном находятся в пределах от 0,25 до 0,80 мм, а единичных оолитов достигают до 1 мм. Структура оолитов в руде объясняется их осадочным происхождением. Предполагается, что она сформирована на стадии седиментогенеза в прибрежно-морской обстановке в условиях значительной гидродинамической активности с участием биогенного фактора.

Изучение исходного материала включало исследование химического и

минерального состава частиц, преобразований руды при нагреве, построение карт распределение элементов в частицах руды. Использовали химический, микрорентгеноспектральный и рентгенофазовый анализ с привлечением методов «мокрой» химии, комплекса сканирующей электронной микроскопии Jeol JSM-7001F, EDS Oxford INCA X-max 80, WDS Oxford INCA WAVE, EBSD и HKL.

Исходный состав руды исследовали химическими методами (ГОСТ 32517.1-2013, ГОСТ 32599.2-2013, ГОСТ 32518.1-2013, ГОСТ 23581.16-81, ГОСТ 23581.9-79). Для изучения последовательности преобразований в руде при нагреве провели эксперименты во взвешивающей муфельной печи Nabertherm с возможностью непрерывного контроля температуры и массы образца. При этом в рабочую зону печи помещали корундовый тигель, в который засыпали порошок руды, нагревали со скоростью 300°С/час до температуры 1200°С и выдерживали в течение 60 минут. Для исследования на оптическом и электронном микроскопах образцы исходной и обожженной руды заливали эпоксидной смолой, шлифовали и полировали. Химический состав структурных элементов в образцах исходной и обожженной руды определяли микрорентгеноспектральным методом на электронном микроскопе.

С целью определения фазового состава образцов исходной и обожжённой руды провели рентгенофазовый анализ на рентгеновском дифрактометре Rigaku Ultima IV. Обработку результатов производили с использованием программного обеспечения «Match!».

## **2.2. Результаты исследования процесса разложения оолитовой руды в окислительной атмосфере**

На основе полученных данных построили графики скорости разложения и изменения массы оолитовой руды при 60 минутной выдержке при температуре 1200°С. На графике изменения массы от температуры (рисунок 2.2) можно выделить четыре характерных участка: от 0 до 200°С, от 200°С до 400°С, с 400 до 600°С и 600 до 1200°С. Общая потеря массы руды при обжи-

ге составило 23,8%, большая часть потери массы происходит в интервале температур 200-600°C.

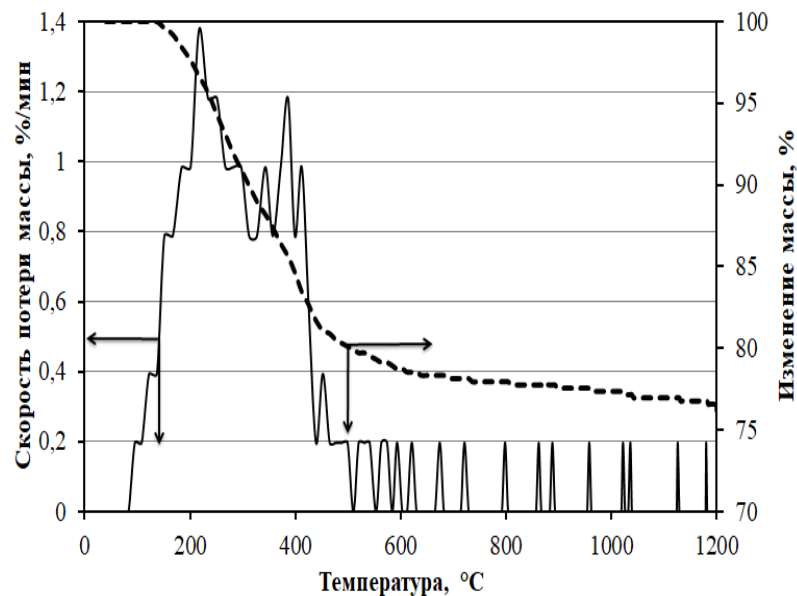


Рис. 2.2 – Изменение массы исходного материала при окислительном обжиге.

При анализе графика зависимости скорости изменения массы руды от температуры, видны 2 пика скорости. При температуре 220 °С скорость потери массы достигает максимума и составляет 1,38 %/мин, а при температуре 380 °С выявляется максимум скорости потери массы 1,18 %/мин. В температурном интервале 460-1200 °С скорость потери массы составляет от 0,2 до 0 %/мин.

Результаты исследования химического состава образцов исходной и обожженной руды методами мокрой химии представлены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Химический состав руды, масс. %

	CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>общ</sub>	SiO <sub>2</sub>	C	S	P
Исходная руда	4,3	1,0	10,3	39,3	21,7	1,1	0,8	0,30
Обожженная руда	4,2	1,6	11,8	48,1	25,2	0,2	1,0	0,31

Полученный химический состав по основным компонентам является близким к среднему составу оолитовой железной руды Аятского месторождения [2]. По данным таблицы 2.1 можно выявить, что в обожженной руде содержание Fe<sub>общ</sub>, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> и P больше по сравнению с содержанием в исходной

руде. Это объясняется удалением влаги при обжиге. Содержание С также снижается. Снижение содержания углерода объясняется диссоциацией карбонатов железа, кальция и магния при обжиге в атмосфере воздуха.

### 2.3. Результаты исследования рентгенофазового анализа образцов исходной и обожженной руды

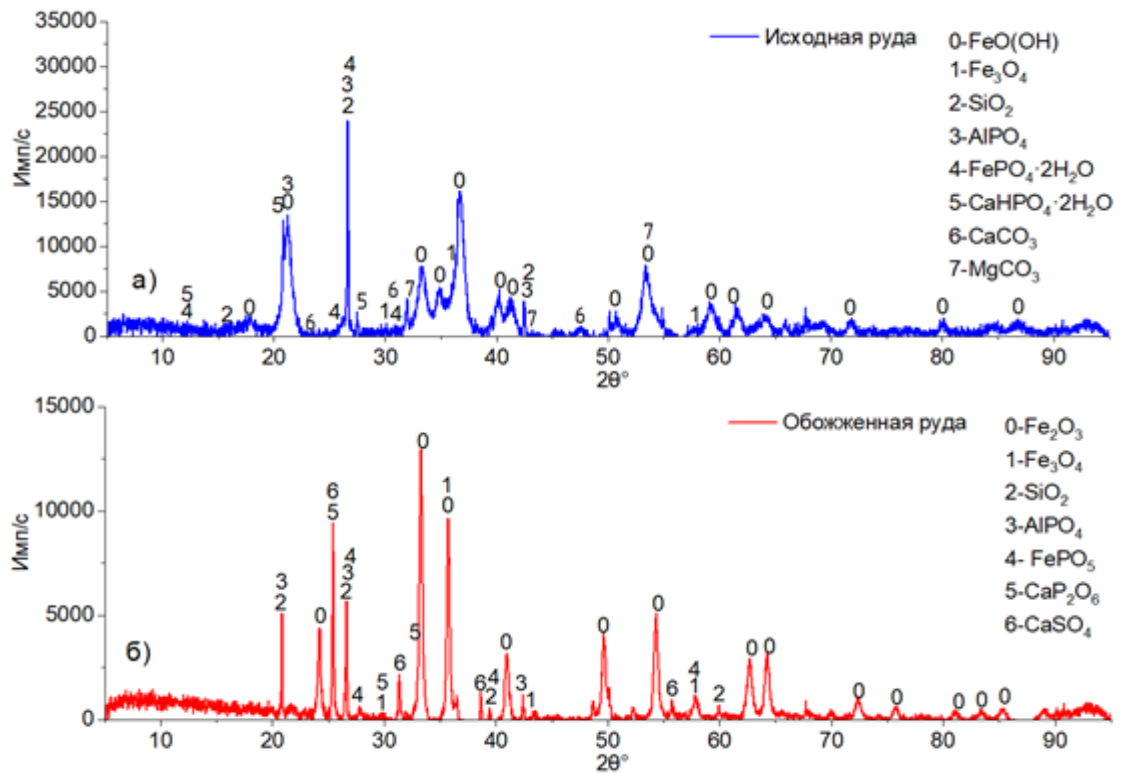


Рисунок 2.3 – Рентгенограмма исходной (а) и обожженной (б) руды.

Основными фазами исходной руды являются гётит FeO(OH) и кварц SiO<sub>2</sub>, помимо основных фаз выявляются соединения Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, FePO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O, AlPO<sub>4</sub>, CaHPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O и CaCO<sub>3</sub>, MgCO<sub>3</sub> (рисунок 2.3а). После обжига в атмосфере воздуха выявляются фазы, такие как Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaP<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, CaSO<sub>4</sub>, FePO<sub>5</sub>. Согласно результатам рентгенофазового анализа, при окислительном нагреве гётит FeO(OH) теряет воду и превращается в гематит Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, карбонаты кальция и магния разлагаются, сера частично улетает в газовую фазу, а также присутствует в виде CaSO<sub>4</sub>. Фосфор в продукте обжига присутствует в виде соединений CaP<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, FePO<sub>5</sub> и AlPO<sub>4</sub>.

## 2.4. Оценка структурных компонентов исходной и обожженной руды

Использование оптического и электронного микроскопов позволило выявить структурные компоненты руды и проанализировать происходящие в них изменения при нагреве в атмосфере воздуха.

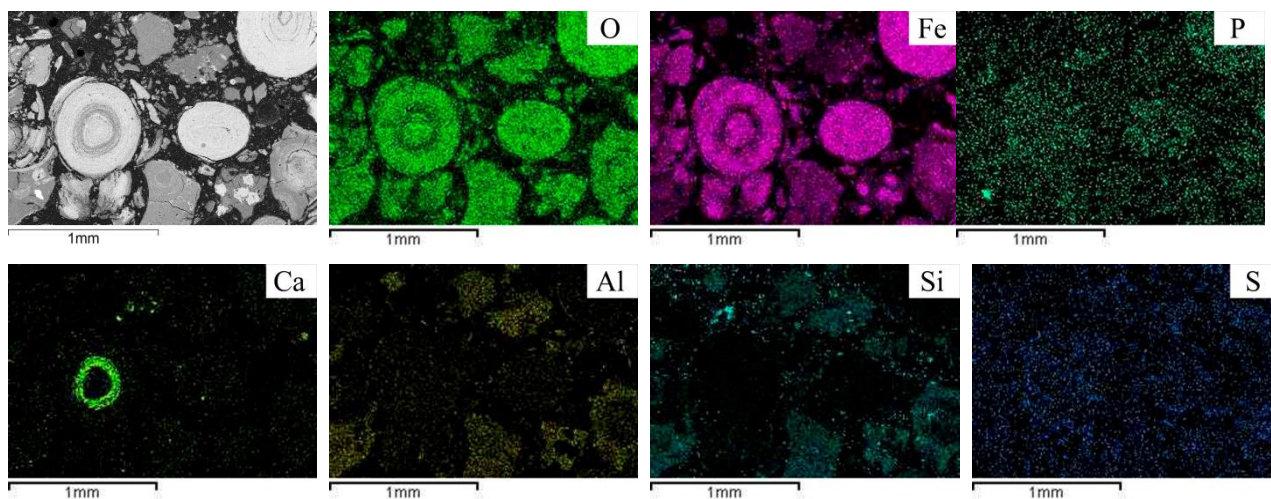


Рисунок 2.4 – Карты распределения элементов в исходной руде.

На рисунке 2.4 представлены карты распределения в исходной руде основных элементов, которые присутствуют в значительном количестве. Видно, что часть элементов (Fe, Ca, Si, Al) визуальнo можно соотнести со структурными элементами, представленными на фотографии. Так, оолиты образованы преимущественно оксидами железа. Другие фазы состоят, в основном, из оксидов кремния и алюминия. Кроме того, встречаются и комплексные фазы, где присутствуют сразу несколько элементов (Fe, Si, Al). Сера и фосфор распределены практически равномерно по всей площади фотографии, и их практически невозможно отнести к какой-то конкретной фазе.

На рисунке 2.5 представлены фотографии с областями микрорентгено-спектрального анализа структурных составляющих в исходном и обожжённом образцах, а результаты микрорентгеноспектрального анализа структурных составляющих представлены в таблице 2.2. На рисунке 5б можно увидеть фазы оолита (спектр 1-3), которые имеют круглую форму, также фазы кварца (спектр 5) и комплексных оксидов (спектр 4). После окислительного



обжига оолиты не разрушаются, имеют также круглую форму, но появляются небольшие трещины.

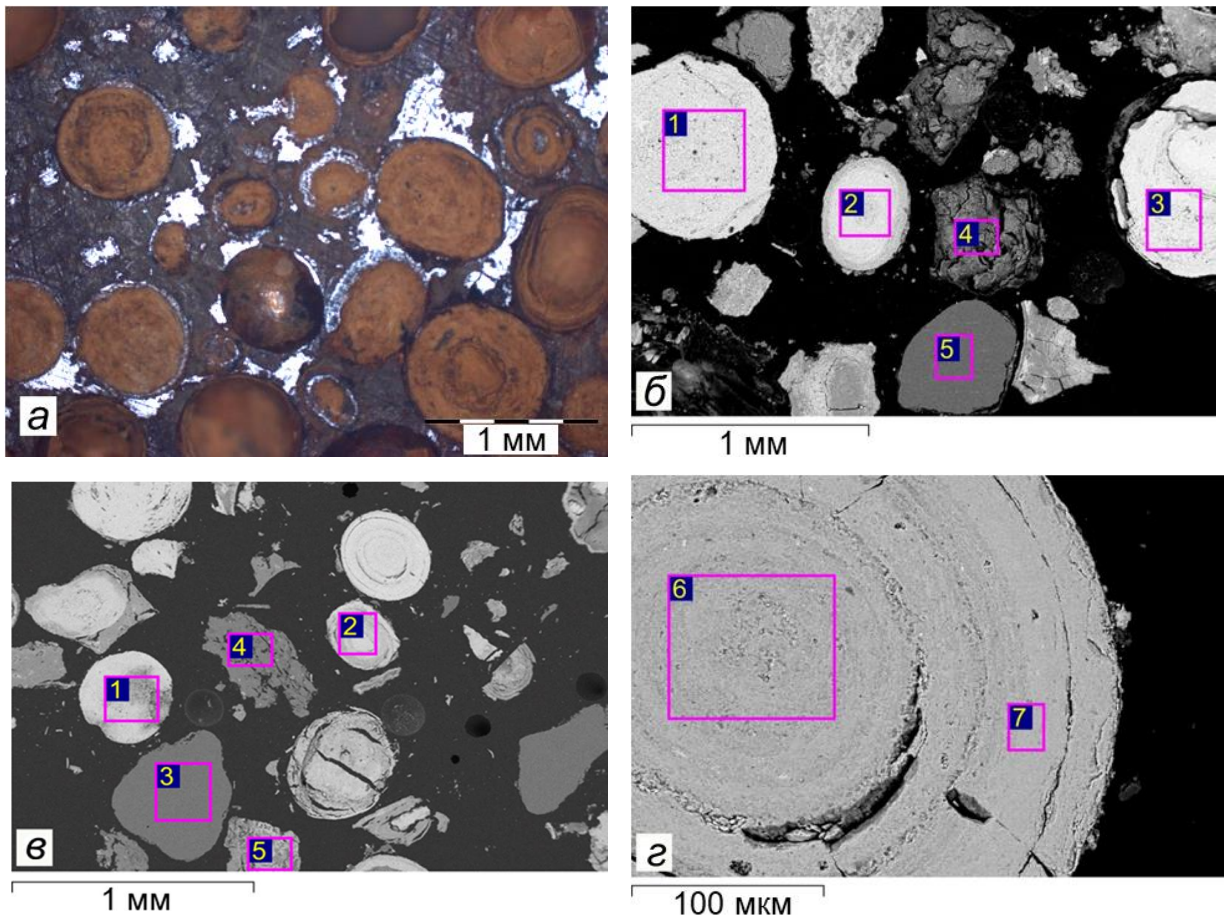


Рисунок 2.5 – Структурные элементы исходной руды (а и б)  
и после обжига (в и г).

Из таблицы 2.2 следует, что при окислительном обжиге за счет удаления  $H_2O$  и  $CO_2$ , количество кислорода в обожженной руде снижается, а количество остальных элементов пропорционально увеличивается. В таблице 2.2 в точках 5б и 3в можно увидеть чистый диоксид кремния.

Таблица 2.2 – Химический состав исходной и обожженной руды (ат. %) в точках анализа

Точка анализа	O	Mg	Al	Si	P	S	Ca	Fe
<b>Исходная руда</b>								
Спектр 1 (см. рисунок 2.5, б)	76,7	0,4	2,3	2,0	0,2	0,0	0,3	18,1
Спектр 2 (см. рисунок 2.5, б)	74,8	0,3	3,3	1,7	0,3	0,0	0,1	19,5
Спектр 3 (см. рисунок 2.5, б)	80,4	0,3	3,5	1,8	0,2	0,0	0,1	13,7
Спектр 4 (см. рисунок 2.5, б)	74,5	0,4	7,0	14,3	0,0	0,0	0,2	3,6
Спектр 5 (см. рисунок 2.5, б)	70,7	0,0	0,0	29,3	0,0	0,0	0,0	0,0
<b>Обожженная руда</b>								
Спектр 1 (см. рисунок 2.5, в)	67,1	0,1	3,8	1,7	0,5	0,0	0,1	26,7
Спектр 2 (см. рисунок 2.5, в)	66,6	0,3	3,4	2,3	0,7	0,0	0,1	26,6
Спектр 3 (см. рисунок 2.5, в)	71,1	0,0	0,0	28,9	0,0	0,0	0,0	0,0
Спектр 4 (см. рисунок 2.5, в)	69,0	0,5	10,7	17,7	0,0	0,0	0,2	1,9
Спектр 5 (см. рисунок 2.5, в)	66,0	0,7	4,6	7,8	0,7	0,1	0,3	19,9
Спектр 6 (см. рисунок 2.5, г)	66,8	0,1	3,8	1,8	0,6	0,1	0,1	26,7
Спектр 7 (см. рисунок 2.5, г)	67,5	0,1	3,2	1,2	0,5	0,0	0,1	27,4

Железная руда Аятского месторождения в исходном виде и после обжига немагнитна. Показано, что обжиг не привёл к механическому разрушению оолитов, однако в них появились небольшие трещины.

## 2.5. Обсуждение результатов исследования

На основе данных, полученных при обжиге исходной руды в муфельной печи, можно считать, что при температуре 0...200°C происходит испарение влаги. Учитывая минеральный состав исходной руды, можно предполагать, что в интервале температур 200...400°C происходит диссоциация гидрооксидов, а с увеличением температуры до 600°C в следующем участке происходит диссоциация карбонатов железа. Однако на этом этапе диссоциация карбонатов не заканчивается и при дальнейшем нагреве выявляется разложения более прочных карбонатов магния и марганца. При 60-минутной изотермической выдержке при температуре 1200°C изменение массы образца не происходит.

Следует обратить внимание на изменении цвета образца, полученного

после разложения при температуре 1200°C. Образцы, подвергнутые разложению, становятся темно-красного цвета, более характерного для гематита, что подтверждается результатами рентгенофазового анализа. В исходной руде железо присутствует в виде гётита и при обжиге в атмосфере воздуха происходит разложение с образованием гематита.

## 2.6. Заключение по главе 2

Проведены комплексные исследования исходной руды Аятского месторождения и влияния обжига в атмосфере воздуха на процесс преобразования её структурных составляющих.

Результаты микрорентгеноспектрального анализа и карты распределения элементов исходной руде свидетельствуют, что руда имеет оолитовую структуры, оолиты образованы преимущественно оксидами железа, присутствуют фазы пустой породы, состоящие в основном из оксидов кремния, кроме того, встречаются и комплексные оксидные фазы, где присутствуют несколько элементов (Fe, Si, Al). Рентгенофазовый анализ показал, что основным рудным минералом является гётит, который при обжиге диссоциирует с образованием гематита, ведущим нерудным минералом является кварц. Фосфор в руде находится в виде гидрофосфатов железа и кальция, а также фосфата алюминия. Результаты исследования химического состава исходной руды методами мокрой химии показали, что по содержанию железа аятские руды близки керченским, лисаковским и бакчарским оолитовым рудам, но отличаются меньшим содержанием фосфора.

Согласно полученным результатам в процессе нагрева оолитовой руды в атмосфере воздуха происходит изменение массы образцов в температурных интервалах от 0 до 200°C за счёт испарения влаги, от 200°C до 400°C происходит диссоциация гидроксидов, от 400 до 600°C диссоциация карбонатов железа и 600 до 1200°C разложение более прочных карбонатов железа и марганца.

### ГЛАВА 3. ТВЕРДОФАЗНОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА И ФОСФОРА ООЛИТОВОЙ ЖЕЛЕЗНОЙ РУДЫ

#### 3.1. Термодинамический анализ процесса твердофазного восстановления железа и фосфора оолитовой железной руды

Для описания процессов, протекающих при восстановлении железа из руды, а также с целью прогнозирования результатов химического взаимодействия в сложной многокомпонентной системе проведён термодинамический расчет.

Моделирование проводили в программе TEPRA [116-117]. В расчете использованы данные о химическом составе руды Аятского месторождения в мас. % [8]: Fe – 37,1; Mn – 0,88; P – 0,37; S – 0,35; SiO<sub>2</sub> – 16,4; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 8,6; CaO – 1,6; MgO – 0,8; п.п.п. – 17,3. Для проведения расчета пересчитали исходный состав с учетом максимальной степени окисленности железа и марганца, а также с учётом отсутствия п.п.п. (таблица 3.1). Такой состав может быть получен при окислительном обжиге исходной руды. Расчет проведен на 100 г. обожжённой руды.

Таблица 3.1 – Состав руды используемый при термодинамическом расчете

	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P	S	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Сумма
масс. %	56,13	1,26	0,37	0,35	16,4	8,6	1,6	0,8	85,51
масса, г	65,64	1,47	0,43	0,41	19,18	10,06	1,87	0,94	100

Для выполнения расчетов в базу данных веществ программы ввели данные для фосфидов железа Fe<sub>3</sub>P и Fe<sub>2</sub>P. Теплоту образования, уравнение теплоемкости в интервале температур и энтропию из справочников [118-119]. Величину стандартной энтальпии  $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ}$  рассчитали исходя из допущения о линейной зависимости теплоемкости от температуры в интервале 0...298K по формуле:

$$H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ} = \int_0^{298} C_p dT = \int_0^{298} \frac{C_{p(298)}}{298} T dT = \frac{C_{p(298)}}{298} \cdot \frac{1}{2} (298^2 - 0^2) = \frac{298}{2} \cdot C_{p(298)}$$

Данные, использованные в термодинамическом расчете приведены в таблице 3.2.

После предварительных расчетов в методику внесли изменения. Во-первых, из базы данных удалили данные термодинамических величин  $\text{Fe}_2\text{P}$ , так как для образования такого соединения необходимо большее количество фосфора, который ограничен в системе, а также в интервале температур, для которого проводили расчет, это соединение не образовывалось, а появлялось лишь при температуре выше 1439К (при этих значениях  $\text{Fe}_3\text{P}$  в системе не существует).

Во-вторых, результаты предварительных расчетов со средними значениями теплоты образования и энтропии для  $\text{Fe}_3\text{P}$  не согласуются с экспериментальными результатами, полученными ранее. Так, температура начала восстановления фосфора превышала экспериментальные данные на 100°C. В расчете 952 °С, в экспериментах же уже при 850 °С в металлической фазе обнаруживался фосфор. В связи с этим в базу данных веществ внесли изменения в пределах, указанных в таблице 3.2. В итоге в базу данных программы внесли следующие величины для  $\text{Fe}_3\text{P}$ :  $\Delta_f H_{298}^0 = -172,41 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$ , а  $S_{298}^0 = 114,22 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}\cdot\text{К}}$ . При таких значениях  $T_{\text{н.в.}}$  составила уже 892°C.

Таблица 3.2 – Термодинамические данные для фосфидов железа  $\text{Fe}_3\text{P}$  и  $\text{Fe}_2\text{P}$

Соединение	$\Delta_f H_{298}^0$ [9], $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$S_{298}^0$ , [10] $\frac{\text{Дж}}{\text{моль}\cdot\text{К}}$	$C_p = a + b \cdot T \cdot 10^{-3} + c \cdot T^{-2} \cdot 10^5$ [9], $\frac{\text{Дж}}{\text{моль}\cdot\text{К}}$			Пределы $C_p$ [9], К	$H_{298}^0 - H_0^0$ , $\frac{\text{Дж}}{\text{моль}}$
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>		
$\text{Fe}_3\text{P}$	-164,01±8,4	101,67±12,55	117,11	13,067	-17,78	298- 1439	15076
$\text{Fe}_2\text{P}$	-160,25±8,4	72,38±8,37	76,73	17,046	-6,054	298- 1643	11187

Температурный интервал в расчете приняли 1000 – 1400 К. В данном интервале температур возможно селективное разделение фосфора и железа

при восстановлении. При меньшей температуре железо имеет низкую степень восстановления, а фосфор точно не восстанавливается, при больших температурах фосфор восстанавливается и селективного разделения не произойдет.

В качестве восстановителя при термодинамическом моделировании использовали углерод, источником которого может быть графит. Подбор количества восстановителя проведен на основе предварительных расчетов, и в работе представлены результаты расчетов, в которых количество углерода в системе принято в интервале 14,05...14,64 г. на 100 г. руды. При меньшем количестве углерода в заданном интервале температур фосфора в металлической фазе нет, при большем весь фосфор переходит в металл при  $T = T_{н.в.} = 892^\circ\text{C}$ . В интервале 14,05...14,24 г. С/100 г. руды в связи с недостатком СО в системе изменяется  $T_{н.в.}$ . В интервале 14,24...14,64 г. С/100 г. руды  $T_{н.в.}$  не меняется, а меняется лишь степень восстановления в зависимости от температуры.

Степень восстановления фосфора рассчитывалась по формуле:

$$\alpha_P = m_{P_{[Fe_3P]}} / (m_{P_{[Fe_3P]}} + m_{P_{[Ca_3P_2O_8]}})$$

Состав фаз выбран исходя из экспериментальных данных. В металлической фазе по результатам наших предварительных экспериментов отсутствует карбид железа, поэтому при термодинамическом моделировании карбид железа исключили. Состав оксидной фазы соответствует существующим в программе соединениям.

При недостатке углерода (14,05 г на 100 г руды) в заданном интервале температур с шагом  $5^\circ\text{C}$  в системе существуют следующие соединения (рисунок 3.1): С, СО, СО<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe, MnO, MnS, MgO·SiO<sub>2</sub>, 3(CaO)·P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, CaO·SiO<sub>2</sub>. Для значений массовых долей соединений С, MnO, MnS, MgO·SiO<sub>2</sub>, 3(CaO)·P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, CaO·SiO<sub>2</sub> на рисунке 3.1 используется вспомогательная ось (правая), а для остальных основная (левая). Как видно из рисунка 3.1, в этих условиях всё железо находится в металлической фазе, весь фосфор

в составе оксидной фазы в соединении  $3(\text{CaO})\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ . Изменения в системе происходят лишь вследствие протекания реакции  $\text{C} + \text{CO}_2 = 2\text{CO}$ .

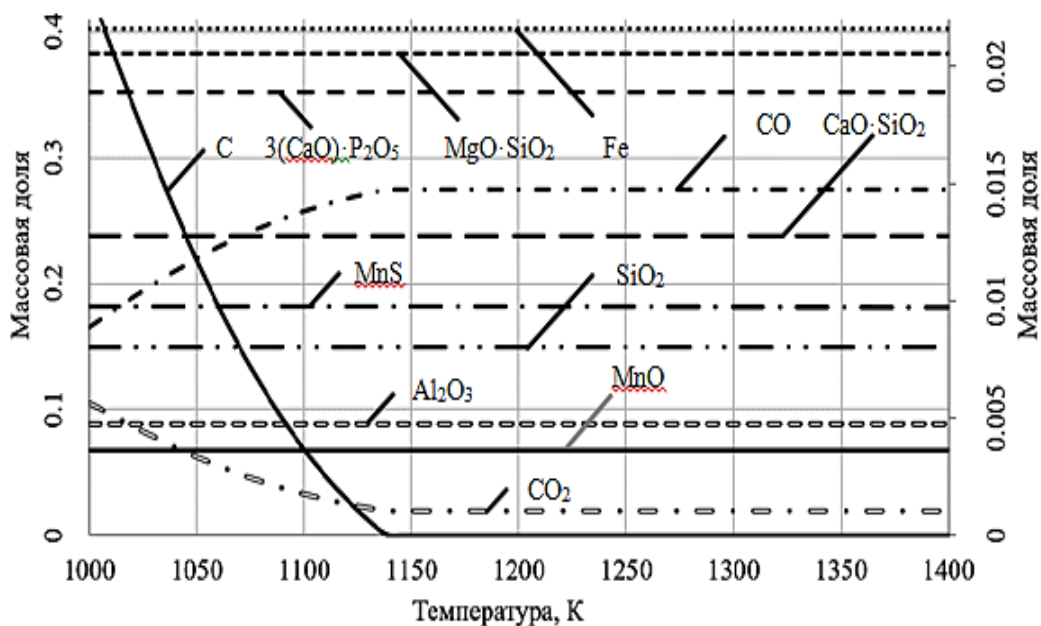


Рисунок 3.1– Состав системы с недостатком углерода для восстановления фосфора.

Влияние массы углерода на температуру начала восстановления фосфора в интервале 14,05...14,24 г. C/100 г руды показано в таблице 3.3 и на рисунке 3.2. Также в таблице 3.3 представлены данные о составе газовой фазы при температуре начала восстановления. В составе газовой фазы присутствуют лишь CO и  $\text{CO}_2$ , значения для которых представлены в объёмной доле.

На рисунке 3.3 приведен состав системы при промежуточном значении массы углерода 14,14 г C на 100 г руды.

Для значений массовых долей соединений C,  $\text{Fe}_3\text{P}$ , MnO, MnS,  $\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$ ,  $3(\text{CaO})\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  используется вспомогательная ось, а для остальных — основная. В этой системе при температуре 1279К появляется фосфид железа  $\text{Fe}_3\text{P}$ . С повышением температуры его количество в системе увеличивается, но полностью фосфор не восстанавливается. При этом снижается содержание  $3(\text{CaO})\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ , и высвобождающийся оксид кальция взаимодействует с оксидом кремния с образованием  $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ .

Таблица 3.3 – Влияние массы углерода на  $T_{н.в.}$  фосфора, и состав газовой фазы системы в интервале 14,05...14,24 г. С на 100 г. руды

Масса С, г.	$T_{н.в.}$ Р, К	СО, об. доля	СО <sub>2</sub> , об. доля	$\frac{CO}{CO_2}$
14,05	1405	0,9566	0,0434	22,04
14,06	1390	0,9573	0,0427	22,42
14,07	1375	0,9581	0,0419	22,86
14,08	1361	0,9588	0,0412	23,27
14,09	1347	0,9596	0,0404	23,75
14,1	1333	0,9603	0,0397	24,19
14,11	1319	0,9611	0,0389	24,71
14,12	1305	0,9618	0,0382	25,18
14,13	1292	0,9625	0,0375	25,67
14,14	1279	0,9632	0,0368	26,17
14,15	1266	0,9640	0,036	26,78
14,16	1253	0,9647	0,0353	27,33
14,17	1240	0,9654	0,0346	27,90
14,18	1227	0,9662	0,0338	28,59
14,19	1215	0,9669	0,0331	29,21
14,2	1202	0,9676	0,0324	29,86
14,21	1191	0,9684	0,0316	30,65
14,22	1180	0,9691	0,0309	31,36
14,23	1169	0,9698	0,0302	32,11
14,24	1165	0,9701	0,0299	32,44
14,25	1165	0,9701	0,0299	32,44

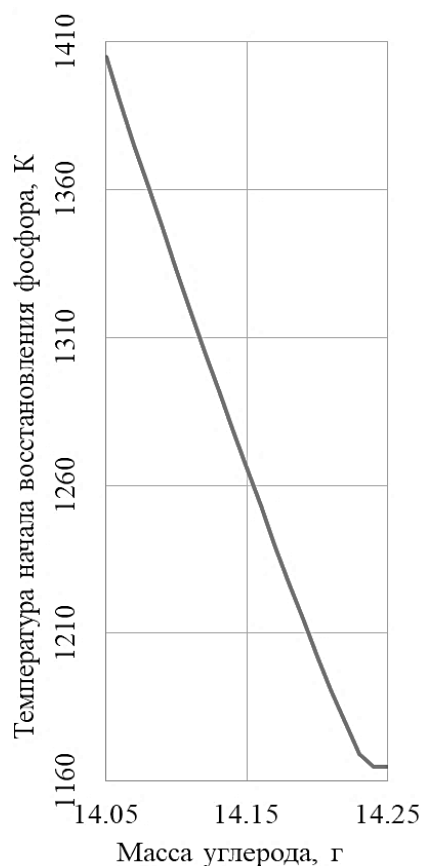


Рисунок 3.2. Влияние массы углерода на температуру начала восстановления фосфора.

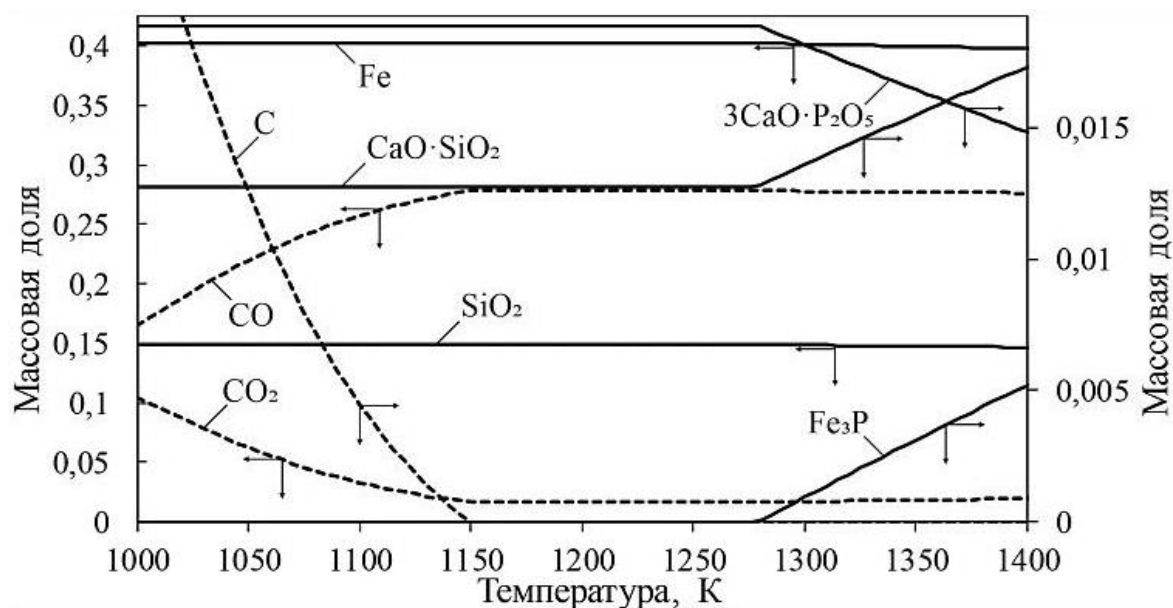


Рисунок 3.3 – Состав системы при массе углерода 14,14 г. на 100 г. руды.



Влияние массы углерода на степень восстановления фосфора в интервале 14,24...14,64 г С/100 г руды показано в таблице 3.4 и на рисунке 3.4. Соотношение  $\text{CO}/\text{CO}_2$  в таблице 3.4 рассчитано на основе состава газовой фазы в объёмных долях. С увеличением массы углерода в системе степень восстановления фосфора растет. При этом пока степень восстановления не достигла 100 % соотношение  $\text{CO}$  к  $\text{CO}_2$  не меняется.

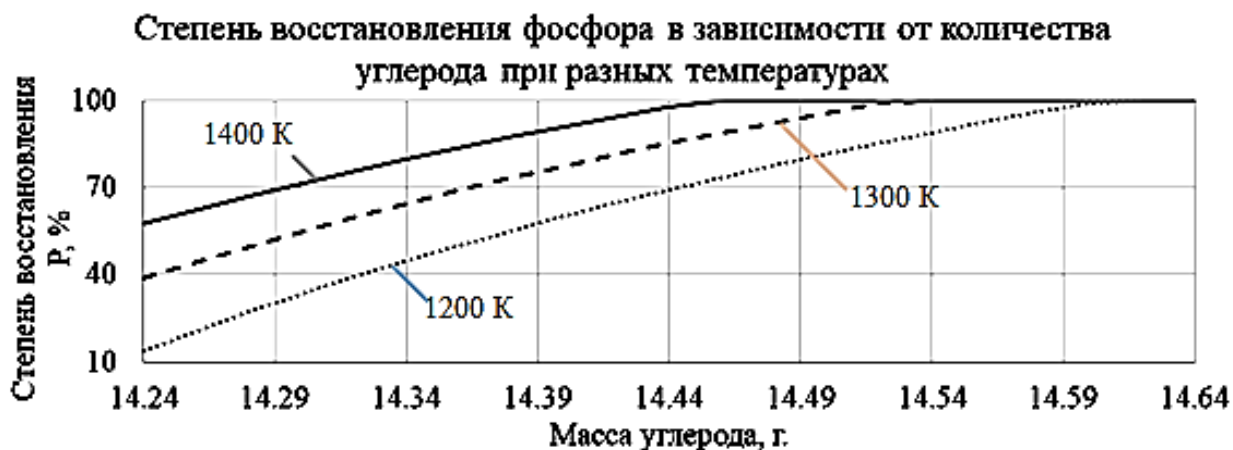


Рисунок 3.4 – Влияние массы углерода на степень восстановления фосфора при разных значениях температуры.

Таблица 3.4 – Влияние массы углерода на степень восстановления фосфора, и состав газовой фазы системы в интервале 14,24...14,64 г С на 100 г руды

Масса углерода, г	$\alpha_p$ при температуре			$\text{CO}/\text{CO}_2$ , при температуре		
	1200 К	1300 К	1400 К	1200 К	1300 К	1400 К
14,24	13,89	38,71	57,61	30,06	25,40	22,22
14,26	20,70	44,33	62,42	30,06	25,40	22,22
14,28	27,16	49,70	67,01	30,06	25,40	22,22
14,3	33,30	54,83	71,42	30,06	25,40	22,22
14,32	39,15	59,73	75,65	30,06	25,40	22,22
14,34	44,73	64,42	79,70	30,06	25,40	22,22
14,36	50,05	68,92	83,60	30,06	25,40	22,22
14,38	55,13	73,22	87,35	30,06	25,40	22,22
14,4	60,00	77,36	90,95	30,06	25,40	22,22
14,42	64,65	81,33	94,43	30,06	25,40	22,22
14,44	69,11	85,14	97,77	30,06	25,40	22,22
14,46	73,39	88,81	100	30,06	25,40	22,47
14,48	77,49	92,35	100	30,06	25,40	23,29
14,5	81,44	95,75	100	30,06	25,40	24,17
14,52	85,23	99,03	100	30,06	25,40	25,11
14,54	88,88	100	100	30,06	26,11	26,12

Продолжение таблицы – Таблица 3.4

Масса углерода, г	$\alpha_p$ при температуре			CO/CO <sub>2</sub> , при температуре		
	1200K	1300K	1400K	1200K	1300K	1400K
14,56	92,39	100	100	30,06	27,20	27,21
14,58	95,77	100	100	30,06	28,38	28,38
14,6	99,03	100	100	30,06	29,65	29,66
14,62	100	100	100	31,03	31,04	31,05
14,64	100	100	100	32,55	32,55	32,56

На рисунке 3.5 представлен состав системы при массе углерода 14,5 г на 100 г руды. Для значений массовых долей соединений C, Fe<sub>3</sub>P, MnO, MnS, MgO·SiO<sub>2</sub>, 3(CaO)·P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, CaO·SiO<sub>2</sub> используется вспомогательная ось, а для остальных – основная. Температура начала восстановления фосфора при таком количестве углерода уже составляет 1165К. В системе появляется фосфид железа, а затем до 1340К весь фосфор переходит в фосфид.

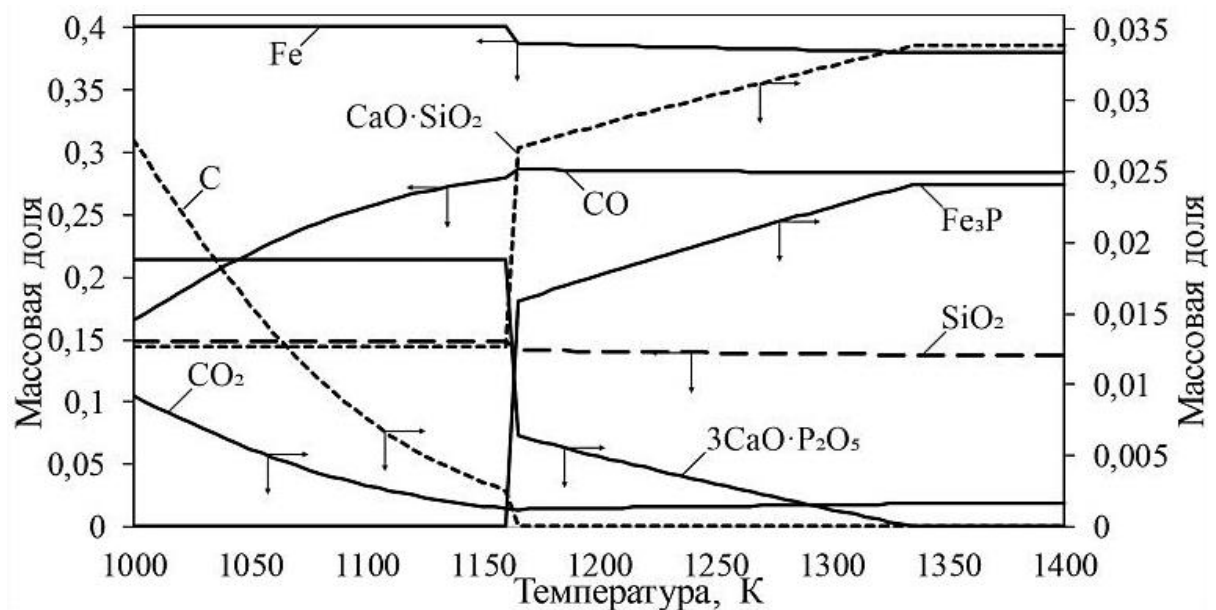


Рисунок 3.5 – Состав системы при массе углерода 14,5 г. на 100 г. руды.

При наличии углерода в системе более 14,62 г. на 100 г. руды линии веществ (кроме углерода, CO и CO<sub>2</sub>) на графике состава системы горизонтальные со скачком в точке 1165К. В данной работе не представлены в связи с их малой информативностью.

## **3.2. Экспериментальное исследование процесса твердофазной металлизации оолитовой железной руды**

### **3.2.1. Методика исследования**

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 (рисунок 3.6). 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. Согласно методике расчета [120] равновесный состав газовой фазы при температуре 1000К и давлении 1 атм. в рабочем пространстве печи с графитовым нагревателем составит 28,06% CO, 4,03% CO<sub>2</sub>, и 67,91% N<sub>2</sub>. С повышением температуры содержание CO в газовой фазе будет увеличиваться и при 1273К достигнет 34,58%, в то время как содержания CO<sub>2</sub> и N<sub>2</sub> будут уменьшаться и составят 0,07 и 65,35% соответственно.

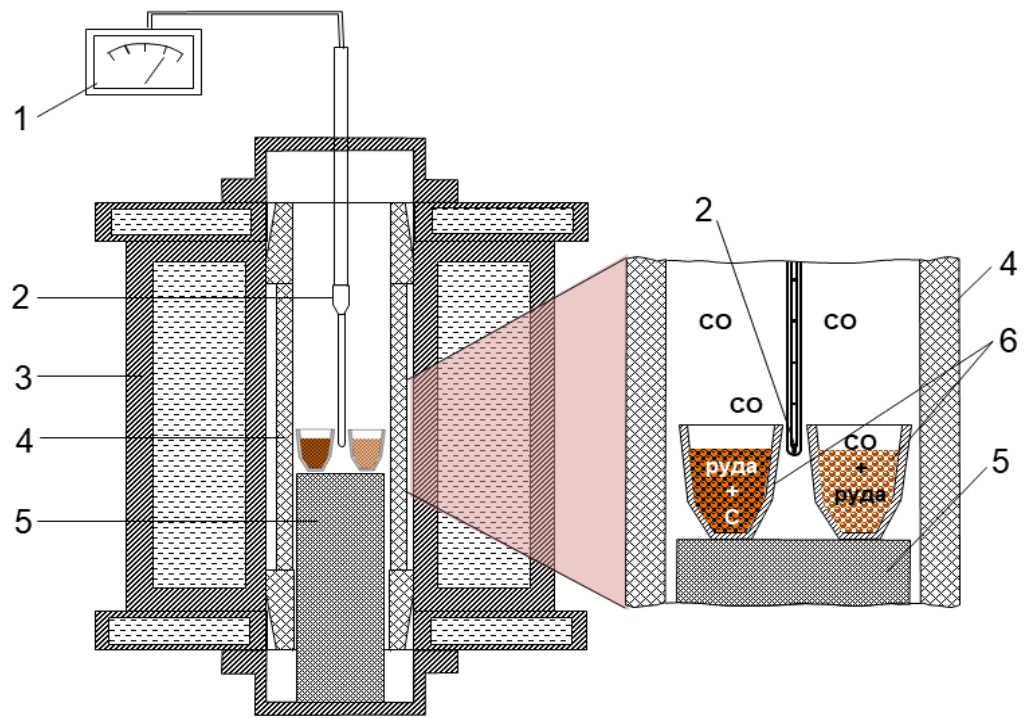


Рисунок 3.6 – Схема экспериментальной установки: 1 – мультиметр, 2 – термопара, 3 – корпус печи, 4 – нагреватель, 5 – графитовая подложка; 6 – образцы материалов.

Объектом исследования были порошки оолитовой железной руды Аятского месторождения с фракцией 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 до 0,6% фосфора и до 3,0-3,5% глинозема. Причем их обогащение

приводит к увеличению глинозема в концентрате до 5,0-6,0 %. Положительное качество этих руд – чистота по сере (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 СО газовой фазы, а в нижних тиглях находились в смеси с порошком графита и взаимодействовали также с твердым углеродом. Печь нагревали до температуры 1000°С и выдерживали при этой температуре 5 часов (рисунок 3.7).

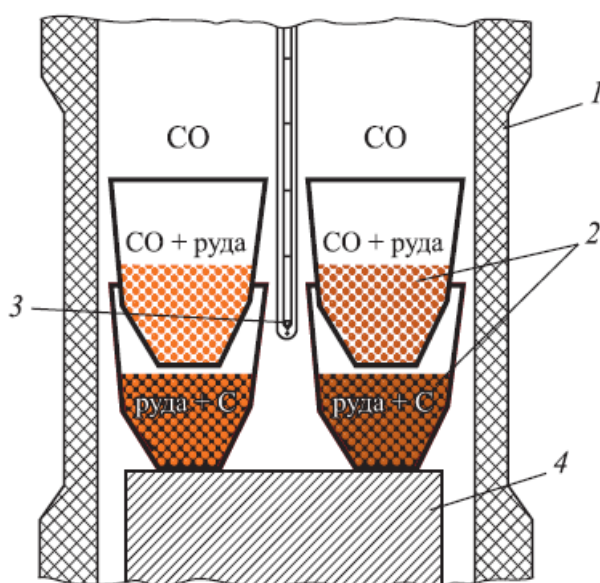


Рисунок 3.7 – Схема расположения тиглей с образцами руд в рабочем пространстве печи Таммана: 1 – графитовый нагреватель, 2 – тигли с образцами, 3 – термопара, 4 – подставка.

После окончания выдержки тигли с образцами охлаждали вместе с печью до комнатной температуры. Смесь образцов с порошком графита рассевали для удаления остатков углерода и отбирали образцы для микрорентгеноспектрального и рентгенофазового анализа, который проводили параллельно с исходными образцами и восстановленными в атмосфере СО. Химический состав фаз определяли микрорентгеноспектральным методом.

### 3.2.2. Результаты экспериментов по восстановлению железа и фосфора

На рисунке 3.8 показаны результаты РФА образцов исходных руд Лисаковского и Аятского месторождений. Оба образца содержат гетит  $\text{FeO}(\text{OH})$ , магнетит  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и кварц  $\text{SiO}_2$ . В руде Аятского месторождения фосфор присутствует в виде фосфата алюминия  $\text{AlPO}_4$  и гидрофосфата железа  $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , а в образцах лисаковской руды – в составе гидрофосфата кальция  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

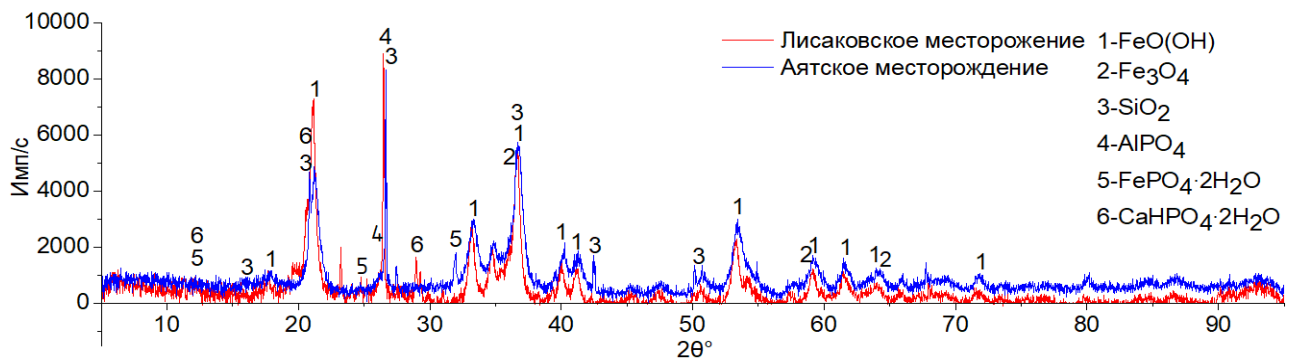


Рисунок 3.8 – Дифрактограммы образцов исходных руд Лисаковского и Аятского месторождений.

Результаты экспериментов свидетельствуют о том, что при температуре  $850^\circ\text{C}$  в образцах руды восстанавливаются и железо и фосфор (рисунок 3.9). Из данных таблицы 3.5 следует, что в контакте с твердым углеродом в металлической фазе содержание фосфора составляет 1,0...1,3 ат. % (рисунок 3.9, спектры 1, а и 2, а), что значительно больше, чем при восстановлении в атмосфере  $\text{CO}$ . Однако восстановление в этих условиях произошло неполное, так как железо и фосфор присутствуют и в оксидной фазе.

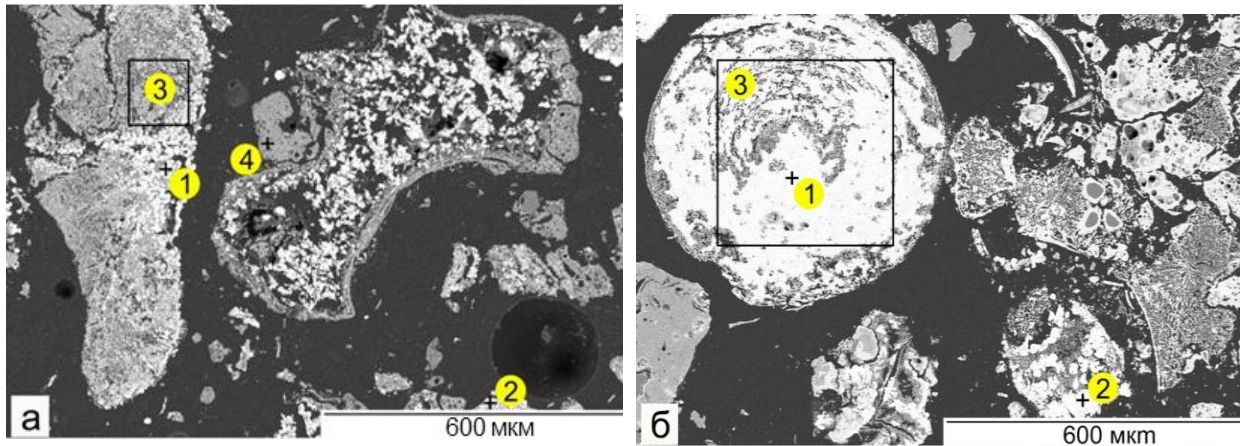


Рисунок 3.9 – Участки и точки анализа руды после восстановительного обжига при температуре 850°C углеродом (а) и CO (б).

При этой температуре и восстановлении монооксидом CO металлическая фаза выделилась не во всех оолитовых структурах. В одной оолитовой структуре железо и фосфор находятся в оксидной фазе (таблица 3.5, спектры 1,б и 3,б), в другой – часть железа и фосфора находится в металлической фазе (таблица 3.5, спектр 2,б).

Таблица 3.5 – Содержание элементов после восстановительного обжига при температуре 850 °С, ат. %:

Участок анализа	O	Al	Si	P	Fe
Спектр 1 (см. рисунок 3.7, а)	0,0	0,0	0,0	1,0	99,0
Спектр 2 (см. рисунок 3.7, а)	0,0	0,0	0,0	1,3	98,7
Спектр 3 (см. рисунок 3.7, а)	57,4	9,7	15,8	1,0	16,2
Спектр 4 (см. рисунок 3.7, а)	45,2	11,4	18,1	0,1	25,2
Спектр 1 (см. рисунок 3.7, б)	59,9	0,8	5,5	0,4	33,4
Спектр 2 (см. рисунок 3.7, б)	0,0	0,0	0,0	0,2	99,8
Спектр 3 (см. рисунок 3.7, б)	59,5	2,4	4,0	0,8	33,4

При температуре 1000°C восстановление железа и углеродом и монооксидом углерода происходит во всех образцах. На представленных, на рисунке 3.10 данных видно, что в контакте с твёрдым углеродом железо практически полностью восстановлено, а в оксидной фазе железо осталось в количестве 8,2 ат. % (рисунок 3.10, 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, контактиро-

вавших с твёрдым углеродом (рисунок 3.10,б).

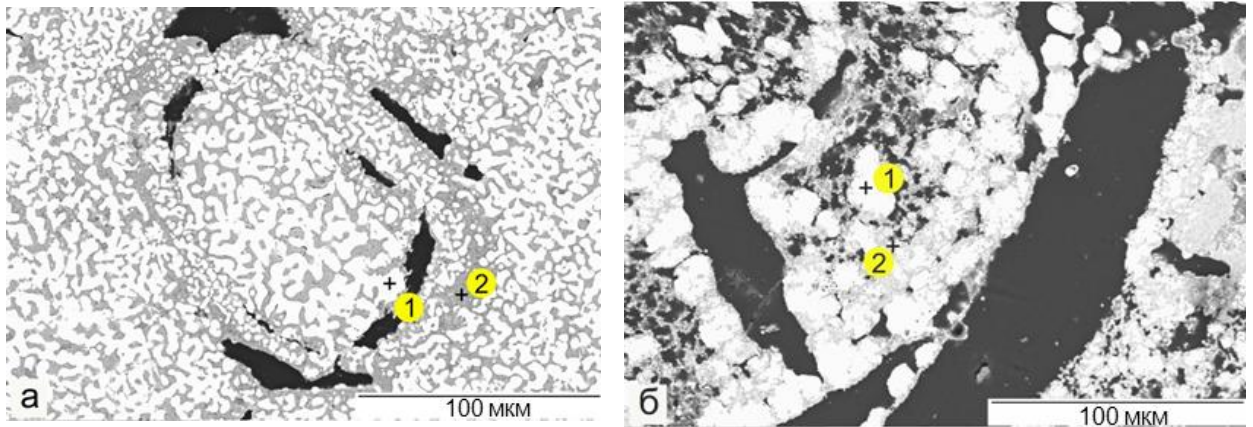


Рисунок 3.10 – Участки руды после восстановительного обжига при температуре 1000 °С и времени выдержки 3 часа в контакте с графитом (а) и в атмосфере СО (б).

Таблица 3.6 – Содержание элементов после восстановительного обжига при температуре 1000°С и выдержки 3 часа в контакте с графитом (а) и в атмосфере СО (б), ат. %

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

Из данных таблицы 3.6 следует также, что при восстановлении только газообразным СО содержание фосфора в металле меньше по сравнению с восстановлением твёрдым углеродом (спектр 1,а и 2,а). В то же время в оксидной фазе при восстановлении в атмосфере СО содержание железа выше (спектр 2,б), чем при восстановлении твёрдым углеродом (спектр 2,а).

Образцы после восстановительного обжига с твёрдым углеродом и в атмосфере СО при температуре 1000°С с выдержкой 3 часа подвергли размолу и рентгеноструктурному фазовому анализу для определения фаз в восстановленном образце. Результаты расшифровки рентгенограммы образцов представлены на рисунке 3.11. По результатам рентгеноструктурного фазо-



вого анализа во всех образцах присутствуют  $\alpha$ -железо, магнетит  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , кварц  $\text{SiO}_2$  и берленит  $\text{AlPO}_4$ . При восстановлении в контакте твердым углеродом фосфор в металлизированных образцах присутствует только в виде  $\text{AlPO}_4$  (рисунок 3.11, а), в то время как в образцах, восстановленных в атмосфере  $\text{CO}$ , обнаруживаются фазы фосфатов железа  $\text{FePO}_5$ , кальция  $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$  и алюминия  $\text{AlPO}_4$  (рисунок 3.11, б).

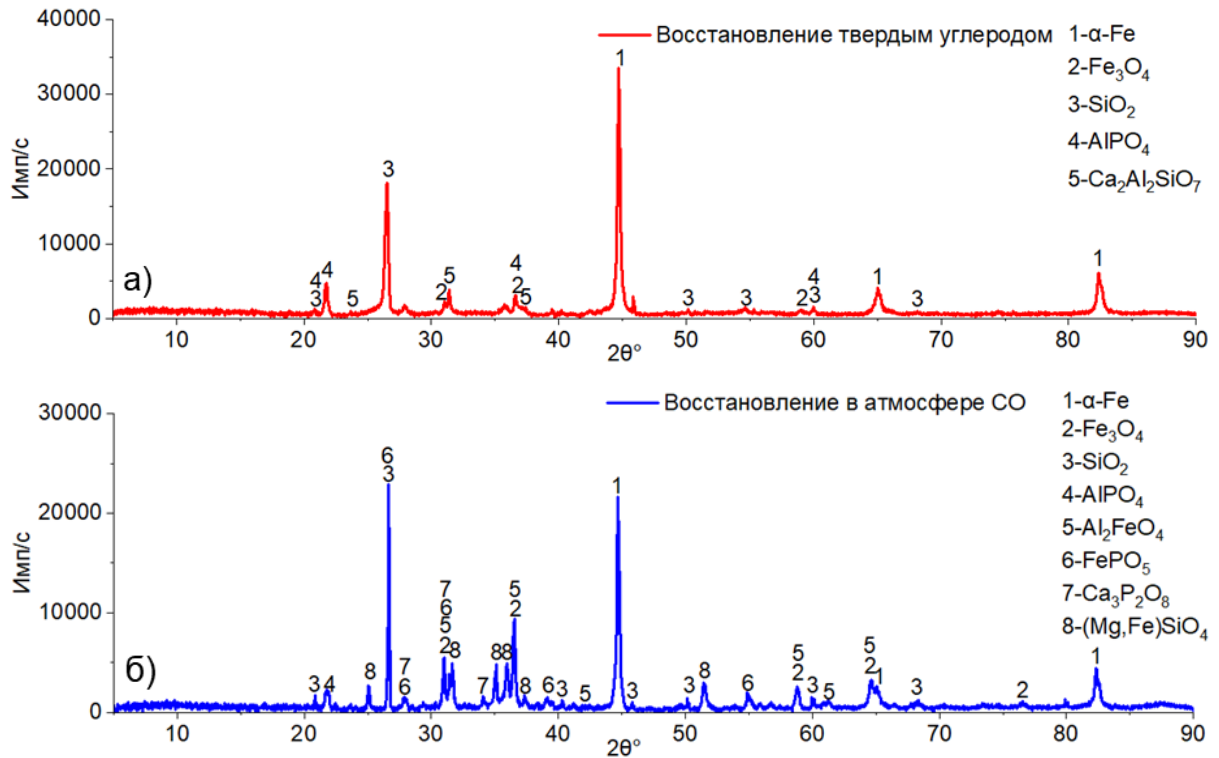


Рис. 3.11 – Дифрактограмма железной руды Аятского месторождения после восстановительного обжига твёрдым углеродом (а) и монооксидом углерода.  $\text{CO}$  (б) при температуре  $1000^\circ\text{C}$  и времени выдержки 3 часа.

На рисунке 3.12 представлены результаты РФА образцов после восстановительного обжига оолитовых руд Лисаковского и Аятского месторождений. На дифрактограмме образцов, восстановленных в атмосфере оксида  $\text{CO}$  (рисунок 3.12, а), наблюдается большее количество пиков и, соответственно, количество присутствующих фаз по сравнению с образцами, обожженными в контакте с порошком графита (рисунок 3.12, б).

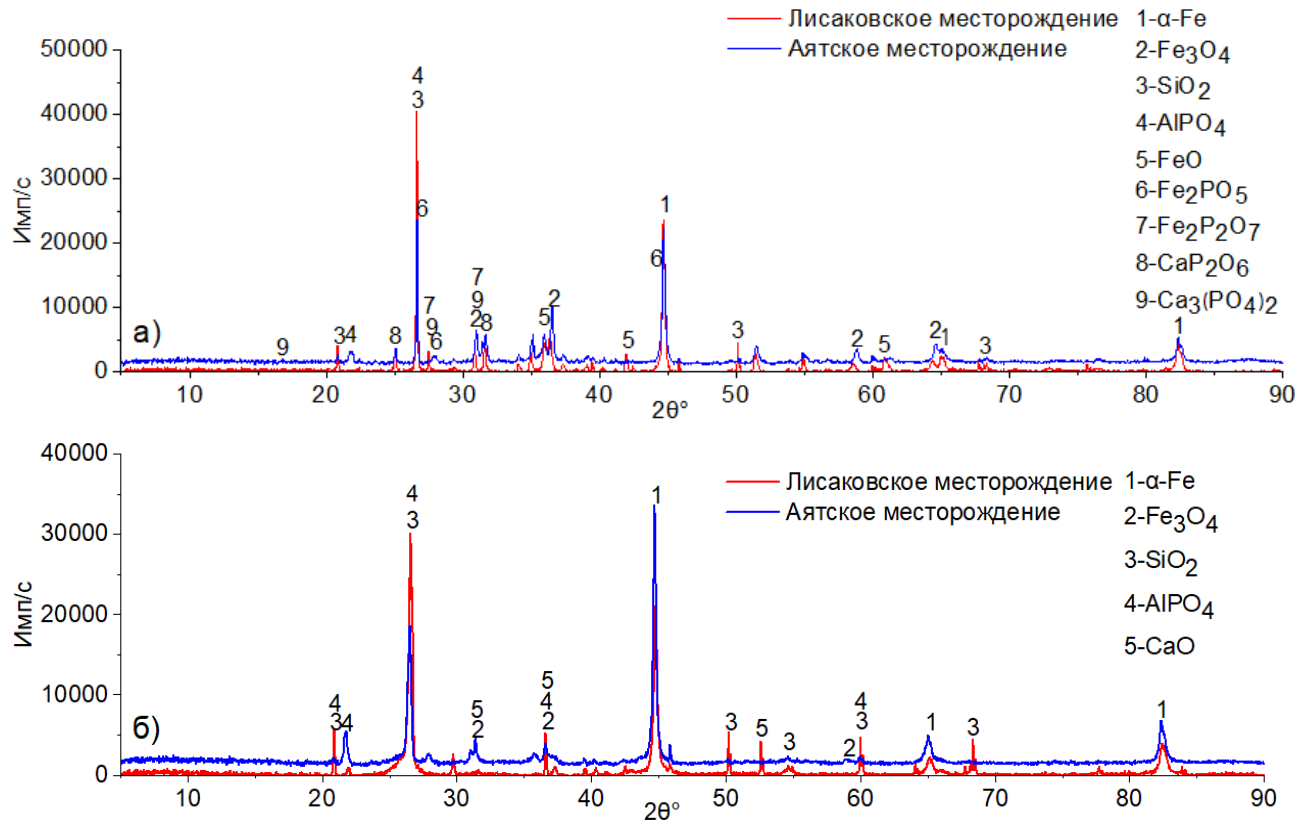


Рисунок 3.12 – Дифрактограмма оолитовых руд после восстановительного обжига монооксидом углерода  $\text{CO}$  (а) и твёрдым углеродом (б).

По результатам РФА во всех образцах присутствуют  $\alpha$ -железо, магнетит  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , кварц  $\text{SiO}_2$  и берленит  $\text{AlPO}_4$ . В образцах, обожженных в атмосфере  $\text{CO}$ , фосфор присутствует в составе фосфатов железа и кальция, в виде  $\text{FeP}_2\text{O}_7$  и  $\text{FePO}_4$ ,  $\text{CaP}_2\text{O}_6$  и  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  (рисунок 3.12, а), в то время как в образцах, контактировавших с углеродом, фосфатов железа и кальция нет. В лисаковской руде обнаруживается оксид кальция  $\text{CaO}$  (рисунок 3.12, б).

Исследование аншлифов обожженных руд показало, что как в контакте с углеродом, так и в атмосфере  $\text{CO}$  металлическая фаза железа образовалась и на поверхности, и внутри частиц руды (рисунок 3.13), но восстановление твёрдым углеродом привело к образованию более четко очерченных плотных металлических структур (рисунок 3.13, г).

В таблице 3.7 представлены усреднённые результаты микрорентгеноспектрального анализа содержания элементов в точках и участках анализа в образцах металлизированных руд. Так, по результатам анализа участков 1а, 3а,

5а (таблица 3.7) среднее содержание фосфора 0,1 % ат., железа – 99,9 % ат.

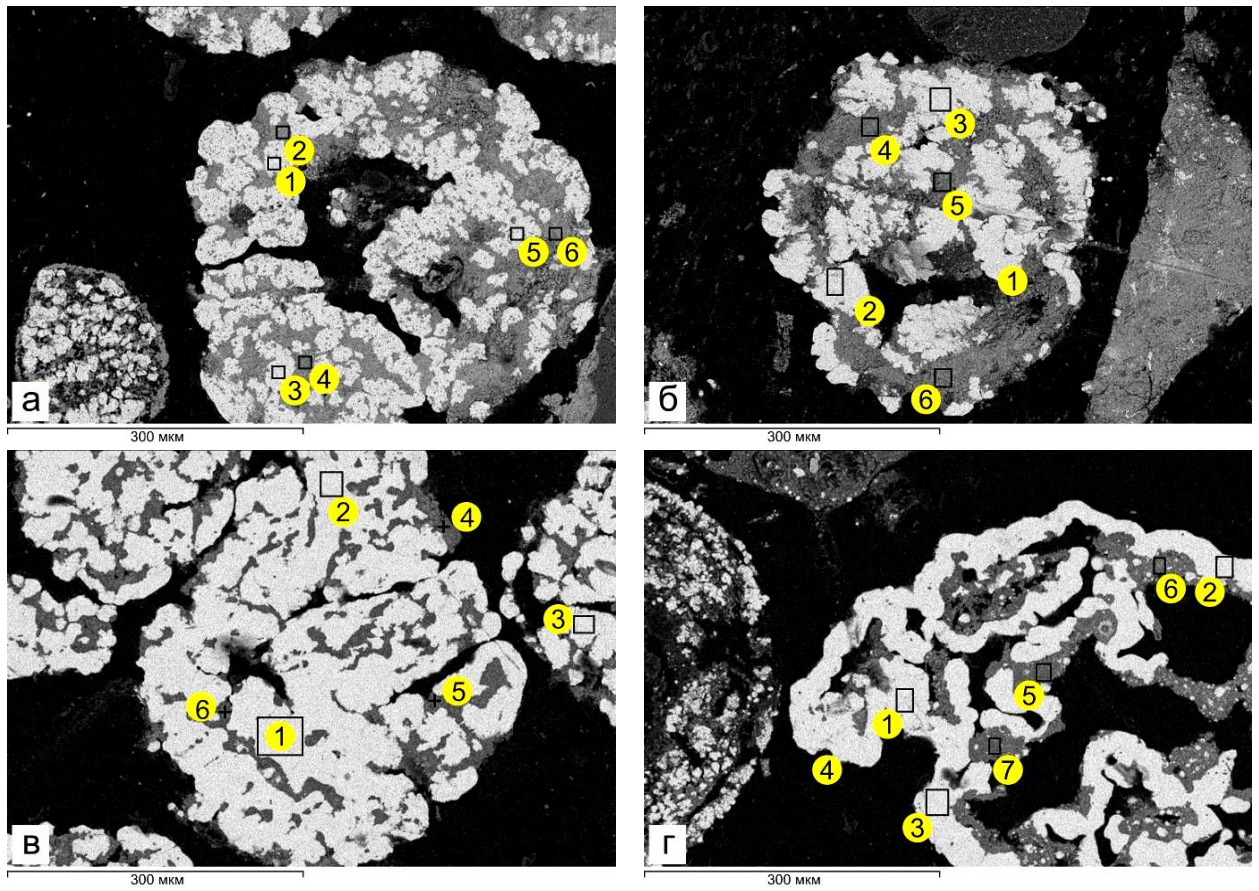


Рисунок 3.13 – Распределение металлических и неметаллических фаз в образцах руд Лисаковского (а, в) и Аятского (б, г) месторождений после восстановления монооксидом углерода CO (а, б) и твердым углеродом (в, г).

Таблица 3.7 – Среднее содержание элементов по результатам анализа металлизированных образцов

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

В результате обжига в контакте с углеродом в рудах обоих месторождений железо восстановилось почти полностью (содержание в остаточных

оксидах 5-7%), а при восстановлении в атмосфере CO содержание железа в оксидной фазе сохранилось на уровне примерно 20%. При этом в железе, восстановленном в атмосфере CO, фосфор в металле не превышает 0,1%, в то время как после восстановления железа твёрдым углеродом оно содержит 2,5-3,0% фосфора.

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.

### 3.3. Заключение по главе 3

Проведен термодинамический расчет и анализ условий селективного твердофазного восстановления железа при восстановительном обжиге оолитовой руды Аятского месторождения. Согласно результатам термодинамического расчета селективное восстановление железа может быть реализовано при восстановлении газообразным оксидом углерода и точно заданном составе газовой фазы даже при относительно высоких (до 1132°C) значениях температуры.

Экспериментальные результаты твердофазного восстановления показали, что уже при температуре 850°C в металлической фазе обнаруживается и железо и фосфор. При восстановлении твёрдым углеродом содержание фосфора в металлической фазе выше по сравнению с восстановлением только монооксидом CO. При повышении температуры до 1000°C площадь, занимаемая на шлифе металлическим железом, увеличивается как при контакте руды с твёрдым углеродом, так и только в атмосфере CO. При температуре 1000°C и восстановлении монооксидом углерода в металле удается получить минимальное (порядка 0,1 ат. %) содержание фосфора, в то время как при восстановлении твёрдым углеродом содержание фосфора находится на

уровне примерно 1,5-3,5 ат. %. Поэтому из результатов экспериментов следует сделать вывод, что в атмосфере СО можно селективно восстановить железо и получить металл с минимальным содержанием фосфора.

Использование аятских и лисаковских руд при одинаковых условиях восстановления подтвердило принципиальную возможность селективного восстановления железа в слабо восстановительной атмосфере монооксидом углерода СО. По результатам рентгенофазового анализа в данных условиях фосфор практически не восстанавливается монооксидом углерода ни из гидрофосфатов железа и кальция, ни из фосфатов алюминия, в то время в контакте с твёрдым углеродом фосфор полностью восстанавливается и переходит в металлическую фазу при тех же условиях из гидрофосфатов кальция и железа, но не восстанавливается из фосфата алюминия.

## **ГЛАВА 4. МЕТАЛЛИЗАЦИЯ БРИКЕТОВ ЭКСТРУЗИИ (БРЭКСОВ) И ОКАТЫШЕЙ ИЗ ООЛИТОВОЙ ЖЕЛЕЗНОЙ РУДЫ**

Для технологий бездоменной (бескоксовой) металлургии используется только окускованное сырье и, прежде всего, окисленные окатыши. Однородность фракционного состава, высокий уровень газораспределения, облегченный сход металлизированного сырья, минимум пылевыведения и потерь сырья обусловили широкое использование окатышей в технологии шахтный агрегат – электропечь.

В нашем случае оолитовые железные руды Аятского месторождения не имеют однородную фракцию, кроме того, как сказано выше, включают несколько типов руды, что делает целесообразным окускование их на окатыши или брикеты. Также изготовление окатышей и брэксов и их изучение при металлизации позволяет в дальнейшем облегчить выбора оборудования при разработке технологической схемы.

### **4.1. Изготовление окатышей и брэксов в лабораторных условиях**

Окатыши и брэксы изготавливали по схеме, приведенной на рисунке 4.1. Способ получения окатышей и брэксов заключался в использовании материала 8%-й влажности без всяких добавок. Такой способ получения окатышей и брэксов определяет само состояние материала – его мелкодисперсность и слипаемость, т. е. наличие природного глинистого связующего. Для компактирования исходную оолитовую руду измельчали на дисковом истирателе до фракции менее 0,2 мм, после чего помещали в ёмкость, заливали водой и перемешивали до равномерного распределения влаги в шихте.



Рис. 4.1 – Схема изготовления окатышей и брикетов экструзии (брэксов).

Часть влажной шихты порциями помещали в лабораторный экструдер, где за счет подачи материала шнеком и его продавливания через фильеру получали влажные брэксы необходимой формы. Полученные брэксы имели диаметр 8 мм и длину 15–45 мм. Влажные брэксы в течение суток сушили на воздухе при комнатной температуре, чтобы избежать возможного образования трещин при интенсивном выделении влаги в результате резкого нагрева. Затем помещали в корундовый тигель и обжигали в муфельной печи в окислительной атмосфере для избавления от влаги и упрочнения за счет твердофазного спекания при температуре 900°C и выдержке 15 мин.

Часть влажной шихты загружали в лабораторный барабанный окомкователь, где за счет перекачивания материалов и поверхностного натяжения получали окатыши. Получаемые «сырые» окатыши имели диаметр от 5 до 15 мм. Влажные окатыши в течение суток при комнатной температуре сушили на воздухе для предотвращения их разрушения при обжиге. Если сырые окатыши быстро нагреть, то интенсивное выделение паров приводит к их разрыву, что называется термическим шоком. После сушки окатыши также обжигали при температуре 900°C и выдержке 15 мин в муфельной печи. Вид сырых и готовых окатышей и брэксов приведен на рисунке 4.2.

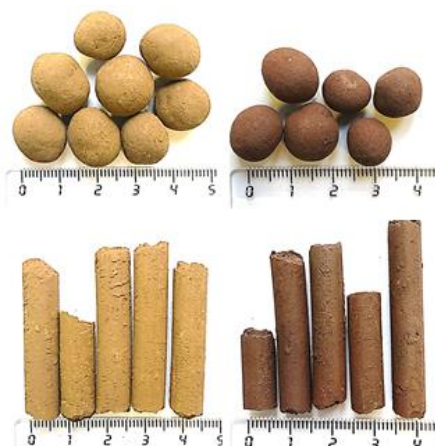


Рисунок 4.2 – Вид сырых и обожженных окатышей и брэксов.

Обожженные и не обожженные окатыши и брэксы разного размера исследовали на разрушающую нагрузку с помощью гидравлического пресса, фиксирующего максимальную нагрузку на окатыш, результаты которого приведены в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Результаты испытания окатышей и брэксов на сжатие

Исследуемый образец	Разрушающая нагрузка, кгс/окатыш
Окатыш не обожженный, d–5 мм	3,8
Окатыш обожженный, d–5 мм	28,2
Окатыш не обожженный, d–10 мм	6,9
Окатыш обожженный, d–10 мм	36,4
Окатыш не обожженный, d–15 мм	9,1
Окатыш обожженный, d–15 мм	40,6
Брэкс не обожженный, d–8 мм	48,8
Брэкс обожженный, d–8 мм	54,9

Из результатов следует, что сырые окатыши диаметром 5 мм имеют минимальную нагрузку (3,81 кгс), но после окислительного обжига их прочность увеличивается и разрушающая нагрузка достигает 28,2 кгс. С увеличением размеров окатышей их прочность также увеличивается, и разрушающая нагрузка обожженных окатышей диаметром 15 мм составляет 40,6 кгс. По сравнению с ними брэксы диаметром 8 мм, полученные методом жесткой экструзии, имеют более высокие прочностные свойства даже без окислительного обжига. Разрушающая нагрузка сырых брэксов составляет 48,8 кгс,



а после обжига уже 54,9 кгс.

Таким образом, полученные сырые окатыши характеризуются высокими показателями прочности на сжатие, которая колебалась в пределах 3,8-9,1 кгс/окатыш, по сравнению с железорудными окатышами с бентонитовой глиной, где прочность на сжатие составляет 1-3 кгс/окатыш. После обжига при температуре 900°C полученные окатыши имеют недостаточную прочность (28,2–40,6 кгс/окатыш), так как для железорудных окатышей в процессе Мидрекс требования по прочности на сжатие составляет не менее 220 кгс/окатыш, однако в данном случае обжиг окатышей производится на конвейерной машине до температуры до 1300°C.

## 4.2. Металлизация окатышей и брэксов твердым углеродом и монооксидом углерода

### 4.2.1. Методика экспериментов по металлизации окатышей и брэксов

Для исследования поведения брикетов экструзии и окатышей при твердофазной металлизации, а также для сравнения с порошкообразной рудной частью восстановительный обжиг проводили в атмосфере СО и контакте с твердым углеродом.

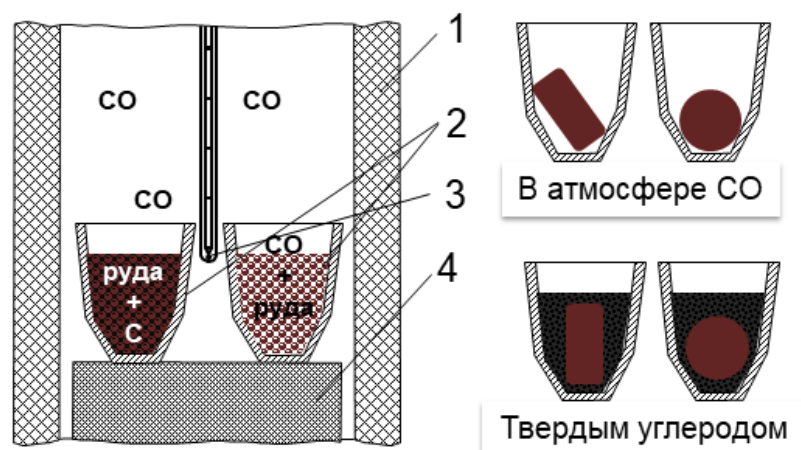


Рисунок 4.3 – Схема расположения тиглей с образцами руд в рабочем пространстве печи Таммана: 1 – графитовый нагреватель, 2 – тигли с образцами, 3 – термопара, 4 – подставка.

Эксперименты, как и предыдущие, проводили 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 температурах 3 часа. По окончании выдержки материал охлаждался вместе с печью, после чего полученные образцы извлекали из корундовых тиглей, взвешивали и рассчитывали потерю массы при восстановительном обжиге.

Также исходные и металлизированные образцы залили эпоксидной смолой, шлифовали и исследовали с помощью электронного сканирующего микроскопа. Химический состав фаз определяли микрорентгеноспектральным методом.

#### 4.2.2. Результаты экспериментов по металлизации окатышей и брэксов

По результатам измерений потери массы металлизированных образцов (таблица 4.2) можно заметить, что при температуре 1050°C и восстановлении в засыпке твердым углеродом масса окатыша и брэкса уменьшается на 15-20 % больше по сравнению с образцами без засыпки, когда восстановление происходит за счёт СО. В то же время, при температуре 950°C разница потери массы составило 2,4 %. При обжиге в атмосфере СО окатыш по сравнению с брэксом теряет массу больше, а в твердом углероде уже брэкс теряет больше массы.

Таблица 4.2 – Изменение массы образцов при восстановительном обжиге.

Температура, °С	Время восстан., час	Восстановитель	Образец	Масса исходного образца, г	Масса образца после обжига, г	Потеря массы, %
950	3	Монооксид углерода	Окатыш	2,778	2,550	8,2
		Твердый углерод	Окатыш	2,887	2,642	8,4
		Монооксид углерода	Брэкс	3,140	2,885	8,1
		Твердый углерод	Брэкс	3,007	2,765	10,0
		Монооксид углерода	Порошок	4,652	4,195	9,8
		Твердый углерод	Порошок	5,496	4,730	13,9

Продолжение таблицы – Таблица 4.2

Температура, °С	Время восстан., час	Восстановитель	Образец	Масса исходного образца, г	Масса образца после обжига, г	Потеря массы, %
1000	3	Монооксид углерода	Окатыш	5,069	4,610	9,1
		Твердый углерод	Окатыш	5,925	5,231	11,7
		Монооксид углерода	Брэкс	5,257	4,776	9,2
		Твердый углерод	Брэкс	5,927	5,222	11,9
		Монооксид углерода	Порошок	5,060	4,256	11,6
		Твердый углерод	Порошок	5,140	4,272	16,9
1050	3	Монооксид углерода	Окатыш	2,148	1,838	14,4
		Твердый углерод	Окатыш	2,901	2,404	17,1
		Монооксид углерода	Брэкс	2,216	1,901	14,2
		Твердый углерод	Брэкс	2,545	2,090	17,8
		Монооксид углерода	Порошок	5,336	4,558	14,6
		Твердый углерод	Порошок	5,035	4,160	17,4

На рисунке 4.4 представлены изображения участков исходного окатыша (а) и брэкса (б), полученные с помощью электронного микроскопа. После измельчения исходной руды перед окускованием видно разрушение оолитов, которые имеют круглую, реже овальную форму и концентрически-скорлуповатое строение. В таблице 4.2 представлен химический состав исходных образцов, полученный с помощью микрорентгеноспектрального анализа на электронном микроскопе.

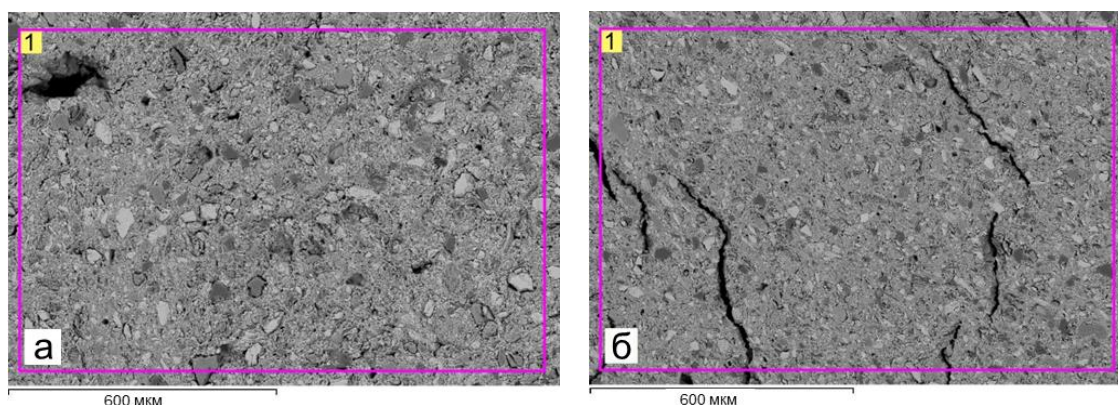


Рисунок 4.4 – Участки исходных образцов окатыша (а) и брэкса (б).

Таблица 4.3 – Содержание элементов в исходном окатыше и брэксе, ат. %

Участок анализа	O	Mg	Al	Si	P	S	Mn	Fe
Спектр 1 (см. рисунок 4.4, а)	63,7	0,9	5,3	10,0	0,5	2,4	0,4	16,8
Спектр 1 (см. рисунок 4.4, б)	65,0	0,0	5,0	10,4	0,2	3,2	0,3	15,8

Результаты металлизации окатышей и брэксов твердом углеродом и восстановительной атмосферой (CO), представлены на рисунках 4.5–4.6 и в табл. 4.4–4.5. После восстановительного обжига окатыши и брэксы приобретают магнитные свойства, так как при данных условиях железо частично восстановилось до магнетита и что привело к появлению магнитных свойств.

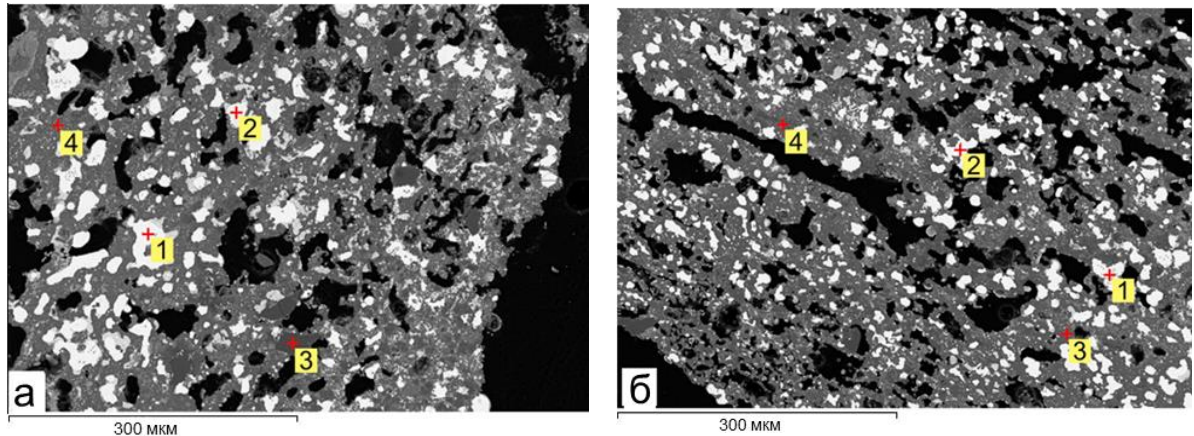


Рисунок 4.5 – Участки окатыша (а) и брэкса (б) после восстановительного обжига при температуре 1050°C и выдержке 3 часа в контакте с твердым углеродом.

Таблица 4.4 – Содержание элементов после восстановительного обжига при температуре 1050°C и выдержке 3 часа в контакте с твердым углеродом, ат. %

Точки анализа	O	Al	Si	P	S	Mn	Fe
Спектр 1 (см. рисунок 4.5, а)	0,0	0,0	0,0	1,8	0,0	0,0	98,2
Спектр 2 (см. рисунок 4.5, а)	0,0	0,0	0,0	3,1	0,0	0,0	96,9
Спектр 3 (см. рисунок 4.5, а)	69,0	0,0	31,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Спектр 4 (см. рисунок 4.5, а)	64,0	14,0	20,0	0,3	0,2	0,2	1,3
Спектр 1 (см. рисунок 4.5, б)	0,0	0,0	0,0	2,3	0,0	0,0	97,7
Спектр 2 (см. рисунок 4.5, б)	0,0	0,0	0,0	1,9	0,0	0,0	98,1
Спектр 3 (см. рисунок 4.5, б)	66,6	11,1	19,5	0,4	0,0	0,5	1,9
Спектр 4 (см. рисунок 4.5, б)	62,2	10,3	22,0	0,0	2,2	0,1	3,1

На рисунке 4.6 можно видеть, что при температуре 1050°C и выдержке 3 часа в атмосфере CO восстановление произошло неполное, 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.

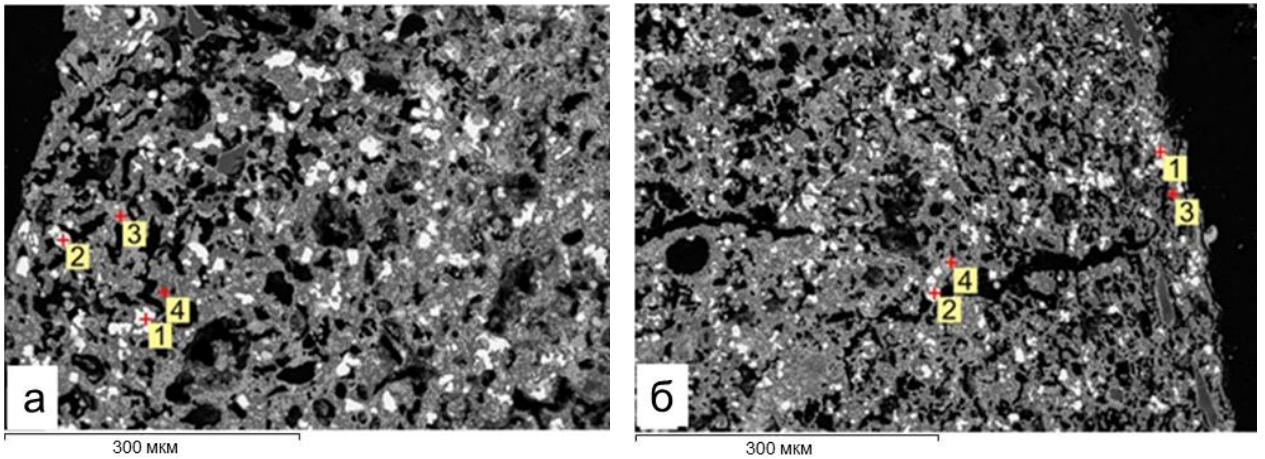


Рисунок 4.6 – Участки окатыша (а) и брэкса (б) после восстановительного обжига при температуре 1050°C и времени выдержки 3 часа монооксидом углерода CO.

Таблица 4.5 – Содержание элементов после восстановительного обжига при температуре 1050°C и времени выдержки 3 часа монооксидом углерода CO, ат. %

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

Из данных таблиц 4.4 и 4.5 следует также, что при восстановлении CO содержание фосфора (спектр 1а, 2а и 1б, 2б, таблица 4.5) в металле меньше по сравнению с восстановлением в контакте твердым углеродом (спектр 1а, 2а и 1б, 2б, таблица 4.4). В то же время в оксидной фазе при восстановлении только газообразным CO содержание фосфора выше (спектр 4б, таблица 4.5), чем при восстановлении твердым углеродом (спектр 3б и 4б, таблица 4.5). В образцах, выдержанных только в атмосфере CO (спектр 3а, 3б, таблица 4.), количество железа в оксидной фазе больше, чем в образцах, контактировавших с твердым углеродом (спектр 4а и 3б, 4б, таблица 4.4).

### **4.3. Селективное восстановление железа водородом в брэксах**

Использование водорода как источника энергии становится все более популярным по всему миру. Водородные технологии могут быть ключом к решению проблемы изменения климата, уменьшению загрязнения и созданию более устойчивой энергетической системы. Альтернативным 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 [121]. Восстановление железа водородсодержащими газами из богатых гематитовых и магнетитовых руд изучалось в работах [122-124]. Однако процессы, протекающие при восстановлении железа водородом из комплексных и сложных руд, в частности высокофосфористых руд, изучены мало и для разработки и освоения новых технологий переработки необходимо проведение дополнительных исследований.

#### **4.3.1. Методика экспериментов по восстановлению брикетов экструзии водородом**

Эксперименты по восстановлению образцов водородом проводили в электрической вертикальной печи ММ 6000 компании RB Automazione с рамой, реакционной камерой и весовой системой (рисунок 4.7).

В качестве газа-восстановителя использовали водород (99,99 %) по ГОСТ 3022-80, а в качестве инертного газа использовали аргон высшего сорта (99,993 %) по ГОСТ 10157-2016. В качестве исходных образцов использовали брэксы без предварительного окислительного обжига.

Брэксы поместили в рабочую зону печи, закрыли крышкой, подключили термопару и трубку для подачи газов. После этого запускали программу нагрева и вводили аргон сначала со скоростью 0,5 л/мин, а после 100°C температуры увеличили расход до 5 л/мин для выпуска воздуха печи. После до-

стижения заданной температуры газообразный аргон заменяли водородом.

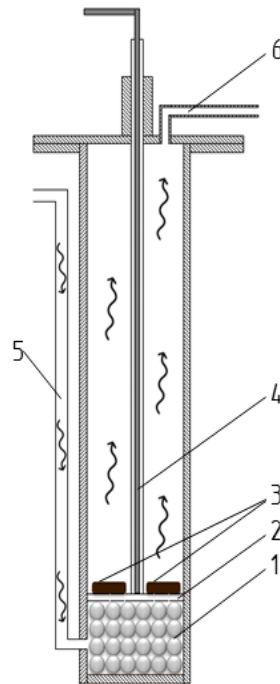


Рисунок 4.7 – Схема реактора установки для проведения эксперимента: 1 – корундовые шары; 2 – металлическая подложка; 3 – брэксы; 4 – термопара; 5 – тракт подачи газов; 6 – тракт отвода газов.

В экспериментах водород продували с расходом 5 л/мин при температурах 700, 800, 900°C с выдержкой 20 минут. После восстановления газообразный водород снова заменили на аргон (5 л/мин) и отключили нагрев печи. После охлаждения до комнатной температуры извлекали образцы, часть образцов вместе с исходными образцами заливали эпоксидной смолой, шлифовали и исследовали на электронном микроскопе, вторую часть образцов измельчали до мелкодисперсных порошков и подвергали рентгенофазовому анализу.

#### 4.3.2. Результаты восстановления брикетов экструзии водородом

После эксперимента цвет поверхности образцов изменился с желтого до тёмно-серого. Кроме того, все образцы после эксперимента становятся магнитными.

Результаты расшифровки рентгенограмм образцов, восстановленных водородом (5 л/мин) в течение 20 минут при температуре 700, 800 и 900°C представлены на рисунке 4.8.

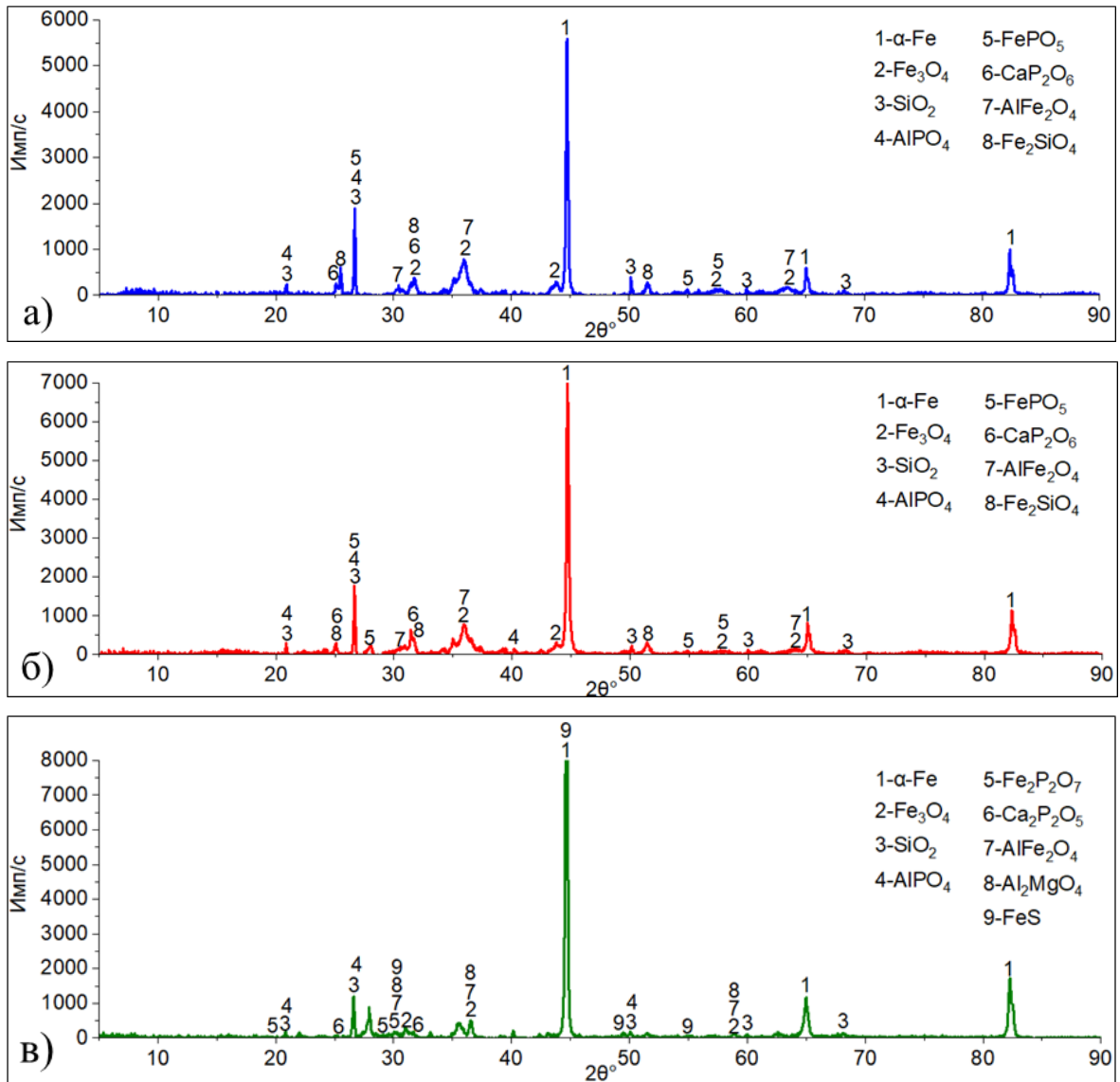


Рисунок 4.8 – Результаты рентгенофазового анализа образцов после восстановительного обжига водородом в течение 20 минут при температурах: 700 (а), 800 (б), 900 (в)°C.

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<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и AlFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. 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.

Увеличение продолжительности выдержки до 60 минут с уменьшением расхода водорода до 0,5 л/мин при температуре 900°C не приводят к значительному изменению результатов рентгенофазового анализа.

Результаты микрорентгеноспектрального анализа образцов после восстановления водородом при температуре 700, 800°C с выдержкой 20 минут приведены на рисунке 4.9. Исследования восстановленных образцов показали, что при температуре 700°C появляется металлическая фаза, с повышением температуры до 800°C выделение металлических частиц увеличивается, однако в данных образцах микрорентгеноспектральным методом не удается определить элементный состав фаз.

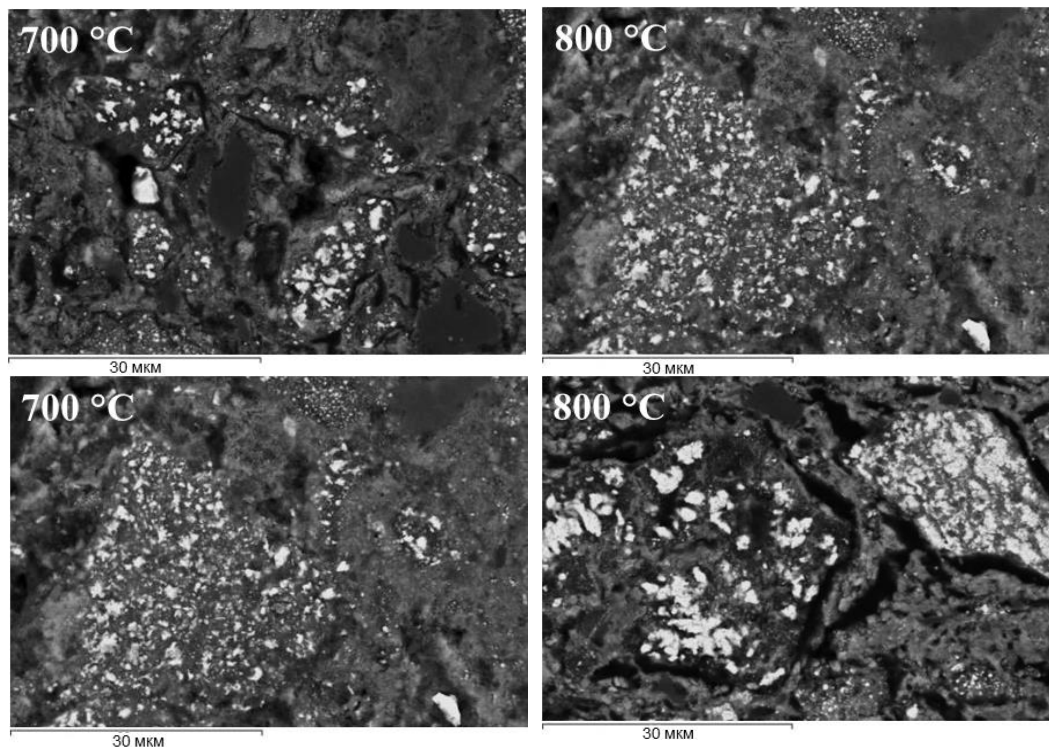


Рисунок 4.9 – Вид частиц руды в брэксах после восстановления водородом при температурах 700 и 800°C с выдержкой 20 минут.

После восстановительного обжига при температуре 900°C удастся анализировать элементный состав в точках или по площади металлической и оксидной фазы методом рентгеноспектрального анализа (рисунок 4.10). В ре-

зультате в точках анализа металлическая фаза содержит только железо (таблица 4.6, точка 1 и 4). При анализе металлической фазы по площади она содержит железо (99,4–98,5 ат. %) и серу (0,6–1,5 ат. %) (таблица 4.6, площадь 2 и 5), фосфор остается в оксидной фазе и составляет 0,4–0,8 ат. % (таблица 4.6, площадь 3 и 6). Кроме того, оксидная фаза состоит из оксидов магния, алюминия, кремния, кальция, марганца и железа.

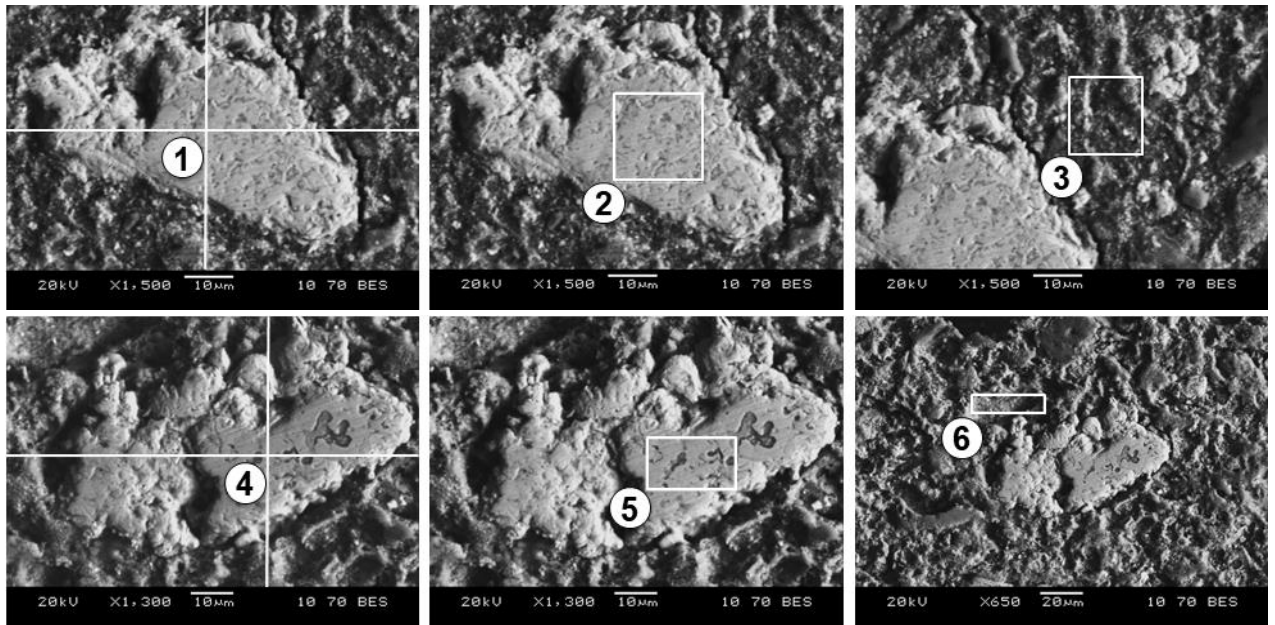


Рисунок 4.10 – Вид частиц руды в брикетах после восстановительного обжига водородом при температуре 900 °С и времени выдержки 20 минут.

Таблица 4.6 – Содержание элементов (ат. %) в точках/участках анализа продуктов восстановления водородом (расход 0,5 л/час) при температуре 900°С и времени выдержки 60 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

Таким образом, при использовании водорода в качестве восстановителя, наблюдается селективное восстановление железа из высокофосфористой

оолитовой руды, что подтверждается результатами рентгенофазного и микрорентгеноспектрального анализов. Однако при температуре 900°C железо полностью не восстанавливается и присутствует в оксидной фазе в виде магнетита и комплексных оксидов. Фосфор при этом не восстанавливается и остается в оксидной фазе в виде фосфатов кальция, алюминия и железа.

#### 4.5. Заключение по главе 4

В лабораторных условиях получены окатыши и брикеты экструзии (брэкссы) из оолитовой железной руды Аятского месторождения без добавки связующих веществ, так как исходная руда уже содержит в своём составе природную глину, выступающую в качестве связующего. При дальнейшем обжиге в муфельной печи при температуре 900°C в течение 15 минут прочность окатышей и брэксов на сжатие увеличивается.

В результате восстановления железа окатышей и брэксов твердым углеродом при температуре 1000°C и выдержке 3 часа масса образцов уменьшается на 15-20% больше по сравнению с образцами, восстановленными монооксидом углерода. Содержание фосфора в образцах, восстановленных твердым углеродом, составляет 1,8...3,1 ат. %, в то время в образцах, восстановленных монооксидом углерода, содержание фосфора не превышает 0,6 ат. %.

Результаты восстановления водородом показали, что при температуре 900°C и выдержке 20 минут при расходе водорода 5 л/мин восстанавливаются железо и сера, а фосфор остается в оксидной фазе.

Таким образом, согласно результатам экспериментов монооксидом углерода или водородом можно селективно восстанавливать железо и получать металлизированные окатыши и брэкссы.

## **ГЛАВА 5. ЖИДКОФАЗНОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ ПРОДУКТОВ ТВЕРДОФАЗНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ООЛИТОВЫХ РУД**

Исследования по жидкофазному разделению продуктов твердофазного восстановления оолитовых руд предполагают выбор минимальной температуры плавления продуктов твердофазной металлизации с наиболее полным извлечением железа в металлический полупродукт, концентрированием фосфора в оксидной фазе с достижением максимального их содержания в шлаке.

### **5.1. Экспериментальное исследование жидкофазного разделения продуктов твердофазного восстановления**

#### **5.1.1. Методика проведения экспериментов по жидкофазному разделению продуктов твердофазного восстановления**

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 в атмосфере СО и в контакте с 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 уда-

лось.

После неудачной попытки жидкофазного разделения образцов, предварительно восстановленных в атмосфере CO, 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.

Из полученных 4 образцов металла и 4 образцов шлака изготовили шлифы. Шлифы изучали на оптическом и электронном микроскопах. Химический состав продуктов разделения определяли микрорентгеноспектральным методом с помощью микроскопа JSM-6460LV.

### 5.1.2. Результаты исследований по жидкофазному разделению продуктов твердофазного восстановления

В результате плавления при температуре 1600°C и 5-минутной изотермической выдержки образцов, полученных восстановлением твердым углеродом, расплав разделяется на металл и шлак (рисунок 5.1).

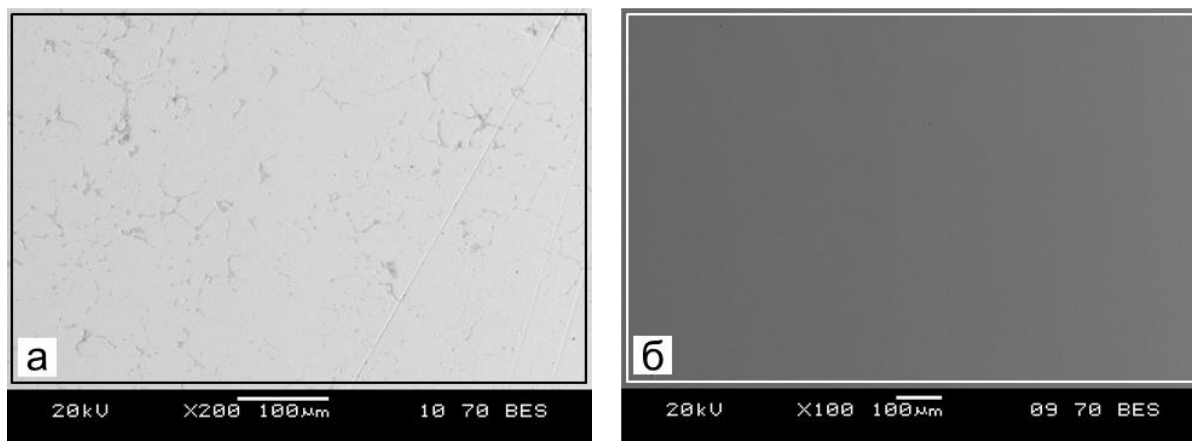


Рисунок 5.1 – Металл (а) и шлак (б) после плавления металлизированного продукта твердым углеродом.

Как предполагалось, полученный металл содержит железо, фосфор и серу, так как фосфор твердым углеродом при твердофазной металлизации восстанавливался. Однако в шлаке наблюдаются содержание железа в порядке 39,9 ат. % (таблица 5.1).

Таблица 5.1 – Содержание элементов в образцах после разделительной плавки 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 плавлении металлизированного образца, который был восстановлен СО, в тигле образовалась вязкая шлаковая масса, в которой после охлаждения обнаруживаются корольки металла (рисунок 5.2). Согласно результатам анализа корольки металла содержат железо, фосфор и серу. Шлак имеет более светлый цвет, содержит относительно много железа, а также содержит оксиды магния, алюминия, кремния, фосфора, серы, кальция и марганца.

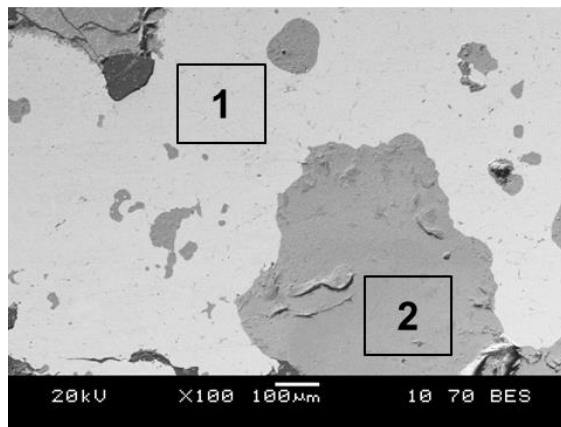


Рисунок 5.2 – Фазы металла (1) и шлака (1) после плавления металлизированного продукта в атмосфере СО.

Таблица 5.2 – Содержание элементов в образцах восстановленных в атмосфере СО после разделительной плавки при температуре 1600°С

Площадь анализа	Содержание элементов, % (масс.)								
	O	Mg	Al	Si	P	S	Ca	Mn	Fe
Металл (1)	0,0	0,0	0,0	0,0	1,4	0,9	0,0	0,0	97,7
Шлак (2)	12,4	0,8	8,5	18,0	1,3	1,2	4,5	1,4	51,9

При увеличении температуры плавления до 1650°С продуктов твердофазного восстановления монооксидом углерода СО удается отделить металл от шлака (рисунок 5.3). Согласно результатам анализа шлак состоит из оксидов кремния, алюминия, марганца, и кальция. Однако металл содержат желе-

зо, а также фосфор и серу, несмотря на отсутствие фосфора в металлической части при твердофазной металлизации.

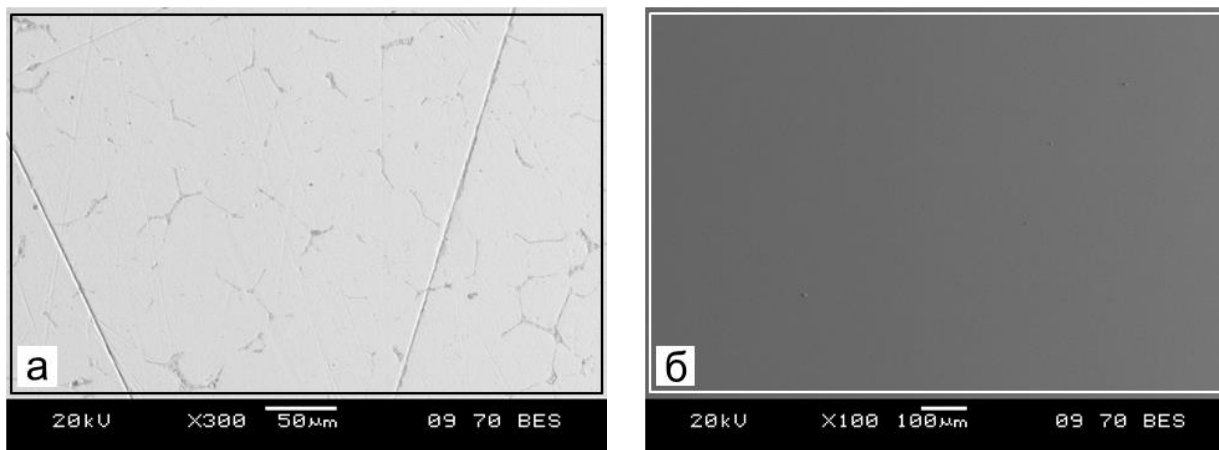


Рисунок 5.3 – Металл (а) и шлак (б) после плавления металлизированного продукта в атмосфере CO.

Таблица 5.3 – Содержание элементов в образцах после разделительной плавки

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

Результаты жидкофазного разделения образцов, восстановленных водородом при температуре 900°C и изотермической выдержке 60 минут после плавления в тигле из диоксида циркония, представлены на рисунке 5.4, а химический состав металла и шлака – продуктов жидкофазного разделения приведен в таблице 5.4. Из приведенных результатов следует, что в процессе разделения при температуре 1600°C продуктов восстановительного обжига водородом оолитовой руды металлическое железо по-прежнему содержит большое количество фосфора (1,1 ат. %), хотя никакого восстановителя при разделительной плавке не использовался.

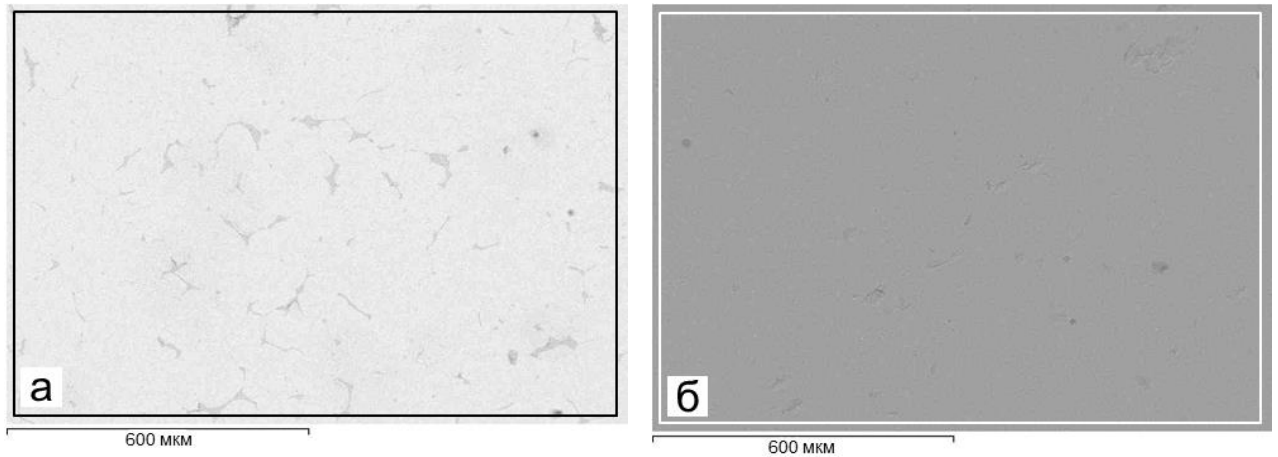


Рисунок 5.4 – Металл (а) и шлак (б) после плавления металлизированного продукта водородом.

Таблица 5.4 – 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

### 5.1.3. Обсуждение результатов по жидкофазному разделению продуктов твердофазного восстановления

При плавлении металлизированных в атмосфере CO образцов фосфор обнаруживается в выделенном металле, в то время как в металлической фазе продукта твердофазной металлизации он отсутствовал. Можно было бы предположить, что при использовании газа-восстановителя, содержащего CO, протекает реакция Будуара ( $2\text{CO}=\text{CO}_2+\text{C}$ ), в результате которой в продуктах прямого восстановления железа остается определенное количество углерода, что при последующем плавлении приводит к восстановлению фосфора. Однако железо содержит большое количество фосфора после разделения продукта металлизации и в случае использования в эксперименте по твердофазному восстановлению водорода.

Появление фосфора в металле при разделении продуктов твердофаз-



ной металлизации 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 перехода в металл и образования металлической связи каждый катион фосфора должен получить утраченные им при окислении 5 электронов, то есть должна пройти реакция  $(2P^{5+}) + 10e = 2[P^0]$ . 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  $[Fe^0] = (Fe^{2+}) + 2e$ . Таким образом, суммарная реакция имеет вид  $2(P^{5+}) + 5[Fe^0] = 2[P^0] + 5(Fe^{2+})$ , то есть в результате повышения температуры до уровня, необходимого для расплавления продуктов твёрдофазной металлизации, железо восстанавливает фосфор.

В принципе, восстановление фосфора из шлака (рефосфорация) - хорошо известное явление в сталеплавильном производстве.

Как известно, реакция дефосфорации металла основным шлаком описывается уравнением



$$K_p = \frac{\alpha_{CaO \cdot P_2O_5}}{[P]^2 \alpha_{(FeO)}^5 \alpha_{(CaO)}^4} \quad (5.2)$$

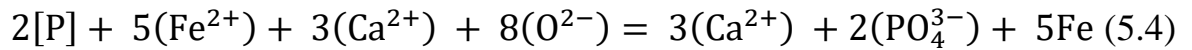
$$\Delta G_{4CaO \cdot P_2O_5}^0 = -766800 + 288,2T \frac{Дж}{\text{моль}} \quad (5.3)$$

Из уравнения (5.3) видно, что реакция (5.1) является сильной экзотермической реакцией. Протеканию ее в сторону образования фосфата кальция способствуют: низкая температура, высокая основность шлака и наличие в нем большого количества оксидов железа.

На основании изложенного принято считать, что для дефосфорации металла необходимы существенно различные термодинамические условия.

Поэтому традиционные сталеплавильные технологии обычно предполагают выполнение этих операций в различных периодах плавки.

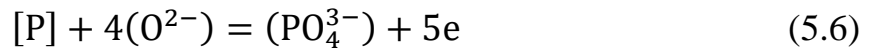
Также следует помнить, что химические реакции по сути являются электрохимическими процессами. В ионной форме реакция (5.4) имеет вид:



Учитывая, что



Уравнение реакции (5.4) можно привести к виду



Из уравнения (5.6) видно, что реакция дефосфорации является реакцией анодного типа. Более полному ее протеканию способствует поглощение высвобождающихся в результате реакции отрицательных электрических зарядов.

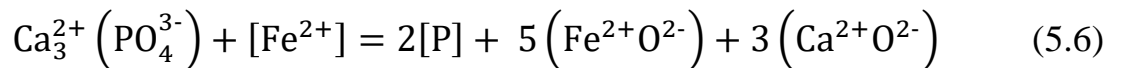
Таким образом, процесс дефосфорации при выплавке стали протекает при относительно низкой температуре ванны и высокой содержании FeO и CaO в шлаке. Для удаления фосфора из жидкого металла требуется наведение известково-железистого шлака. Так как железо и фосфор характеризуются близким по величине сродством к кислороду, и их восстановление протекает при примерно равных температурах.

Однако катионы железа в процессе дефосфорации играют двоякую роль. Их положительная роль характеризуется, что кислород может переходить из шлака и окислять фосфор лишь одновременно с компенсирующим переходом катионов железа из шлака в металл. Отрицательная роль катионов железа заключается в том, что в соседстве с ними ионы  $\text{PO}_4^{3-}$  неустойчивы и, соответственно, активность их велика. Устойчивыми они становятся лишь при замене катионов железа катионами кальция. Следовательно, должно быть оптимальное соотношение между концентрациями CaO и FeO в шлаке, при котором степень дефосфорации максимальна.

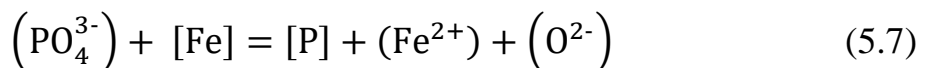
Необходимость избытка основных оксидов в шлаке делает дефосфорацию металла возможной лишь при плавке стали под основными шлаками при достаточно высоком содержанием в них FeO (катионов железа Fe<sup>2+</sup>). В окислительный период плавки стали в дуговых печах и конвертерах реакция окисления фосфора обычно достигает равновесия и изменении с новыми условиями протекает в сторону окисления или в сторону восстановления.

Также на степень дефосфорации стали значительно влияет температура ванны, с повышением температуры коэффициент распределения фосфора между металлом и шлаком увеличивается, т.е. степень дефосфорации уменьшается. Так как при плавке стали система металл – шлак обычно достигает равновесия, такое влияние температуры проявляется и по ходу плавки [125].

В нашем случае при плавлении, из-за относительно низкой основности шлака и относительно высокой температуры коэффициент распределение фосфора между металлом и шлаком увеличивается и происходит процесс восстановления, перераспределение фосфора между металлом и шлаком:



Из реакции следует, что металлическое железо в данных условиях восстанавливает фосфор:



Также в работе [126], авторы подтверждают восстановление фосфора из пустой породы металлическим железом без твердого углерода при высоких температурах, термодинамическими расчетами и экспериментами по плавлению смоделированной железной руды, восстановленной водородом. В результате переход фосфора, по мнению авторов, начинается с периферии частиц железа и постепенно продвигается к внутренней части, образуя сетчатую структуру. Как правило, плотность сетки увеличивается с увеличением температуры нагрева и времени выдержки.

Таким образом, железную руду с высоким содержанием фосфора ме-

тодом предварительного твердофазного восстановления с последующим плавлением переработать не удастся, поскольку предотвратить переход фосфора в фазу металлического железа при плавлении очень сложно по сравнению с предотвращением восстановления фосфора в твердом виде. Ключевым моментом во избежание перехода фосфора в фазу металлического железа при плавлении является добавление флюсующих для перевода фосфора в более прочные соединения до или в процессе металлизации.

## **5.2. Добавление СаО в исходную руду**

Известно [127], что фосфор образует прочное соединение с оксидом кальция в виде различных солей  $\text{Ca}_3(\text{PO}_3)_2$ ,  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ . После неудачной попытки жидкофазного разделения предварительно восстановленных образцов оолитовой руды для предотвращения перехода фосфора в металл провели исследования с добавлением в исходную руду при предварительном окислительном обжиге оксида кальция.

### **5.2.1. Методика исследования с добавлением СаО в исходную руду**

Исходную оолитовую железную руду Аятского месторождения сначала измельчали до порошка размером менее 0,4 мм. Измельченную руду и СаО одновременно перемешали с доведением основности  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  до 2,0. Полученную шихту в порошкообразном или окомкованном с добавлением воды виде обжигали в муфельной печи Nabertherm в атмосфере воздуха при температуре 1200°C и выдерживали в течение 1 часа. Выполнили рентгенофазовый анализ исходной руды с добавлением и без добавления извести после обжига в атмосфере воздуха.

Эксперименты по твердофазному восстановлению твердым углеродом и монооксидом СО проводили, как и предыдущие эксперименты, в закрытой печи Таммана с графитовым нагревателем. В рабочее пространство печи сопротивления устанавливали два корундовых тигля с образцами. В первый тигель помещали обожженную с добавлением извести руду, во второй тигель

помещали обожженную без добавления извести руду. Оба тигля помещали рядом в печь с графитовым нагревателем, печь закрывали крышкой, нагревали до температуры 1000°C и выдерживали в течение 3 ч.

Эксперименты по восстановлению водородом проводили в электрической вертикальной печи MM 6000 компании RB Automazione. В качестве исходных образцов использовали офлюсованные и неофлюсованные брэксы, которые также предварительно обжигали в атмосфере воздуха. Процесс восстановления вели в потоке водорода при температуре 900°C в течение 60 минут при расходе водорода 0,5 л/мин.

Температуру и время выдержки подбирали, исходя из условий предыдущих экспериментов по твердофазному селективному восстановлению железа. После окончания экспериментов одну часть полученных образцов заливали эпоксидной смолой и проводили микрорентгеноспектральный и рентгеноструктурный фазовый анализ, а вторую часть образцов подвергали исследованию по жидкофазному разделению.

Для исследования процесса жидкофазного разделения продуктов металлизации открытую вертикальную печь Nabertherm нагревали до температуры 1550°C. В разогретой печи в корундовые тигли загружали металлизированные ранее образцы. Материал нагревали, плавил, после чего расплав перемешивали, выдерживали 5 минут и выливали на металлическую плиту. Состав полученного металла и шлака исследовали методом микрорентгеноспектрального анализа на электронном микроскопе.

### **5.2.2. Результаты исследования с добавлением СаО в исходную руду**

По результатам рентгенофазового анализа после прокаливании смеси, состоящей из измельченной руды (0,4 мм) и извести в количестве, обеспечивающем основность плавильного шлака равной 2, происходит диссоциация  $\text{Fe}_2\text{PO}_5$  с образованием соединений  $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$  и  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  (рисунок 5.5).

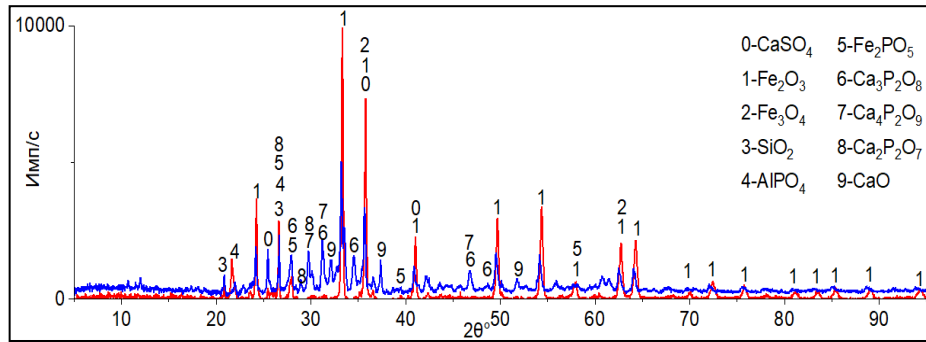


Рисунок 5.5 – Дифрактограммы образцов оолитовой руды Аятского месторождения с добавлением (—) и без добавления (—) извести после обжига в атмосфере воздуха.

Исследование аншлифов обожженных руд показало, что в атмосфере  $\text{CO}$  металлическая фаза железа образовалась и на поверхности, и внутри частиц руды (рисунок 5.6), но восстановление офлюсованных ( $\text{CaO}$ ) руд привело к образованию более четко очерченных плотных металлических структур (рисунок 5.6, а).

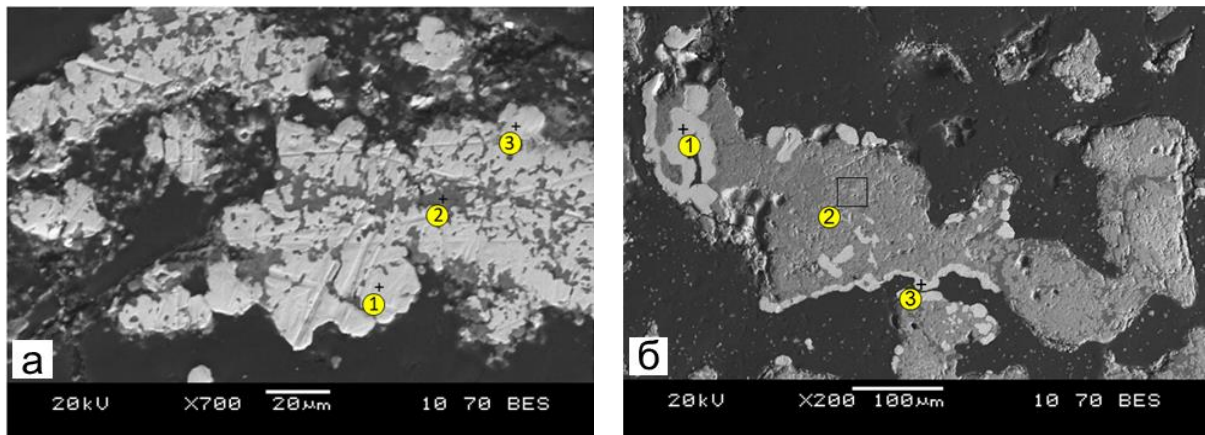


Рисунок 5.6 – Распределение металлических и неметаллических фаз в образцах руд Аятского месторождения с добавлением (а) и без добавления (б) извести после восстановительного обжига в атмосфере  $\text{CO}$ .

В таблице 5.5 представлены результаты микрорентгеноспектрального анализа содержания элементов в точках анализа в образцах металлизированных руд. Например, по результатам анализа точек 1 и 3, (рис. 2, а и б) металлическая фаза содержит только железо – 100,0 % (ат.), фосфор не

восстанавливается и остается в оксидной фазе (спектр 2 (рис. 2, а и б)).

Таблица 5.5 – Содержание элементов по результатам анализа металлизированных образцов

Спектр	O	Mg	Al	Si	P	S	Ca	Mn	Fe
Спектр 1 (рис. 2, а)	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	100,0
Спектр 2 (рис. 2, а)	37,9	0,0	17,4	10,7	3,0	0,1	26,6	0,2	4,3
Спектр 3 (рис. 2, а)	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	100,0
Спектр 1 (рис. 2, б)	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	100,0
Спектр 2 (рис. 2, б)	12,8	1,1	10,3	15,1	1,8	0,9	9,7	2,0	46,1
Спектр 3 (рис. 2, б)	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	100,0

На рисунке 5.7 представлены результаты РФА образцов после восстановительного обжига в контакте с твердым углеродом и монооксидом углерода при температуре 1000°C и выдержке 3 часа.

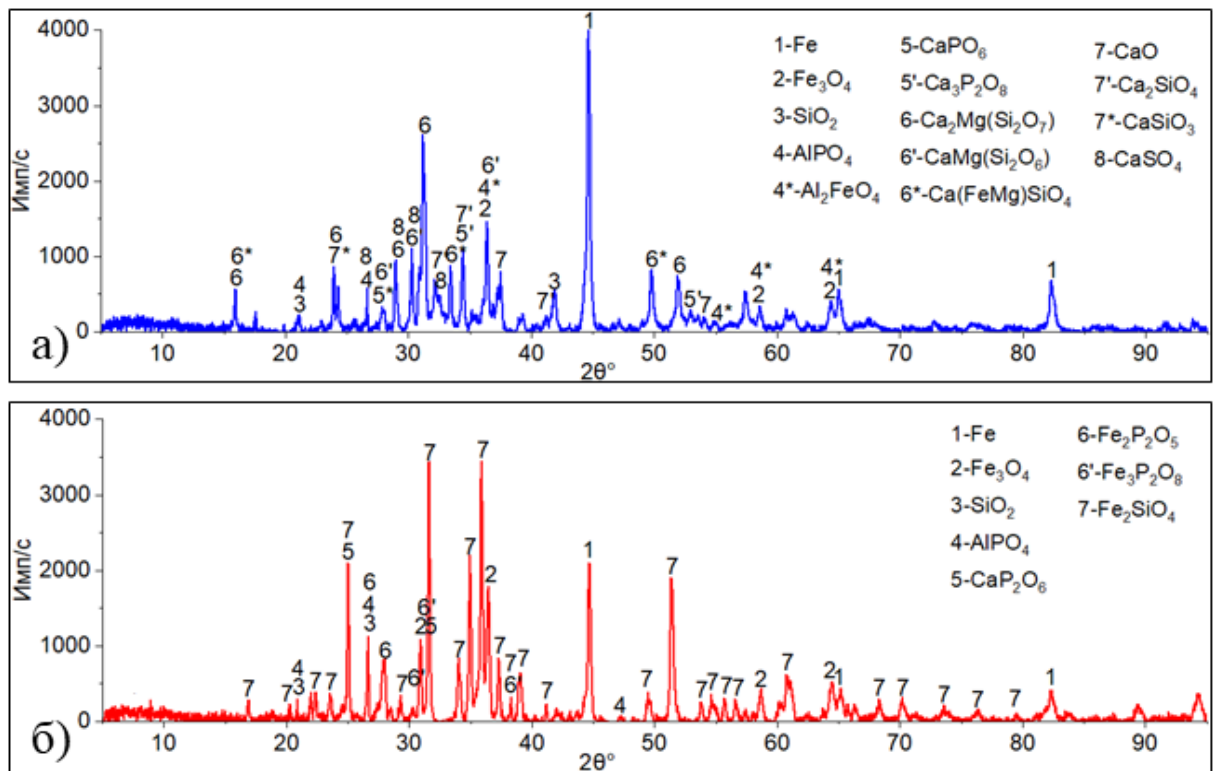


Рисунок 5.7 – Дифрактограммы металлизированных в атмосфере СО образцов оолитовой руды Аятского месторождения с добавлением (а) и без добавления (б) извести.

В результате восстановления монооксидом углерода СО фосфор в офлю-

сованной обожженной руде содержится в виде фосфата алюминия и кальция, а железо в основном восстанавливается до металла, в то время в руде без добавления извести железо частично восстанавливается до металла или присутствуют в виде магнетита и фаялита, а фосфор содержится в виде фосфата железа. Добавка извести приводит к увеличению степени восстановления железа, а также к образованию более прочных фосфидов кальция.

При жидкофазном разделении металлизированных образцов с предварительным обжигом без добавления извести отдельные «корольки» металла не образовались, а получили целый кусок из шлаковой фазы. Видимому, температура 1600°C была недостаточной для жидкофазного разделения. На рисунке 5.8 представлена структура полученного расплава. Видно, что в расплавленном продукте металл от шлака не отделился и присутствует в шлаке в виде отдельных частиц.

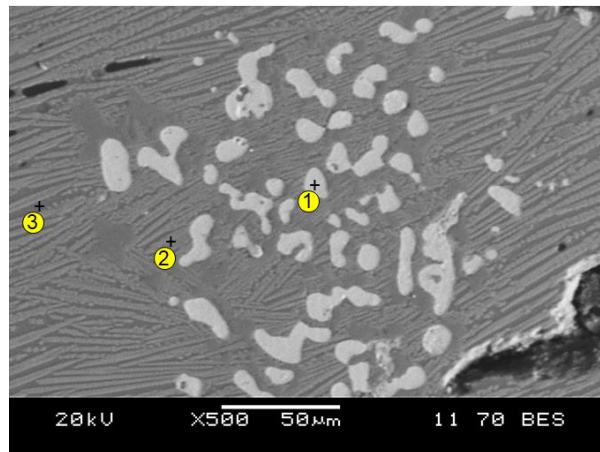


Рисунок 5.8 – Шлак и металл после плавления неофлюсованного металлизированного продукта в атмосфере CO.

По результатам микрорентгеноспектрального анализа в расплаве металлическая фаза содержит 99,1 масс. % железа и 0,1 масс. % фосфора (таблица 5.6, спектр 1). Шлак состоит в основном из оксидов алюминия, кремния и железа. Железо в шлаке присутствует от 33,6% до 56,8% (таблица 5.6, спектр 2, 3), так как в металлизированном образце присутствовало в виде фаялита.



Таблица 5.6 – Состав металла и шлака (масс. %) после разделительной плавки неофлюсованного металлизированного продукта в СО

Спектр	O	Mg	Al	Si	P	S	Ca	Mn	Fe
Спектр 1	0,0	0,0	0,0	0,0	0.1	0,0	0,0	0,0	99.9
Спектр 2	14.6	1.7	3.8	18.8	0.4	0.1	2.5	1.1	56.8
Спектр 3	17.1	0,0	14.7	22.5	0.9	1.3	9.0	0.8	33.6

При жидкофазном разделении металлизированных образцов с предварительным обжигом с добавлением извести получили кусочек металла и отдельный шлак (рисунок 5.9).

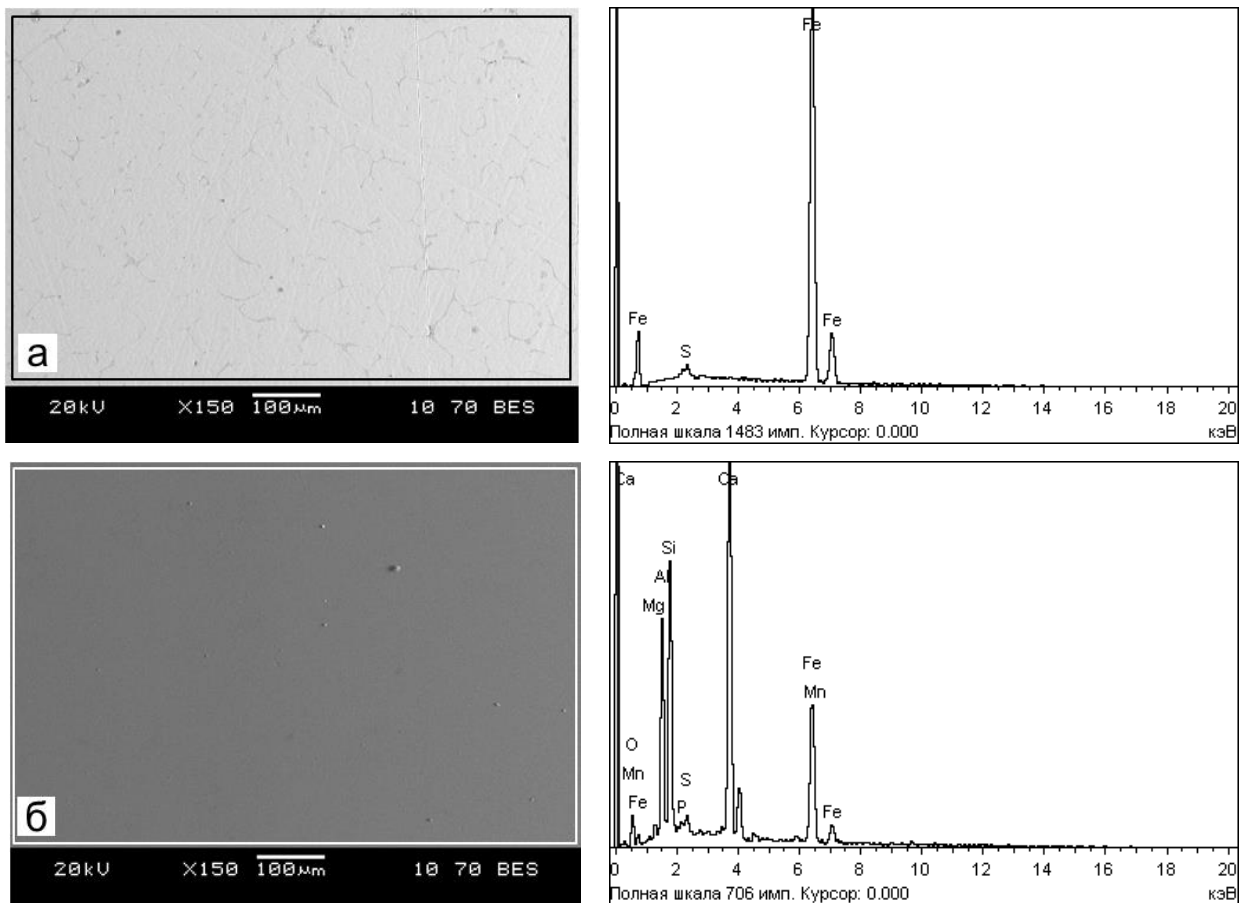


Рисунок 5.9 – Площадь анализа и состав металла (а) и шлака (в) после плавки офлюсованного металлизированного продукта в СО.

Состав металла и шлака после жидкофазного разделения восстановленных монооксидом СО образцов обожженной с добавлением извести уды представлен в таблице 5.7. Металл содержит 99,1% железа и 0,9% серы, фос-

фор в результате плавления остается в шлаке в порядке 0,3 % (масс.).

Таблица 5.7 – Состав металла и шлака (масс. %) после разделительной плавки офлюсованного металлизированного продукта в СО

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

При 750-кратном увеличении металла на электронном микроскопе можно увидеть включений в виде сульфидов железа (спектр 2, рисунок 5.10), и отдельную фазу железа без фосфора и серы (спектр 2, рисунок 5.10).

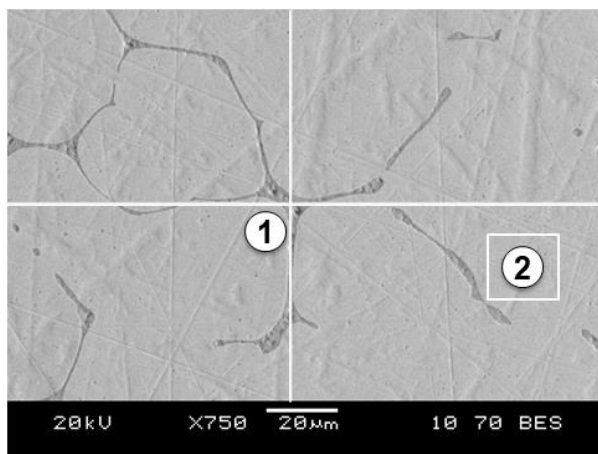


Рисунок 5.10 – Металл плавления офлюсованного металлизированного монооксидом СО продукта.

Таблица 5.8 – Состав металла (масс. %) после разделительной плавки офлюсованного металлизированного монооксидом СО продукта

Точка/площадь анализа	Содержание элементов								
	O	Mg	Al	Si	P	S	Ca	Mn	Fe
Спектр 1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	32,6	0,0	0,0	67,4
Спектр 2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	100,0

Для подтверждения результатов офлюсованную обжигали в потоке водорода, после чего проводили жидкофазное разделение в циркониевом тигле при температуре 1550°C в открытой вертикальной печи сопротивления. Результаты жидкофазного разделения офлюсованной руды, восстановленной водородом при температуре 900°C и изотермической выдержке 60 минут,

представлены на рисунке 5.11, химический состав металла и шлака – продуктов жидкофазного разделения приведен в таблице 5.9.

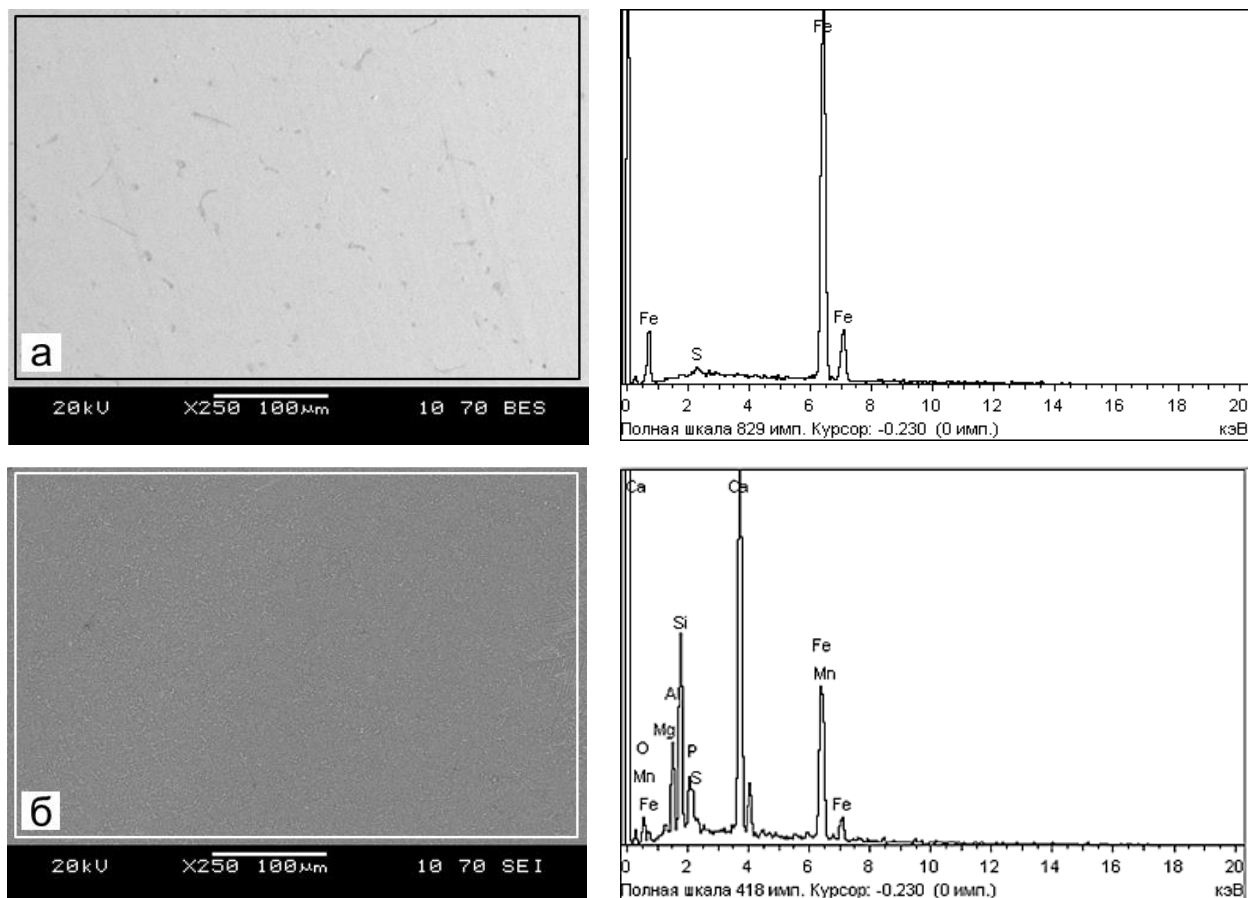


Рисунок 5.11 – Площадь анализа и состав металла (а) и шлака (в) после плавления офлюсованного металлизированного продукта водородом.

Таблица 5.9 – 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	<b>0,0</b>	0,3	0,0	0,0	<b>99,7</b>
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 и циркония, который перешел в шлак из тигля.

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.

### **5.3. Технологические рекомендации по получению мягкого железа и фосфористого шлака**

Как следует из результатов экспериментов из главы 3 и 4, железо в оолитовой руде восстанавливается уже при температуре 850°C и твердым углеродом и СО. Однако при восстановлении твердым углеродом при этой температуре фосфор переходит в металл и его содержание достигает 1,5 ат. %. Но 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 оксидом углерода или водородом в оолитовых рудах с высоким содержанием фосфора [128-133], что согласуется физической концепцией теории восстановления разрабатываемой в Южно-Уральском государственном университете [134].

Однако, как было изложено выше, при плавлении металлизированных материалов фосфор переходит в металл, несмотря на то, что в металле металлизированных образцов не выявлялся и отсутствовал остаточный восстановитель. Переход фосфора в металл происходит за счет экстракции фосфора металлическим железом в результате восстановления железом при температуре эксперимента.

Селективное извлечение железа успешно реализуется с использованием флюса на стадии окислительного обжига исходной руды с добавлением оксида кальция [135]. В результате прокаливании образуются прочные фосфаты кальция, что позволяет производить восстановление на уже хорошо зарекомендовавших себя установках обжига материалов с использованием в

качестве восстановителя монооксид углерода или водород [136].

Последующую плавку металлизированного продукта можно реализовать в электропечи постоянного тока, в которой происходит образование расплавов железа и шлака. Высокопрочное фосфорное соединение остается в составе шлака. Проведение экспериментальных работ по этой схеме 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 5.12 – Схема совмещения процессов восстановления в шахтной печи и разделения продуктов металлизации в электропечи постоянного тока.

Предлагаемая схема переработки фосфористого железорудного сырья позволяет получить конструкционную сталь из окомкованного офлюсованного фосфорсодержащего сырья, минуя доменный передел. При этом исключается необходимость использования кокса и дефосфорации стали.

При получении фосфористого шлака может быть реализовано не только прямое получение железа, но и комплексная переработка сырья с использованием фосфатшлака в качестве удобрения.

#### 5.4. Заключение по главе 5

В результате расплавления и нагрева металлизированной монооксидом углерода или водородом руды до температуры 1650°C фосфор переходит в металл, несмотря на то, что газообразным восстановителем в твердой фазе не восстанавливается.

Для исключения перехода фосфора в металл при расплавлении целесообразно производить окислительный обжиг исходной руды с добавлением  $\text{CaO}$ , в результате которого происходит разрушение фосфата железа и образование новых прочных фосфатов кальция, из которых после металлизации монооксидом  $\text{CO}$  и водородом и плавления при температуре  $1550^\circ\text{C}$  фосфор не переходит в металл и остается в шлаке. Таким образом, показана возможность жидкофазного разделения продукта металлизации офлюсованной оолитовой руды с получением малофосфористого металла и шлака с содержанием фосфора.

Предложена технологическая схема и набор технологического оборудования для переработки высокофосфористой железной руды с получением малофосфористого железа и шлака с высоким содержанием фосфора. В качестве агрегатов для металлизации оолитовой руды можно использовать существующие агрегаты для прямого восстановления железа газообразными восстановителями, в частности, по технологии Мидрекс. Пирометаллургическое разделение можно осуществлять в дуговых печах постоянного тока.

## ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ ПО ДИССЕРТАЦИИ

В работе проанализирован большой объем литературных данных по разведенным запасам высокофосфористых железных руд во всем мире, состояние вопроса по исследованию проблемы переработки данных руд и сформулирована актуальность, цели и задачи исследования. Исследован состав и физико-химические характеристики железной руды Аятского месторождения. Результаты микрорентгеноспектрального и рентгенофазового анализа, распределения элементов в исходной руде свидетельствуют о присутствии железа в виде гётита, а фосфора в виде гидрофосфатов кальция, фосфора и фосфатов алюминия. По результатам расчетов и экспериментов по изучению возможности селективного восстановления железа с последующим его пирометаллургическим разделением можно сделать следующие выводы:

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  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$  в газовой фазе. При температуре меньше  $892^\circ\text{C}$  фосфор не восстанавливается, а все железо находится в металлической фазе. С увеличением количества углерода в системе в металлической фазе появляется фосфор в виде соединения  $\text{Fe}_3\text{P}$ . Таким образом, при определенном количестве углерода в системе и, соответственно, при определенном соотношении  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$  в составе газовой фазы возможно селективное восстановление железа без восстановления фосфора даже при температуре  $1100^\circ\text{C}$ .

2. В результате экспериментов по твердофазному восстановлению установлено, что при восстановлении оксидом углерода  $\text{CO}$  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  $850^\circ\text{C}$  фосфор переходит в металл. В связи с этим использо-

вание при твёрдофазном 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...1050°C и выдержке 3 часа, а в атмосфере водорода при температуре 700...900°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 показывают, что в процессе жидкофазного разделения продуктов металлизации фосфор переходит в металл, несмотря на его отсутствие в металлизированных образцах. 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  $Ca_4P_2O_9$  и  $Ca_2P_2O_7$ . 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 водорода в качестве восстановителя при металлизации позволяет после пирометаллургического разделения продуктов восстановления получить два востребованных продукта – мягкое железо и фосфористый шлак.



**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Beattie, E., Placzek, C., and Blake, K. (2018) *Dirty goethite-a geochemical characterisation of some western Robe River channel iron deposits*. In: Proceedings of Iron Ore 2017. From: Iron Ore 2017: Building Resilience, 24-26 July 2017, Perth, WA, Australia. (In Press)
2. Мухтар А. А. и др. Терромагнитное обогащение и дефосфорация бурожелезняковых руд и концентратов //Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. – 2018. – Т. 61. – №. 9. – С. 708-713.
3. Liu S. X. et al. The present conditions of micro-fine disseminated refractory oolitic hematite and expectation //Advanced Materials Research. – Trans Tech Publications Ltd, 2013. – Т. 734. – С. 211-214.
4. Liu X. et al. Selective reverse flotation of apatite from dolomite in colophonite ore using saponified gutter oil fatty acid as a collector //International Journal of Mineral Processing. – 2017. – Т. 165. – С. 20-27.
5. Boucher D. et al. Speed analysis of quartz and hematite particles in a spiral concentrator by PEPT //Minerals engineering. – 2016. – Т. 91. – С. 86-91.
6. Dill H. G. et al. Sedimentary facies, mineralogy, and geochemistry of the sulphate-bearing Miocene Dam Formation in Qatar //Sedimentary Geology. – 2005. – Т. 174. – №. 1-2. – С. 63-96.
7. Xiao J., Zhou L. Increasing iron and reducing phosphorus grades of magnetic-roasted high-phosphorus oolitic iron ore by low-intensity magnetic separation–reverse flotation //Processes. – 2019. – Т. 7. – №. 6. – С. 388.
8. Kholodov V. N., Nedumov R. I., Golubovskaya E. V. Facies types of sedimentary iron ore deposits and their geochemical features: Communication 1. Facies groups of sedimentary ores, their lithology, and genesis //Lithology and Mineral resources. – 2012. – Т. 47. – С. 447-472.
9. Kimberley M. M. Origin of iron ore by diagenetic replacement of calcareous oolite //Nature. – 1974. – Т. 250. – №. 5464. – С. 319-320.
10. Raigemborn M. S. et al. Controls on clay minerals assemblages in an early

paleogene nonmarine succession: Implications for the volcanic and paleoclimatic record of extra-andean patagonia, Argentina //Journal of South American Earth Sciences. – 2014. – T. 52. – C. 1-23.

11. Pearce M. A. et al. Reaction mechanism for the replacement of calcite by dolomite and siderite: implications for geochemistry, microstructure and porosity evolution during hydrothermal mineralisation //Contributions to Mineralogy and Petrology. – 2013. – T. 166. – C. 995-1009.

12. Liu F., Zhang W., Xing H. W. Effects of fuel on gasification dephosphorization of high-phosphorus oolitic hematite ore //Advanced Materials Research. – Trans Tech Publications Ltd, 2014. – T. 881. – C. 1536-1539.

13. Li Y. L. et al. Industry test on phosphorus removal and direct reduction of high-phosphorus oolitic hematite ore //Advanced Materials Research. – Trans Tech Publications Ltd, 2012. – T. 402. – C. 535-541.

14. Liu Z. et al. Reduction mechanisms of pyrite cinder-carbon composite pellets //International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials. – 2012. – T. 19. – C. 986-991.

15. Markl G., Von Blanckenburg F., Wagner T. Iron isotope fractionation during hydrothermal ore deposition and alteration //Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2006. – T. 70. – №. 12. – C. 3011-3030.

16. Liu X. et al. Selective reverse flotation of apatite from dolomite in colophonite ore using saponified gutter oil fatty acid as a collector //International Journal of Mineral Processing. – 2017. – T. 165. – C. 20-27.

17. Boucher D. et al. Speed analysis of quartz and hematite particles in a spiral concentrator by PEPT //Minerals engineering. – 2016. – T. 91. – C. 86-91.

18. Cowan C. A., James N. P. Diastasis cracks: mechanically generated synaeresis-like cracks in Upper Cambrian shallow water oolite and ribbon carbonates //Sedimentology. – 1992. – T. 39. – №. 6. – C. 1101-1118.

19. McGregor F., Ramanaidou E., Wells M. Phanerozoic ooidal ironstone deposits—generation of potential exploration targets //Applied Earth Science. – 2010. – T. 119. – №. 1. – C. 60-64.

20. Song S. et al. Morphological and mineralogical characterizations of oolitic iron ore in the Exi region, China //International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials. – 2013. – T. 20. – С. 113-118.
21. Abro M. I. et al. Mineralogical characterization of Dilband iron ore deposits of Balochistan, Pakistan //BHM Berg-und Hüttenmännische Monatshefte. – 2008. – T. 153. – №. 6. – С. 206-210.
22. S. Guerrak, «Geology of the Early Devonian oolitic iron ore of the Gara Djebilet field, Saharan Platform, Algeria», Ore Geology Reviews, т. 3, вып. 4, сс. 333–358, 1988.
23. Manieh A. A. Oolite liberation of oolitic iron ore, Wadi Fatima, Saudi Arabia //International Journal of Mineral Processing. – 1984. – Т. 13. – №. 3. – С. 187-192.
24. Teyssen T. A. L. Sedimentology of the Minette oolitic ironstones of Luxembourg and Lorraine: a Jurassic subtidal sandwave complex //Sedimentology. – 1984. – Т. 31. – №. 2. – С. 195-211.
25. Kafle B., Olson R. A., Catuneanu O. Stratigraphy of the Bad Heart Formation, Clear Hills and Smoky River areas, Alberta //Bulletin of Canadian Petroleum Geology. – 2013. – Т. 61. – №. 4. – С. 253-282.
26. 10. Boso M. A., Monaldi C. R. Oolitic stratabound iron ores in the Silurian of Argentina and Bolivia //Stratabound ore deposits in the Andes. – 1990. – С. 175-186.
27. Petráněk J., Van Houten F. B. Phanerozoic Ooidal Ironstones: Contribution to the International Geological Correlation Programme: Project 277-Phanerozoic Ooidal Ironstones. – Czech geological survey, 1997. – Ò. 7.
28. Walther H. W. The iron ore deposits of Europe and adjacent areas. – Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, 1977.
29. Zitzmann A. The Iron Ore Deposits of Europe and adjacent Areas=-explan. Notes to the International Map of Iron Ore-Deposits in Europe 1: 2 500000. – 1978.
30. Omran M. et al. Microwave assisted liberation of high phosphorus oolitic iron

ore //Journal of minerals and materials characterization and engineering. – 2014. – Т. 2014.

31. Западно-Сибирский железорудный бассейн. – Новосибирск: СО РАН СССР, 1964. – 448 с.

32. Николаева И.В. Бакcharское месторождение оолитовых железных руд / под ред. А.Л. Яншина. – Новосибирск: Наука, 1967. – 134 с.

33. Мазуров А.К., Боярко Г.Ю., Емешев В.Г., Комаров А.В. Перспективы освоения Бакcharского железорудного месторождения, Томская область // Руды и металлы. – 2006. – V. 2. – P. 64–70.

34. Бабин А.А., Герасимова Д.Г., Кассир А. М. Предварительные данные по минералогии, химическому составу и о богатимости железных руд Колпашевского района. Вестн. ЗС ГУ, №1, 1957.

35. Нагорский М.П. Западно-Сибирский железорудный бассейн. Сов. геология, № 9, 1958.

36. Казанский Ю.П. Верхнемеловая оолитовая железорудная формация Центрального Приобья.– Докл. сов. геологов на XXI сессии МГК, пробл. 20, Вопр. металлогении. Госгеолтехиздат, 1960.

37. Казанский Ю.Л. Дельтовые фации в мезозойских и палеогеновых отложениях Западно-Сибирской низменности. В сб. «Дельтовые и мелководно-морские отложения». Изд-во АН СССР, 1963.

38. Рамдор П. Рудные минералы и их срастания: Пер. с нем. – Изд-во иностр. лит, 1962.

39. Мазуров А. К. и др. Перспективы освоения Бакcharского железорудного месторождения, Томская область //Руды и металлы. – 2006. – №. 2. – С. 64-70.

40. Литогеохимическая характеристика основных типов железных руд Бакcharского месторождения / О.М. Гринев, Е.А. Григорьева, Е.А. Булаева, Е.П. Тюменцева // Современные проблемы геологии и разведки полезных ископаемых: Матер. Междунар. конф. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2010. – С. 190-196.

41. Архипов В. С., Трифонова Е. П. Влияние измельчения бакcharской же-

лезной руды на свойства воздушно-сухих и восстановленных торфяных материалов //Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2014. – Т. 325. – №. 3. – С. 46-55.

42. Андрусов Н.И. Геологические исследования на Керченском полуострове, проведенные в 1882 и 1883 гг. Записки Новороссийского общества естествоиспытателей. 1884. Вып. 2. С. 1-198.

43. Андрусов Н.И. Новые геологические исследования на Керченском полуострове, произведенные в 1888 году. Записки Новороссийского общества естествоиспытателей. 1889. Вып. 114. С. 12-32.

44. Андрусов Н.И. Геотектоника Керченского полуострова. Материалы для геологов России. 1893. С. 1-171.

45. Лучицкий В.И. Керченский железорудный бассейн. Тр. Центр управ. пром. разведки. Москва–Ленинград. 1922. С. 109-117.

46. Ефремов Н.Е. Азовскит – новый минерал из группы гидроферрифосфатов. Тр. Ломоносовского института Академии наук. 1937. Вып. 10. С. 151–155.

47. Кантор М.И. Исследование керченских руд на мышьяк. Гипромез. 1937. № 7. С. 18–25.

48. Попов С.П. Минералогия Крыма. МоскваЛенинград: Издво АН СССР, 1938. 352 с.

49. Попов С.П. О керченитах. Изв. Геолкома. 1929. 48, № 10. С. 35–48.

50. Чухров Ф.В. О составе и генезисе митридатита. Тр. Ломоносовского института Академии наук, 1936. Вып. 10. С. 139-150.

51. Чухров Ф.В. Об анапаите на Керченском полуострове. Тр. Ломоносовского института Академии наук. 1936. Вып. 7. С. 273-281.

52. Шнюков Е.Ф., Гнатенко Г.И., Нестеровский В.А., Гнатенко О.В. Грязевой вулканизм КерченскоТаманского региона. Киев: Наук. думка, 1992. 200 с.

53. Литвиненко А.У. К характеристике сидерита из киммерийских слоев. Минерал. сб. Львовского мин. общества. 1953. № 7. С. 227-232.

54. Литвиненко А.У. О породообразующих карбонатах из киммерийских отложений Керченского и других месторождений Приазовского железорудного бассейна. Докл. АН СССР. 1957. Т. 16, № 4. С. 673–676.
55. Малаховский В.Ф. Геология и химия керченских железных руд и их важнейшие компоненты. Киев: Издво АН УССР, 1956. 193 с.
56. Малаховський В.Ф. Геохімічні індикатори керченських залізорудних родовищ Української РСР. Київ: Видво АН УРСР, 1959. 34 с.
57. Станкевич Л.О. Кальцевый родохрозит Керченского месторождения. Докл. АН СССР. 1955. Т. 105, № 6. С. 1328-1331.
58. Станкевич Л.О. О составе и происхождении рудных силикатов Керченского месторождения. Минер. сб. Львовского геол. обва. 1958. № 11. С. 159-169.
59. Юрк Ю.Ю., Шнюков Є.Ф. Псилоделан КамішБурунського родовища. Доп. АН УРСР. 1958. № 2. С. 43-57.
60. Юрк Ю.Ю., Шнюков Е.Ф., Лебедев Ю.С., Кириченко О.Н. Минералогия железорудной формации Керченского бассейна. Симферополь: Крымиздат, 1960. 450 с.
61. Яговдик В.В. К минералогии фосфатов осадочных железорудных месторождений киммерийского яруса. Автореф. дис. ... канд. геол.мин. наук. Днепрпетровск, 1953. 18 с.
62. Яговдик В.В. Об окислении вивианита. Сб. Львовского геол. обва. 1952. № 6. С. 273-277.
63. Луговская И. Г. и др. Вклад ВИМСа в исследование керченских железных руд //Разведка и охрана недр. – 2015. – №. 2. – С. 3-11.
64. Гурский Д.С., Есипчук К.Е., Калинин В.И., Кулиш Е.А., Нечаев С.В., Третьяков Ю.И., Шумлянський В.А. Металлические и неметаллические полезные ископаемые Украины. Т. 1. Металлические полезные ископаемые. Киев–Львов: Центр Европы, 2005. С.110-115.
65. Юрк Ю.Ю., Шнюков Є.Ф., Крамм Т.П. Нові знахідки сульфатів заліза в керченських і таманських залізорудних родовищах. Доп. АН УРСР. 1960. №

9. С. 1271-1275.

66. Эберзин А.Г. Геологические исследования железорудных месторождений Керченского полуострова. Керченские железорудные месторождения. Москва–Ленинград–Новосибирск, 1933. С. 129–168.

67. Эберзин А.Г. Средний и верхний плиоцен Черноморской области. Стратиграфия СССР. Т. 12. Москва–Ленинград: Издво АН СССР, 1940. С. 132–148.

68. Шнюков Е.Ф. Генезис киммерийских железных руд АзовоЧерноморской рудной провинции. Киев: Наук. думка, 1965. 195 с.

69. Нестеровский В. А. Уникальный промышленно-генетический тип осадочных месторождений //Геология и полезные ископаемые мирового океана. – 2020. – Т. 16. – №. 1 (59). – С. 54-68.

70. Министерство по инвестициям и развитию республики Казахстан (комитет геологии и недропользования). – URL: <http://geology.mid.gov.kz/ru>.

71. Кротов Б. П. 1956. Генезис Аятского месторождения. — В кн.: Оолитовые бурые железняки Кустанайской области и пути их использования. М., Изд-во АН СССР, с. 88-124.

72. Новохатский И.П. 1957. Месторождения оолитовых железных руд Казахстана и их генезис. М., Изд-во АН СССР, 59 с.

73. Новохатский И.П. 1958. К минералогии и геохимии месторождений оолитовых железных руд Казахстана. Алма-Ата, Изд-во АН КазССР, с. 82-91. (Труды объединен. Кустанайской научн. сессии, т. II).

74. Геология СССР. Гл. редактор А.В. Сидоренко. Т. XXXIV. Тургайский прогиб. Полезные ископаемые. Ред. тома Г. М. Тетерев. М., «Недра», 1975, 304 с. (Северо-Казахстанское территориальное геологическое управление).

75. Жилияков А.А., Топорков Д.Д., Узбеков М.Д. Геологическая характеристика Аятского месторождения. Сб. статей в книге: «Оолитовые бурые железняки Костанайской области и пути их использования». ОПС, АН СССР, 1956. –13 с.

76. Wu Y. A. N., ZHANG Y. Experimental research on the desliming inverse flo-

tation for Exi refractory oolitic iron ores //Metal Mine. – 2008. – Т. 11. – С. 183-185.

77. Jiang Z. H. U., Gan X., Gui-ping W. Research on beneficiation technology for certain high phosphorous hematite ore from Yichang, Hubei //Metal Mine. – 2006. – Т. 8. – С. 189-191.

78. W. YAN, Y. ZHANG, Y. LIU, и et al., «Flotation technology of a high phosphorus oolitic hematite in Western Hubei [J]», *China Mining Magazine*, т. 11, сс. 71–73, 2011.

79. Hanquan Z., Fengling W., Hao L. Study on Magnetic Roasting-magnetic Separation-inverse Flotation for Phosphorus Reduction of Oolitic Hematite //Journal of Wuhan Institute of Technology. – 2011. – Т. 3. – С. 29-32.

80. Seifelnassr A. A. S., Moslim E. M., Abouzeid A. Z. M. Effective processing of low-grade iron ore through gravity and magnetic separation techniques //Physicochem. Probl. Miner. Process. – 2012. – Т. 48. – №. 2. – С. 567-578.

81. Özdemir Ö., Deutsch E. R. Magnetic properties of oolitic iron ore on Bell Island, Newfoundland //Earth and planetary science letters. – 1984. – Т. 69. – №. 2. – С. 427-441.

82. Li K. et al. Iron extraction from oolitic iron ore by a deep reduction process //Journal of iron and steel research international. – 2011. – Т. 18. – №. 8. – С. 9-13.

83. Jiang T., Yang L., Guo Y. Study on magnetic-gravity combination separation and acid leaching of a high phosphorus fine hematite //Minerals, Metals and Materials Society/AIME, 420 Commonwealth Dr., P. O. Box 430 Warrendale PA 15086 USA.[np]. 14-18 Feb. – 2010.

84. Львов В. В., Кусков В. Б. Исследование возможности обогащения железных руд Бакчарского месторождения высокоинтенсивной магнитной сепарацией //Обогащение руд. – 2015. – №. 1. – С. 26-30.

85. Jiang T. et al. Study on beneficiation and dephosphorization of refractory oolitic hematite ore //Proceedings of XXIV international mineral processing congress, Science Press, Beijing. – 2008. – Т. 2. – С. 1755-1760.



86. Jin Y. et al. Removal of phosphorus from iron ores by chemical leaching //Journal of Central South University of Technology. – 2006. – Т. 13. – №. 6. – С. 673-677.
87. Yu J., Guo Z., Tang H. Dephosphorization treatment of high phosphorus oolitic iron ore by hydrometallurgical process and leaching kinetics //ISIJ international. – 2013. – Т. 53. – №. 12. – С. 2056-2064.
88. Wang H. H. et al. Dephosphorization of high phosphorus oolitic hematite by acid leaching and the leaching kinetics //Hydrometallurgy. – 2017. – Т. 171. – С. 61-68.
89. Xia W., Ren Z., Gao Y. Removal of phosphorus from high phosphorus iron ores by selective HCl leaching method //Journal of Iron and Steel Research International. – 2011. – Т. 18. – №. 5. – С. 1-4.
90. Пат. 2568802 РФ, МПК С 22 В 3/10. Способ переработки железной руды оолитового строения и устройство для его реализации / В.И. Лунёв // Заявл. 18.08.2014; опубл. 20.11.2015.
91. K. Ionkov, S. Gaydardzhiev, A. Corea de Araujo, H. Kokal, A. Pirson, и D. Bastin, DEPHOSPHORIZATION OF LIMONITIC CONCENTRATE BY ROASTING, ACID LEACHING AND MAGNETIC SEPARATION. Carlton, 2011.
92. Ionkov K. et al. Removal of phosphorous through roasting of oolitic iron ore with alkaline earth additives //XXVI International Mineral Processing Congress. – 2012.
93. Ionkov K. et al. Process oriented characterisation of oolitic iron concentrate during dephosphorisation by roasting and leaching //28 International Mineral Processing Congress. – The Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum, West Westmount, Canada, 2016.
94. Fisher-White M. J., Lovel R. R., Sparrow G. J. Phosphorus removal from goethitic iron ore with a low temperature heat treatment and a caustic leach //Isij International. – 2012. – Т. 52. – №. 5. – С. 797-803.
95. Yu Y., Qi C. Magnetizing roasting mechanism and effective ore dressing process for oolitic hematite ore //Journal of Wuhan University of Technology-Mater.

Sci. Ed. – 2011. – T. 26. – C. 176-181.

96. Ai, G., Yu, X., and Wei, Z. 2009. Research on iron increase and dephosphorization of refractory high phosphorus hematite-limonite ore. *Mining and Metallurgy Engineering*, vol. 29. pp. 43-49 (in Chinese).

97. SHEN H. et al. Roasting-magnetic separation and direct reduction of a refractory oolitic-hematite ore // *Mining and Metallurgical Engineering*. – 2008. – T. 28. – №. 5. – C. 30-34.

98. Yong-sheng S. et al. Research on deep reduction of an oolitic hematite // *Metal Mine*. – 2009. – T. 5. – C. 81-87.

99. XU C. et al. Mechanism of phosphorus removal in beneficiation of high phosphorous oolitic hematite by direct reduction roasting with dephosphorization agent // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. – 2012. – T. 22. – №. 11. – C. 2806-2812.

100. L. I. Guang-tao, «Experimental research on beneficiation of Sichuan high-phosphorus oolitic hematite-limonite ore», PhD Thesis, Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2008.(in Chinese).

101. Li G. et al. Influence of additives on dephosphorization of oolitic hematite by direct reduction process // *1st International symposium on high-temperature metallurgical processing*. Wiley Online Library. – 2010. – C. 505-513.

102. Tang H., Guo Z., Zhao Z. Phosphorus removal of high phosphorus iron ore by gas-based reduction and melt separation // *Journal of Iron and Steel Research, International*. – 2010. – T. 17. – №. 9. – C. 1-6.

103. Han H. et al. Recovery of metallic iron from high phosphorus oolitic hematite by carbothermic reduction and magnetic separation // *Ironmaking & Steelmaking*. – 2015. – T. 42. – №. 7. – C. 542-547.

104. Gao J. et al. Removal of phosphorus-rich phase from high-phosphorous iron ore by melt separation at 1573 K in a super-gravity field // *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*. – 2016. – T. 23. – C. 743-750.

105. Han Y. X. et al. Reduction behaviour of apatite in oolitic haematite ore using coal as a reductant // *Ironmaking & Steelmaking*. – 2017. – T. 44. – №. 4. – C. 287-

293.

106. Yang D. W. et al. Beneficiation test on iron increase and phosphorous reduction of high-phosphorus oolitic hematite in western Hubei //Metal Mine. – 2009. – T. 10. – С. 81-83.

107. YANG D. et al. Reducing roasting and a synchronized dephosphorization of a high-phosphorous oolitic hematite //Mining and Metallurgical Engineering. – 2010. – Т. 30. – №. 1. – С. 29-31.

108. YANG D. et al. Study on the mechanism of dephosphorization in roasting process for direct reduction of high-phosphorus oolitic hematite in West Hubei //Journal of University of Science and Technology Beijing. – 2010. – Т. 32. – №. 8. – С. 968-974.

109. Yu W. et al. The function of Ca (OH) 2 and Na2CO3 as additive on the reduction of high-phosphorus oolitic hematite-coal mixed pellets //ISIJ international. – 2013. – Т. 53. – №. 3. – С. 427-433.

110. Li G. et al. Effects of sodium salts on reduction roasting and Fe–P separation of high-phosphorus oolitic hematite ore //International Journal of Mineral Processing. – 2013. – Т. 124. – С. 26-34.

111. Zhu D. et al. Upgrading and dephosphorization of Western Australian iron ore using reduction roasting by adding sodium carbonate //International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials. – 2013. – Т. 20. – С. 505-513.

112. XU Y. et al. Phosphorus occurrence state and phosphorus removal research of a high phosphorous oolitic hematite by direct reduction roasting method //Journal of Northeastern University (Natural Science). – 2013. – Т. 34. – №. 11. – С. 1651.

113. Wu S. C., Sun T. C., Yang H. F. Study on phosphorus removal of high-phosphorus oolitic hematite abroad by direct reduction and magnetic separation //Metal Mine. – 2019. – Т. 11. – С. 109-114.

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

115. Сулеймен Б., Салихов С. П., Роцин В. Е. Изучение железных руд Аятского месторождения оолитового типа // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2022. – № 10-1. – С. 50–58.
116. Ватолин Н.А., Моисеев Г.К., Трусов Б.Г. Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах. – М.: Metallurgia, 1994. – 352 с.
117. Салихов С.П., Роцин А.В., Роцин В.Е. Термодинамический анализ восстановления компонентов концентрата бакальской железной руды // Современные проблемы электрометаллургии стали. Материалы XV международной научной конференции. – 2013. – С. 102–108.
118. Okamoto H. The Fe-P (iron-phosphorus) system // Bulletin of Alloy Phase Diagrams. – 1990. – Т. 11. – № 4. – С. 404–412.
119. Кубашевский О., Олкокк С. Б. Metallurgical thermodynamics. – Metallurgia, 1982.
120. Михайлов Г.Г., Леонович Б.И., Кузнецов Ю.С. Термодинамика металлургических процессов и систем. Москва: ИД МИСиС; 2009:520.
121. Роцин В.Е., Гамов П.А., Роцин А.В., Салихов С.П. Перспективы освоения водородных технологий в отечественной металлургии. Черная металлургия. Бюллетень научно-технической и экономической информации. 2023. Том 79 №. 2 – С. 144-153.
122. John D. H. S., Hayes P. C. Microstructural features produced by the reduction of wustite in  $H_2/H_2O$  gas mixtures // Metallurgical Transactions B. – 1982. – Т. 13. – С. 117-124.
123. Naseri Seftajani M., Schenk J. Thermodynamic of liquid iron ore reduction by hydrogen thermal plasma // Metals. – 2018. – Т. 8. – №. 12. – С. 1051.
124. Matthew S. P., Hayes P. C. In situ observations of the gaseous reduction of magnetite // Metallurgical Transactions B. – 1990. – Т. 21. – С. 141-151.
125. Роцин, В.Е. Электрометаллургия и металлургия стали: учебник / В.Е. Роцин, А.В. Роцин. – 4-е изд., перераб. и доп. – Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2013. – 572 с.

126. Guo L. et al. Phosphorus migration mechanism between iron and high phosphorus gangue phase at high temperatures // *Journal of Iron and Steel Research International*. – 2019. – Т. 26. – С. 113-122.
127. Тлеугабулов С.М. Теория и технология твердофазного восстановления железа углеродом. – Алма-Ата: ГЫЛЫМ, 1991. – 312 с.
128. 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.
129. 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.
130. 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.
131. 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.
132. 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
133. Рошин В.Е., Кузнецов Ю.С., Гамов П.А., Салихов С.П., Смирнов К.И., Сулеймен Б., Косдаулетов Н., Адилов Г., Бильгенов А., Григорьев Е.В. Получение оксидов активных металлов и концентратов из комплексных и трудно перерабатываемых железосодержащих руд селективным восстановлением элементов. // Патент РФ № 2826667. Опубликовано 16.09.2024. Бюл. № 26.
134. Рошин В.Е. Физика пирометаллургических процессов : учебник / В.Е. Рошин, А.В. Рошин. – Москва; Вологда: Инфра-Инженерия, 2021. – 304 с.
135. Сулеймен Б. Селективное восстановление железа в высокофосфористых оолитовых рудах с получением малофосфористого металла // *Черная*

металлургия. Бюллетень научно-технической и экономической информации. 2022. Т. 79. № 12. С. 1031-1038.

136. 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.