

На правах рукописи



Салихов Семён Павлович

**ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ  
БЕЗОТХОДНОЙ ПИРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ  
СИДЕРОПЛЕЗИТОВОЙ РУДЫ**

Специальность 05.16.02 –  
Металлургия черных, цветных и редких металлов

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание учёной степени  
кандидата технических наук

Челябинск  
2017

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

**Научный руководитель – Рощин Антон Васильевич**, доктор технических наук, доцент.

**Официальные оппоненты:**

**Шешуков Олег Юрьевич**, доктор технических наук. Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» (ФГАОУ ВО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»), директор института новых материалов и технологий.

**Ровнушкин Виктор Аркадьевич**, кандидат технических наук. ОАО «Уральский институт металлов», исполнительный директор НИЦ «Металлургия стали и ферросплавов».

**Ведущая организация:** Общество с ограниченной ответственностью новые перспективные продукты Технология (ООО НПП Технология), г. Челябинск.

**Защита диссертации состоится** 25 октября 2017 г. в 14:00 в ауд. 1001 главного учебного корпуса на заседании диссертационного совета Д212.298.01 при Южно-Уральском государственном университете **по адресу:** 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76, ЮУрГУ.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью, просим направлять по адресу: 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76, ЮУрГУ, ученый совет. Тел. (351) 267-91-23, факс (351) 267-92-28, e-mail: salikhovsp@susu.ru

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУ ВО «Южно-Уральский государственный университет (НИУ)». Объявление о защите, диссертация и автореферат размещены в сети Интернет по адресу: <https://www.susu.ru/ru/dissertation/d-21229801/salihov-semyon-pavlovich>.

Автореферат разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2017 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
доцент, к.т.н.

Шабурова Наталия Александровна

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность работы.** Разведанные запасы сидероплезитовой руды Бакальских месторождений Челябинской области оцениваются примерно в 640 млн. тонн (оценочные – до 1 млрд. тонн). Руда является ценным комплексным материалом, содержащим 30-32 % железа при низком содержании серы и фосфора, до 15 % карбоната магния и небольшое количество (до 3 %) карбоната марганца. Однако переработка этой руды классическими методами практически невозможна в связи с особенностями минерального и химического состава. Существующие схемы переработки сидеритовой руды Бакальских месторождений сводятся к получению концентрата методом окислительного обжига. Обоженный концентрат в небольшом количестве может быть использован в качестве добавки к шихте при аглодоменном производстве или в качестве добавки при производстве ферросплавов. Объём добычи Бакальским рудоуправлением не превышает 3 млн. тонн в год.

Существующие пиromеталлургические и гидрометаллургические методы не могут обеспечить экономически выгодного получения продуктов (железа и оксида магния или железорудного концентрата и оксида магния) в связи с невозможностью рационального и эффективного разделения фаз, содержащих железо, и фаз, содержащих магний, так как катионы железа и магния находятся в общей кристаллической решётке. Неудачные попытки создания технологий прямого получения железа из комплексной сидероплезитовой руды Бакальских месторождений связаны с традиционными теоретическими представлениями, основанными на результатах восстановления металлов из чистых оксидов и богатых железом моноруд.

Отсутствие экономически целесообразной схемы массовой переработки сидероплезитовой руды стало причиной снижения добычи руды Бакальским рудоуправлением при общемировом снижении цен на железную руду. Снижение уровня добычи привело к предбанкротному состоянию градообразующего предприятия г. Бакала и снижению качества жизни в этом моногороде.

Технология переработки любого комплексного материала должна быть направлена на извлечение всех ценных компонентов с целью ресурсосбережения и повышения эффективности производства с минимальными затратами на подготовку руды, а при извлечении железа в качестве восстановителя целесообразно использовать энергетический уголь вместо дефицитного и дорогого кокса.

**Цель работы.** Разработка теоретических и технологических основ безотходной пирометаллургической переработки сидероплезитовой руды.

**Задачи исследования.**

1. Исследование последовательности превращений в кристаллической решётке при обжиге сидероплезита.

2. Термодинамический анализ процесса твердофазного восстановления железа в сидероплезите.

3. Изучение механизма селективного восстановления железа в кристаллической решётке комплексного оксида.

4. Теоретическое описание механизма восстановления железа в комплексных оксидах на примере магновюстита и магнезиоферрита, образующихся при обжиге сидероплезита.

5. Разделение продукта металлизации сидероплезита на металл и оксидсодержащие материалы.

6. Разработка основ безотходной технологии пирометаллургической переработки сидероплезитовой руды.

**Степень разработанности.** Диссертация является законченной научной работой, в которой результатом теоретических и экспериментальных исследований являются научные и технологические основы безотходной пирометаллургической технологии переработки сидероплезитовой руды. Они могут быть использованы для получения композитного материала на уже существующем оборудовании с использованием в качестве восстановителя энергетического угля вместо дефицитного и дорогого кокса.

**Объекты исследования.** Объектами исследования являются сидероплезитовая руда Бакальских месторождений Челябинской области; образцы и материалы, полученные в результате проведения экспериментов; результаты термодинамического моделирования состава системы, приближенной к изучаемому процессу; процесс восстановления, протекающий в кристаллической решетке комплексного оксида при нагреве, а также технологическая схема безотходной пирометаллургической переработки сидероплезитовой руды.

**Методы исследования.** Для решения поставленных задач использованы следующие методы исследования образцов: микрорентгеноспектральный анализ с помощью электронного микроскопа JSM-6460LV, оборудованного волновым и энергодисперсионным анализаторами; рентгенофазовый анализ на дифрактометре

ДРОН-4 и расшифровка дифрактограмм в пакете программ X-RAY; определение содержания железа общего на спектрометрических приборах «Optima 210 DV» и «RIGAKU SuperMini»; определение содержания железа металлического в продукте твердофазного восстановления (металлофлюсе) по ГОСТ 18262.4-88; оценка результатов процесса восстановления в кусках руды путём исследования на оптическом микроскопе. Термодинамический расчёт условий твердофазного восстановления проведен с помощью программы TERRA с дополненной базой термодинамических данных. Для исследования преобразований в руде при нагреве использованы: метод дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) на установке STA 409 PC/PG Luxx; муфельная печь с непрерывным измерением массы в процессе нагрева и выдержки. При исследовании условий разделения продуктов металлизации использована схема разделки пробы, включающая перемешивание, усреднение и квартование, классификацию отквартованной части по крупности с седиментационным окончанием по классу  $-0,020$ . Классификация выполнена мокрым ситовым разделением с использованием стандартного набора сит с ячейками размером 0,5; 0,25; 0,1 и 0,044 мм; седиментационный анализ класса крупности  $-0,020$  мм выполнен методом гидравлической классификации с расчетом времени осаждения по формуле Стокса. На стереомикроскопе провели изучение продуктов гравитационного фракционирования продуктов металлизации всех классов.

### **Научная новизна.**

1. Обоснована эффективность селективного твердофазного восстановления железа в кристаллической решетке комплексного оксида, образованной катионами железа, магния, марганца, кальция и анионами кислорода.

2. Показано, что селективное твердофазное восстановление и выделение металлического железа может происходить внутри кусков комплексного оксида в окружении анионов кислорода. Восстановление осуществляется посредством передачи электронов от восстановителя к восстанавливаемым катионам в объёме оксида в результате *n*-проводимости остаточных оксидов, образованных катионами невосстанавливаемых металлов.

3. Установлено, что превращение катионов железа оксидной фазы в катионы металлической фазы происходит путем перераспределения электронов, минуя стадию образования атомов.

4. Показано, что для выделения восстановленного железа в объёме оксида не требуется ни подвод восстановителя к месту выделения металлической фазы, ни

отвод от него продуктов восстановления. Отсутствие контакта восстановителя с металлом исключает переход в металл углерода и серы, содержащихся в восстановителе.

**Достоверность результатов.** Достоверность термодинамических и теоретических 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.

#### **Практическая значимость.**

1. Экспериментально подтверждена возможность селективного твердофазного восстановления железа с высокой скоростью в кусках сидероплезита в окружении анионов кислорода. Вследствие выделения железа внутри оксида исключается загрязнение железа углеродом и примесями из восстановителя, что позволяет использовать в качестве восстановителя низкокачественные энергетические угли.

2. Показана возможность жидкофазного разделения продукта металлизации сидероплезитовой руды в электропечи с получением первородного железа, пригодного к производству качественной металлопродукции, и концентрата оксида магния.

3. Разработан композитный материал, содержащий первородное железо и оксидный концентрат, пригодный к использованию в сталеплавильных агрегатах в качестве шихтового материала для разбавления примесей цветных металлов, вносимых металлическим ломом, и высокомагнезиального флюса, используемого для повышения стойкости периклазсодержащей футеровки.

4. Предложена технологическая схема и набор технологического оборудования для безотходной малозатратной ресурсосберегающей пирометаллургической технологии переработки кусковой сидероплезитовой руды.

#### **Реализация результатов.**

1. Для реализации технологии безотходной пирометаллургической переработки сидероплезитовой руды Бакальских месторождений и использования ме-

таллизованного флюсующего шихтового материала разработаны технические решения и требования к оборудованию, которые защищены патентом РФ на изобретение № 2509161 и патентом РФ на полезную модель № 130994.

2. Результаты теоретических и экспериментальных исследований внедрены в Южно-Уральском государственном университете (НИУ) в учебный процесс при подготовке студентов, обучающихся по направлению 22.03.02 и 22.04.02 – Металлургия.

#### **Положения, выносимые на защиту.**

1. Механизм восстановления железа в кристаллической решетке комплексного оксида, образующегося в результате разложения сидероплезита.

2. Результаты определения физико-химических характеристик исходных материалов; образцов, полученных в результате окислительного и восстановительного обжига.

3. Результаты экспериментальных исследований процессов окислительного и восстановительного обжига сидероплезитовой руды.

4. Результаты термодинамического моделирования процесса твердофазного восстановления железа из сидероплезитовой руды Бакальских месторождений.

5. Предложения и рекомендации по организации производства металлофлюса в условиях действующих металлургических предприятий на уже существующем оборудовании, а также рекомендации по использованию металлофлюса с целью повышения стойкости магниезальной футеровки сталеплавильных агрегатов.

6. Технологические схемы безотходной переработки сидероплезитовой руды путем твердофазного восстановления железа.

#### **Соответствие диссертации паспорту специальности.**

Диссертационная работа соответствует паспорту научной специальности 05.16.02 – «Металлургия черных, цветных и редких металлов» по пунктам: №4. Термодинамика и кинетика металлургических процессов; №9. Подготовка сырьевых материалов к металлургическим процессам и металлургические свойства сырья; №10. Твердофазные процессы в получении черных, цветных и редких металлов.

#### **Апробация работы.**

Основные результаты работы были представлены на 3-х международных конференциях «Современные проблемы электрометаллургии стали» (Сатка, Челябинск, Магнитогорск, 2010, 2013, 2015 гг.); девятой международной научно-

технической конференции «Современная металлургия начала нового тысячелетия» (Липецк, 2012 г.); тринадцатой международной конференции Efficient technologies in ferroalloy industry «The Thirteenth International Ferroalloys Congress INFACON XIII» (Казахстан, Алматы, 2013 г.); двенадцатом и четырнадцатом международных конгрессах сталеплавателей (Выкса, Электросталь, 2012, 2016 гг.); десятой международной научно-технической конференции «Современные металлические материалы и технологии» (Санкт-Петербург, 2013 г.); шестом и восьмом международных промышленных форумах «Реконструкция промышленных предприятий – прорывные технологии в металлургии и машиностроении» (Челябинск, 2014, 2016 гг.); региональной научно-технической конференции «Молодежь. Наука. Инновации – 2015» (Челябинск, 2015 г.); восьмой всероссийской научно-технической конференции студентов и аспирантов (Старый Оскол, 2012 г.); трех студенческих научных конференциях и трех научных конференциях аспирантов и докторантов, проводимых в ЮУрГУ (Челябинск, 2012–2015 гг.); двух научных конференциях ЮУрГУ (Челябинск, 2012, 2013 гг.); XX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Екатеринбург, 2016 г.); V Международной конференции-школе по химической технологии ХТ'16 (Волгоград, 2016 г.); Международной конференции огнеупорщиков и металлургов (Москва, 2016 г.).

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 16 научных работ, в том числе 6 – в изданиях, рекомендованных ВАК РФ, 10 работ в материалах всероссийских и международных конференций. Основные положения защищены патентом РФ на изобретение и патентом РФ на полезную модель.

#### **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.

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, пяти глав, основных выводов и трех приложений. Диссертация изложена на 165 страницах, содержит 55 рисунков, 26 таблиц и список литературы из 214 наименований.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

*Состояние вопроса и задачи исследования.* Вопрос переработки сидероплезитовой руды Бакальских месторождений Челябинской области решается достаточно долго, но сейчас руда используется лишь в качестве добавки при производстве агломерата для доменного процесса в виде обожжённого концентрата.

Существующие технологии получения концентрата из руды Бакальских месторождений методами обжига с последующим дроблением и магнитным разделением не позволяют разделить оксиды железа и оксиды магния. В получаемом методами гидрометаллургии железосодержащем концентрате содержание оксида магния остается на высоком уровне, что не позволяет использовать такой материал в доменном процессе.

Технологии прямого получения железа из сидероплезитовой руды сводятся либо к попытке получения чугуна при использовании дополнительных флюсующих материалов, либо к попытке металлизации и разделению полученных материалов. При этом образуется большое количество отвальных шлаков, а проблема рационального и безотходного использования сидероплезитовой руды остается нерешенной. Неудачные попытки создания технологий прямого получения железа из комплексной сидероплезитовой руды Бакальских месторождений обусловлены традиционными теоретическими положениями, основанными на результатах восстановления металлов в чистых оксидах. Разработка теоретических и технологических основ безотходной пирометаллургической переработки сидероплезитовой руды может решить проблему её рационального использования.

*Преобразования в кристаллической решётке сидероплезита при обжиге.* Объектом исследования была сидероплезитовая руда Бакальских месторождений. Она характеризуется относительно невысоким содержанием железа (30-32 %), которое за счёт удаления диоксида углерода при разложении карбонатов возрастает до 44-48 %, повышенным содержанием карбонатов магния. В качестве полезной примеси руда содержит от 1,0 до 2,0 % карбонатов марганца. Процессу восстановления железа предшествует процесс диссоциации карбонатов железа, марганца и магния.

Выполнены исследования процесса диссоциации карбонатов в образцах руды с целью определения параметров процесса диссоциации, изучения образующихся конденсированных фаз, а также изучения влияния размеров исходных образцов на протекание процесса.

Эксперименты, проведенные на установке ДТА и во взвешивающей печи, а также рентгеноструктурный анализ продуктов диссоциации приводят к выводу, что разложение карбонатов заканчивается при температуре порядка 750°C (рис. 1). Сравнивая значения температуры, найденные в эксперименте, с термодинамически рассчитанными данными, можно предполагать, что при температуре 250°C начинается разложение карбоната железа, а при 350°C начинается разложение основного компонента руды – сидероплезита.

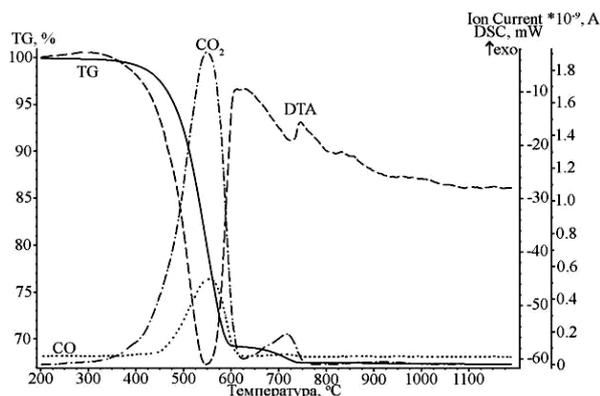


Рис. 1. ДТА при нагреве до 1200°C порошка руды в атмосфере аргона

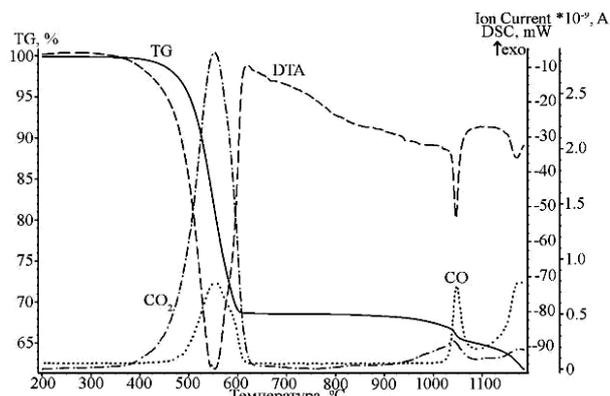


Рис. 2. ДТА при нагреве до 1200°C порошка руды в смеси с восстановителем в атмосфере аргона

Продуктом разложения в среде инертного газа является не только магнезиовюстит, но и магнезиоферрит. Присутствие восстановителя в системе не влияет на процесс диссоциации, так как образуются такие же фазы. При этом в окислительных условиях в продукте диссоциации сидероплезита доля магнезиоферрита больше, а магнезиовюстита меньше. Присутствие восстановителя оказывает влияние на результаты обжига лишь при более высокой температуре. Так, при выдержке 1 час при 900°C в образцах увеличивается доля магнезиовюстита с повышенным содержанием вюстита  $(MgO)_{0,593}(FeO)_{0,407}$  по сравнению с образцами, выдержанными при 600°C 1 час. В свою очередь, увеличение доли магнезиовюстита с повышенным содержанием вюстита  $(MgO)_{0,593}(FeO)_{0,407}$  в продуктах обжига приводит к появлению электропроводности образцов.

Показано влияние размеров частиц на протекание процесса диссоциации в серии экспериментов во взвешивающей печи в атмосфере воздуха. Размельченный продукт при нагреве начинает разлагаться при меньшей температуре. В кусковых образцах процесс развивается медленней, однако при большей температуре процесс диссоциации идет с большей скоростью, чем в порошке, и более полно. Это свидетельствует о влиянии кристаллической решетки на топохимическую реакцию диссоциации карбонатов. Процесс окисления продуктов диссоциации в

крупных образцах кислородом воздуха протекает в меньшей степени, чем в порошке, в результате чего общая потеря массы образцов порошка руды составила – 32,5 %, а в крупных образцах – 34,9 %.

**Твердофазное восстановление железа в сидероплезитовой руде.** Для определения условий твердофазного восстановления железа при восстановительном обжиге концентрата сидероплезитовой руды Бакальских месторождений проведен термодинамический анализ поведения системы руда – восстановитель. На основе полученных в расчете данных сделан вывод, что для восстановления железа в этой руде достаточно нагрева до температуры 1100°C. При этом оксидная фаза формируется из оксидов пустой породы концентрата и золы угля. Температура плавления такого шлака соответствует интервалу температуры 1500...1600°C. Такая высокая температура плавления оксидной фазы может обеспечить твердофазное восстановление и при температуре до 1500°C. Однако в местах контакта восстановленного на поверхности кусков руды железа с восстановителем возможно науглероживание металла и образование жидких частиц чугуна уже при температуре 1250°C.

Процесс восстановления железа исследован на установке ДТА. При сходстве термограммы нагрева руды в смеси с восстановителем (рис. 2) и термограммы нагрева вюстита в смеси с восстановителем, восстановительные процессы в рудном материале начинаются и достигают максимальной скорости при меньшей температуре по сравнению с индивидуальными оксидами.

В зависимости от размеров частиц руды за 1 час выдержки при температуре 1200...1250°C удаётся полностью металлизировать частички руды размером 1...2 мм (рис. 3).

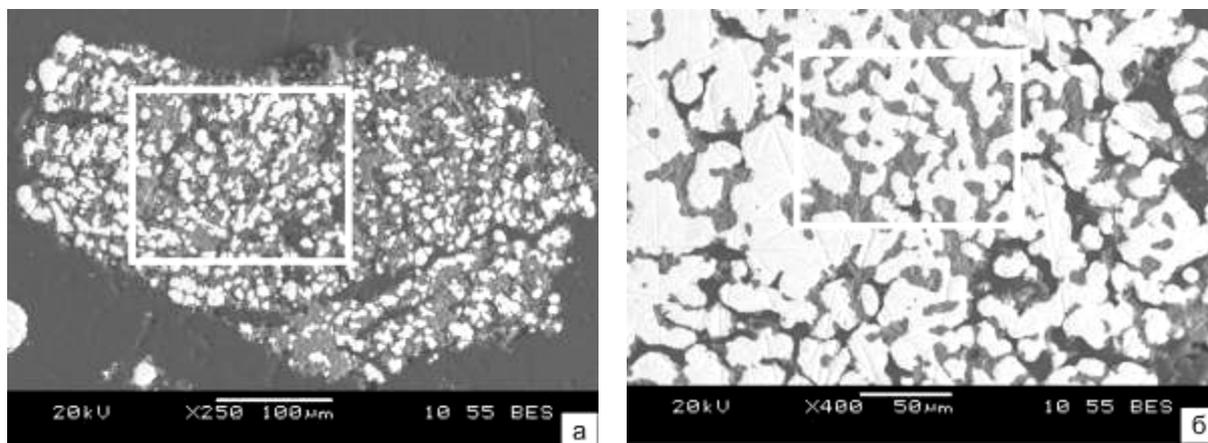


Рис. 3. Вид металлизированных частиц руды, выдержанных 1 час при температуре 1200°C в контакте с восстановителем: а – х250, б – х400.

Последовательность образования металлической фазы в сидероплезитовой руде при обжиге в смеси с восстановителем хорошо прослеживается в относительно больших (10...20 мм) кусках руды (рис. 4). Процесс восстановления начинается у поверхности и распространяется от поверхности по объёму куска без образования на поверхности сплошной металлической оболочки. Выделение металлической фазы начинается у поверхности и охватывает весь объём зерна, при этом каналами распространения восстановительного процесса и в объём куска и внутрь рудных зёрен явно служат остатки оксидной фазы (на рис. 4в – тёмные прослойки между рудными зёрнами), а не поры. Более того, по мере развития процесса восстановления поры уменьшаются в размерах и исчезают («залечиваются», рис. 4а).

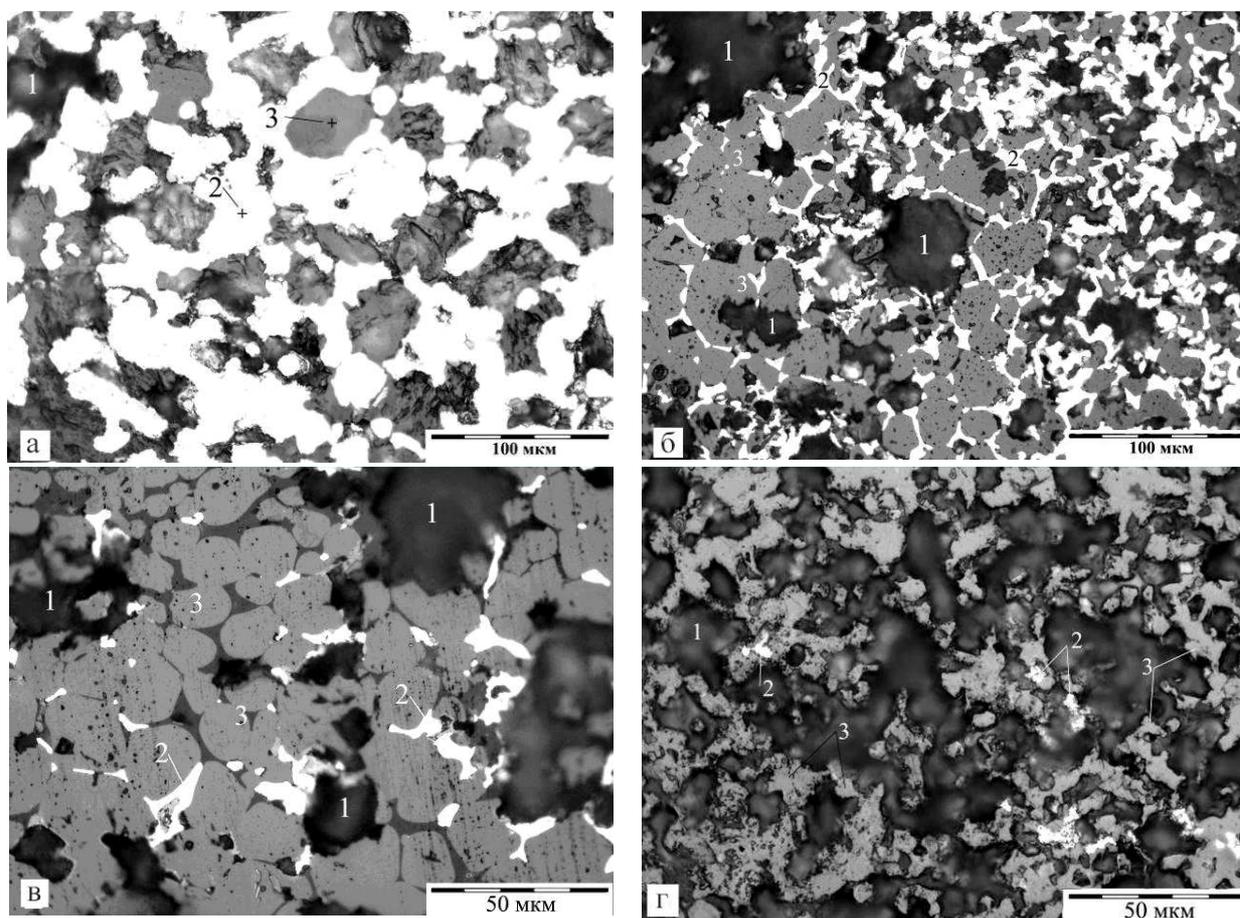


Рис. 4. Последовательность (а – г) выделения металлической фазы в куске сидеритовой руды от поверхности к центру: 1 – поры; 2 – металл; 3 – оксидная фаза;  
 а – металлическая и оксидная фазы у поверхности образца,  
 б, в – выделения металлической фазы по прослойкам оксидной фазы,  
 г – выделения металлической фазы в центре куска

Процесс восстановления протекает с достаточно большой скоростью. За 2...3 часа выдержки при температуре 1200...1250°C удаётся полностью металлизировать кусочки руды размером 10...20 мм.

**Разделение продуктов металлизации.** Для изучения процессов разделения продуктов металлизации на металл и остаточные оксиды провели серию восстановительных экспериментов в печи Таммана, которые позволили получить порядка 10 кг металлизированного продукта.

Как следует из результатов гранулометрической характеристики (табл. 1), металлизированный материал практически наполовину представлен крупностью  $-0,25+0,1$  мм, выход самого тонкого класса  $-0,020+0$  мм – минимальный и составляет 3,6 %.

Таблица 1. – Гранулометрический состав исходного металлизированного материала и металлизированного материала после центробежно-ударного измельчения

| Классы крупности, мм | Гранулометрический состав исходного металлизированного материала |   |  | Гранулометрический состав металлизированного материала после центробежно-ударного измельчения |   |  |
|----------------------|--|---|--|---|---|--|
|                      | Выход, % масс.   | Содержание Fe <sub>общ.</sub> , % масс. | Распределение Fe <sub>общ.</sub> по фракциям | Выход, % масс.  | Содержание Fe <sub>общ.</sub> , % масс. | Распределение Fe <sub>общ.</sub> по фракциям |
| -0,5 +0,25           | 18,4   | 61,8                                    | 17,6   | 2,6   | 57,7                                    | 2,7  |
| -0,25 +0,1           | <b>45,8</b>  | <b>66,5</b>                             | <b>47,1</b>                                  | 15,2  | 65,5                                    | 18,1   |
| -0,1 +0,074          | 7,6  | 67,3                                    | 7,9  | 5,0   | 63,9                                    | 5,8  |
| -0,074+0,044         | 13,5   | 68,0                                    | 14,2   | 16,1  | 60,2                                    | 17,6   |
| -0,044+0,020         | 11,1   | 69,1                                    | 11,8   | <b>36,0</b>   | <b>66,2</b>                             | <b>43,3</b>                                  |
| -0,020+0             | 3,6  | 25,0                                    | 1,4  | 25,1  | 27,5                                    | 12,5   |
| Исх. проба           | 100,00   | 64,7                                    | 100,00                                       | 100,0   | 55,1                                    | 100,0  |

Содержание железа общего в классах крупности  $-0,25$  мм и до крупности  $+0,020$  мм варьируется в незначительном диапазоне – от 66,5 % в классе  $-0,25+0,1$  мм до 69,1 % в классе крупности  $-0,044+0,020$  мм; исключением являются самый крупный класс  $-0,5+0,25$  мм, в котором содержание железа общего составляет 61,8 %, и самый тонкий класс  $-0,020+0$  мм с минимальным содержанием железа общего – 25,0 %.

При гравитационном фракционировании разделения металлизированного материала по плотности не происходит – весь материал представлен промежуточной фракцией с выходом от 98,7 до 99,5 % (рис 5а).

Установлена неэффективность механического разделения продукта металлизации сидероплезита на железо и остаточные оксиды механическими способами. Измельчение композиционного металло-оксидного продукта и в центробежно-ударной мельнице (табл. 1) и дробление металлизированного материала в валковой дробилке (табл. 2, рис. 5б) не привело к выделению металлической фазы, и последующая классификация не позволила сконцентрировать металл.

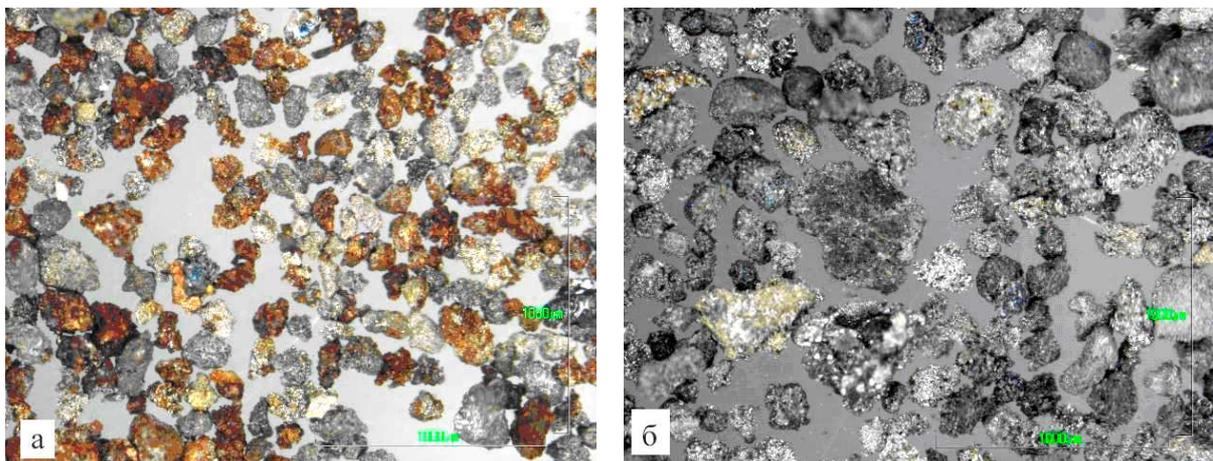


Рис. 5. Металлизированные частицы, сконцентрированные в промежуточных фракциях классов крупности  $-0,5+0,25$  мм: а) металлизированный порошок, б) порошок металлизированного материала после дробления на валковой дробилке.

Неудовлетворительные результаты механического разделения обусловлены высокой пластичностью металла, выделяющегося в объёме оксидной фазы при твердофазном восстановлении. При дроблении мягкий безуглеродистый металл пластично деформируется, а твёрдые оксиды вдавливаются в металл.

Таблица 2. – Гранулометрический состав материала после дробления в валковой дробилке с распределением железа по классам крупности

| Классы крупности, мм | Выход, % масс. | Содержание Fe <sub>общ.</sub> , % масс. | Распределение Fe <sub>общ.</sub> по фракциям |
|----------------------|----------------|---|--|
| $-0,25+0,1$          | <b>60,8</b>    | <b>67,1</b>                             | <b>61,8</b>                                  |
| $-0,1+0,074$         | 17,3           | 65,6                                    | 17,2   |
| $-0,074+0$           | 21,9           | 63,1                                    | 21,0   |
| Исх. проба           | 100,0          | 66,0                                    | 100,0  |

Неудачными оказались также попытки разделения продукта металлизации плавлением. Металл в композите плавится, но мелкие частицы металла образуют мелкие капли, которые в каркасе из тугоплавких оксидов не коагулируют и из оксидного каркаса не вытекают. По той же причине не происходит жидкофазного разделения компонентов композита при погружении его и в металлический расплав.

Однако жидкофазный процесс разделения легко и быстро осуществляется в сталеплавильном шлаке, в котором тугоплавкие оксиды растворяются, а железо плавится и капли коагулируют (рис. 6).

Тем самым, выявлена возможность использования металлизированного продукта в виде неразделённого металлофлюса в сталеплавильном производстве как источника одновременно чистого первородного железа для разбавления примесей,

вносимых металлоломом, и оксида магния, насыщающего шлак и уменьшающего скорость растворения футеровки агрегата в шлаке.

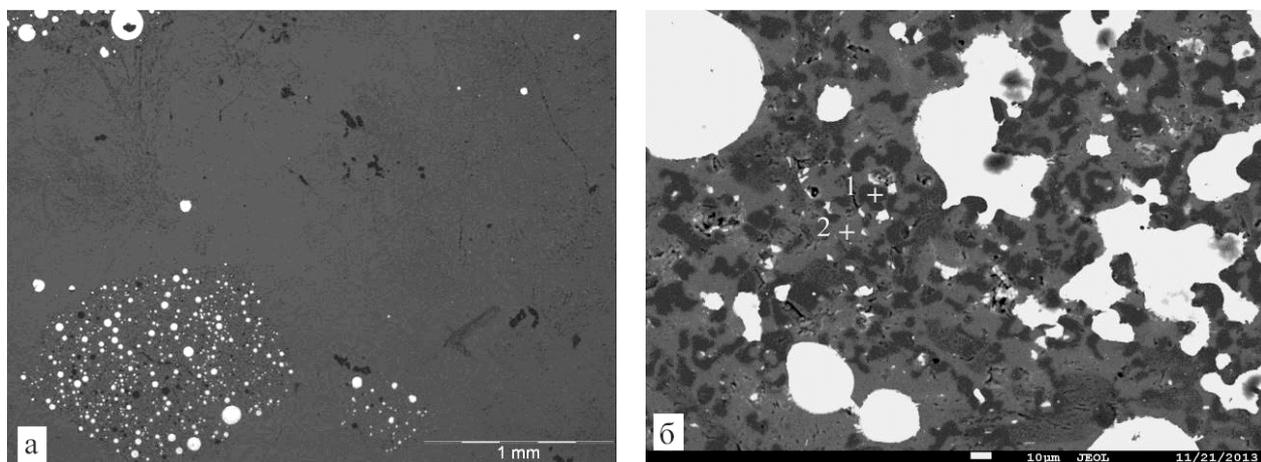


Рис. 6. Растворение металло-оксидного композита в шлаке: а – сфероидизация металлических частиц; б – состав оксидных фаз в объёме растворяющегося композита:  
 1 – сталеплавильный шлак, содержащий 25 масс. % оксида магния;  
 2 – участки анализа с содержанием оксида магния более 85 %.

**Теоретический анализ результатов.** При анализе результатов твёрдофазного восстановления железа в сидероплезите исходили из современных представлений о том, что в твёрдых фазах нет отдельных молекул. Кроме того, в комплексных оксидах сидероплезитовой руды катионы всех металлов (железа, марганца, магния) находятся в тетра- и октопорах одной и той же плотнейшей упаковки анионов кислорода. По этим причинам контакт атома или молекулы восстановителя с «молекулой» оксида железа в принципе невозможен, поскольку катионы восстанавливаемых металлов (железа, марганца) отделены от восстановителя кислородом.

Поэтому восстановитель взаимодействует не с молекулой оксида железа, марганца или магния, а с кислородом кристаллической решётки, то есть с анионом кислорода, например, по реакции  $C + (O^{2-}) = \{CO\} + (Va) + (2e^-)$ . В результате извлечения кислорода из решётки оксида на месте покинувшего свое место аниона образуется анионная вакансия, а также остаются два ставших «лишними» электрона (рис. 7).

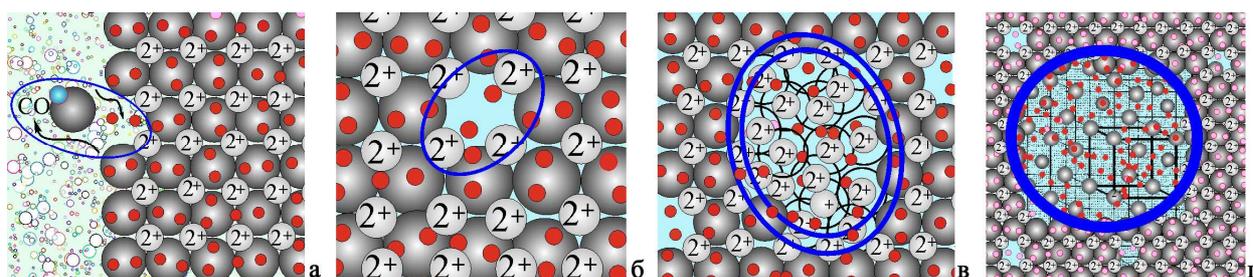


Рис. 7. Появление металлической связи и металлической фазы внутри оксидной

В первой же анионной вакансии, образовавшейся при извлечении кислорода, «лишние» электроны равновероятно могут быть локализованы любым ближайшим катионом (рис. 7, а). Если катионы обладают одинаковой энергией взаимодействия с электронами, то электроны могут переходить от одного катиона к другому, то есть быть обобществленными всеми ближайшими катионами, что является признаком металлической связи. Таким образом, уже в одиночной анионной вакансии появляются признаки металлической связи, а ближайшие к вакансии катионы обладают одновременно и ионной и металлической связью (рис. 7, б).

В местах стока вакансий, которыми могут быть любые препятствия на пути движения вакансий, например, дефекты кристаллической решётки, вакансии сливаются и исчезают, а на их месте накапливаются «лишние» электроны, которые связывают металлической связью всё большее количество катионов (рис. 7, в). При накоплении в местах стока вакансий большого количества связанных металлической связью катионов они упорядочиваются, образуя кристаллическую решётку металла (рис. 7, г).

Таким образом, превращение оксида в металл не требует образования каких-либо промежуточных оксидных фаз и даже появления атомов металла – превращение катионов оксидной фазы в катионы с металлической связью осуществляется в оксидной фазе путём изменения координации электронов в анионных вакансиях – пустотах атомного масштаба.

В результате между оксидом и восстановителем возникает концентрационный по кислороду гальванический элемент (рис. 8). В качестве твёрдоэлектролитной мембраны в этом гальваническом элементе выступают растворы остаточных оксидов невосстановленных металлов – магния, марганца, кремния и частично железа, в которых возникает анион-электронная электропроводность (*n*-проводимость).



Рис. 8. Схема концентрационного гальванического элемента

Для подтверждения электрохимической природы процесса восстановления осуществили одновременно в одном образце два противоположных процесса – восстановление и окисление (рис. 9). Для этого на поверхность куска обожженной руды нанесли силикатную оболочку из молотого кварца, кусок руды уложили на слой углеродсодержащего порошка, насыпанного на подину муфельной печи. Печь нагрели до температуры 1200°C, при этой температуре кусок руды выдер-

жали 1 час в атмосфере воздуха. После охлаждения образца с печи образец разрезали, изготовили аншлиф и исследовали на оптическом и электронном микроскопах.

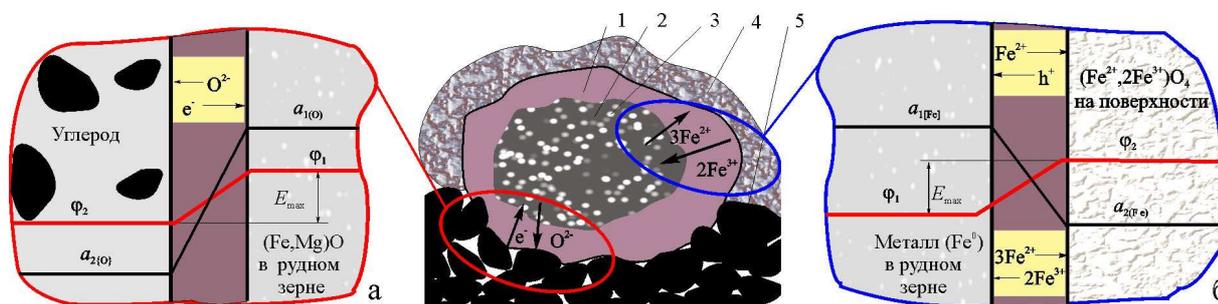


Рис. 9. Схема эксперимента по одновременному восстановлению и окислению железа при работе двух электрохимических элементов – восстановительного (а) и окислительного (б): 1 – силикатная оболочка, 2 – невосстановленные оксиды, 3 – выделившийся металл, 4 – слой вюстита, 5 – восстановитель

В результате эксперимента внутри куска руды произошло восстановление и выделились частицы железа, а на внешней поверхности силикатной оболочки со стороны воздушной атмосферы образовался слой чистого монооксида железа  $Fe_{(1-x)}O$  (рис. 10, точка 1), что свидетельствует об окислении восстановленного внутри куска руды железа. В объёме куска присутствуют металлическое железо, остатки зёрен магнезиовюстита  $(Fe, Mg, Mn)O$  и силикатная (шлаковая) фаза, являющаяся продуктом взаимодействия силикатов оболочки с оксидами руды. К слою вюстита на поверхности примыкает зона, в которой присутствуют не полностью растворившиеся и превратившиеся на поверхности в монооксид частицы металлического железа (рис. 10, точка 2).

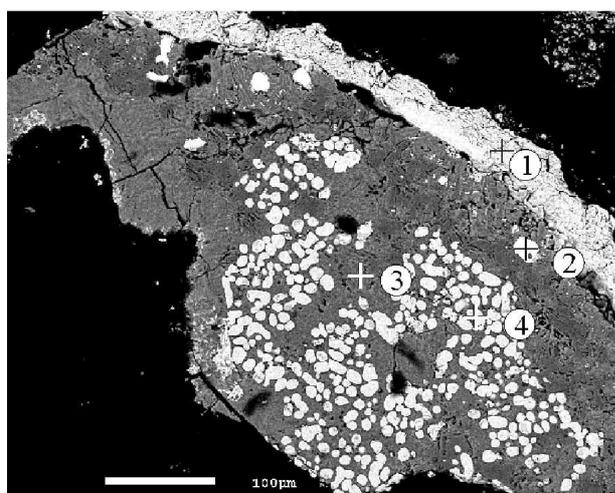


Рис. 10. Образование оксидов на поверхности силикатной оболочки при одновременном восстановлении и окислении железа сидеритовой руды. Содержание элементов (ат. %) в точках анализа:

|   | O    | Na  | Mg  | Al  | Si   | Ca  | Mn  | Fe   |
|---|------|-----|-----|-----|------|-----|-----|------|
| 1 | 53,5 | –   | –   | –   | –    | –   | –   | 46,5 |
| 2 | –    | –   | –   | –   | –    | –   | –   | 100  |
| 3 | 57,9 | 1,0 | 8,5 | 2,1 | 20,2 | 1,8 | 0,7 | 7,8  |
| 4 | 53,5 | –   | 6,2 | –   | –    | –   | 1,4 | 38,9 |

Таким образом, этот эксперимент с восстановлением и одновременно с окислением железа убедительно подтвердил электрохимический механизм и восстановления и окисления железа.

**Технологические рекомендации.** Как следует из результатов экспериментов, для твердофазного восстановления железа не требуется тонкое измельчение руды и изготовление рудно-угольных окатышей или брикетов. Процесс восстановления успешно реализуется в кусочках руды размером 10...20 мм. Это позволяет использовать рудную мелочь, образующуюся при грохочении сидеритовой руды, восстановление производить на уже хорошо зарекомендовавших себя установках обжига материалов с использованием газообразного или низкокачественного твёрдого топлива. Получаемый при твердофазном восстановлении железа в сидероплезите металло-оксидный композиционный материал содержит металлическое железо (60...85 %), оксид магния (15...25 %), оксиды марганца (3...6 %), а также в небольшом количестве оксиды железа, кремния и алюминия. Затраты на производство этого продукта сопоставимы с затратами на производство сидеритового концентрата или магнезиальных флюсов при его несравненно более высокой ценности.

Металло-оксидный композит, получаемый твердофазной металлизацией сидеритовой руды, можно использовать в неразделённом состоянии в конвертерном производстве вместо магнезиальных флюсов, применяемых для повышения содержания MgO в шлаках, и как дополнительный источник первородного железа (рис. 11).

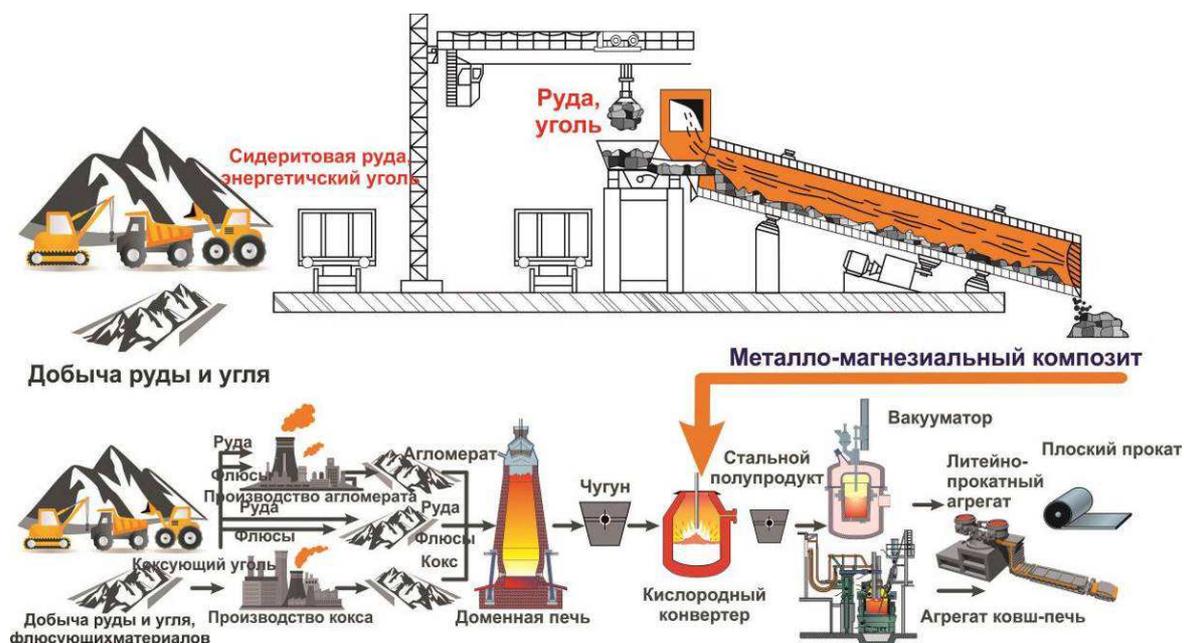


Рис. 11. Схема использования неразделённого композита в конвертерном производстве

В дуговой сталеплавильной печи металло-оксидный композит целесообразно использовать в виде самостоятельного шихтового материала для получения качественного стального полупродукта и одновременно концентрата оксида маг-

ния (рис. 12). При этом значительная часть тепла, необходимого для нагрева, разложения и металлизации сидероплезита, в трубчатую печь может поступать от выделяющихся из сталеплавильной печи газов, а тепло нагретого в трубчатой печи продукта металлизации возвращается в ванну дуговой сталеплавильной печи.

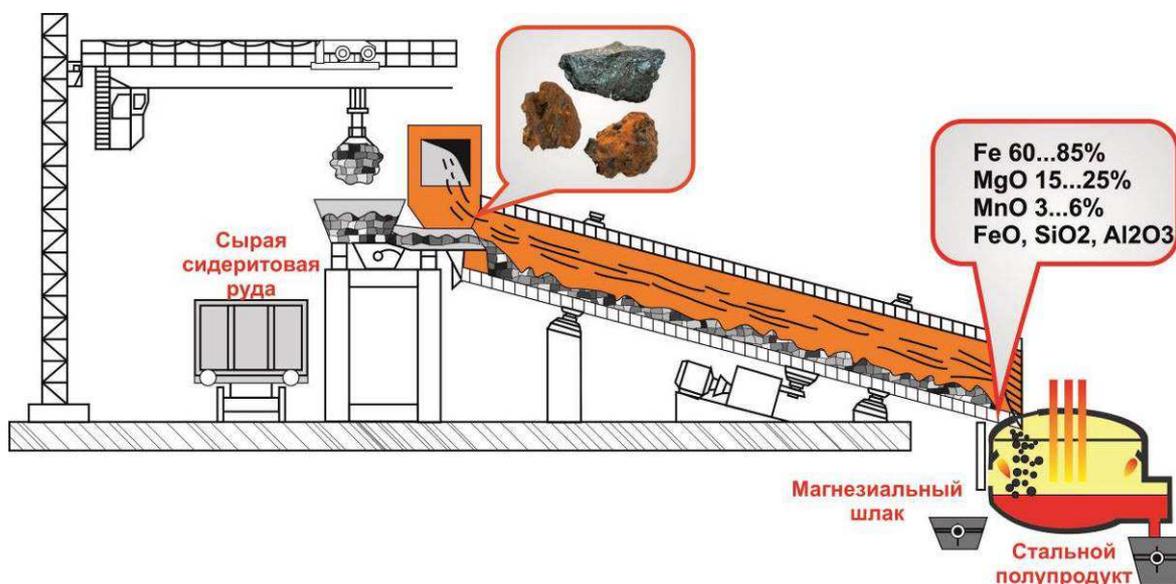


Рис. 12. Схема совмещения процессов восстановления в трубчатой печи и разделения продукта восстановления в ванне дуговой сталеплавильной печи

Непрерывное поступление кусочков продукта металлизации на поверхность шлака обеспечит растворение в шлаке оксидов, содержащихся в продукте, с плавлением и осаждением капель металла в стальной ванне, слипанием частиц оксида магния и формированием кусков конгломерата периклаза. По мере плавления необходимо будет периодически производить принудительное удаление гетерогенного шлака, который может быть использован в качестве сталеплавильных магнийсодержащих флюсов или сырья для производства огнеупоров.

## ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ ПО ДИССЕРТАЦИИ

1. Обоснована и подтверждена эффективность селективного твердофазного восстановления железа в кристаллической решетке комплексного оксида, образованной катионами железа, магния, марганца, кальция.

2. Показано, что селективное твердофазное восстановление и выделение металлического железа происходят в объеме комплексного оксида в окружении анионов кислорода.

3. Установлено, что восстановление осуществляется по электрохимическому механизму посредством передачи электронов от восстановителя к восстанавливаемым катионам в объеме оксида по остаточным оксидам, образованным катионами невосстановленных металлов.

4. Показано, что превращение катионов железа оксидной фазы в катионы металлической фазы происходит минуя стадию образования атомов и без термодинамических затруднений, обусловленных межфазным натяжением новой и исходной фаз.

5. Показано, что для выделения восстановленного железа в объёме оксида не требуется ни подвод восстановителя к месту выделения металлической фазы, ни отвод от него продуктов восстановления.

6. Экспериментально подтверждена возможность селективного твердофазного восстановления железа с высокой скоростью в кусках сидероплезита. Вследствие выделения железа внутри оксида исключается загрязнение железа углеродом и примесями из восстановителя.

7. Показана возможность жидкофазного разделения продукта металлизации сидероплезитовой руды путём его растворения в шлаке с получением первородного железа, пригодного к производству качественной металлопродукции, и концентрата оксида магния.

8. Разработан композитный материал, содержащий первородное железо и оксидный концентрат, пригодный к использованию в сталеплавильных агрегатах в качестве шихтового материала для разбавления примесей цветных металлов, вносимых металлическим ломом, и высокомагнезиального флюса для повышения стойкости футеровки сталеплавильных агрегатов.

9. Предложена технологическая схема и набор технологического оборудования для безотходной малозатратной ресурсосберегающей переработки кусковой сидероплезитовой руды.

## **ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ**

### ***Статьи в журналах, рекомендованных ВАК***

1. Салихов С.П. Выделение металла при твердофазном восстановлении железа из монометальной и комплексной руд / С.П. Салихов, С.А. Брындин // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Metallurgy. – 2012. – № 39 (298). – С. 118–121.

2. Брындин С.А. Оценка возможности совместного введения оксида магния в шлак и свежевосстановленного железа в металлический расплав / С.А. Брындин, С.П. Салихов // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Metallurgy. – 2013. – Т. 13. – № 1. – С. 179–181.

3. Рошин В.Е. Технология и оборудование для прямой комплексной переработки кусковой сидеритовой руды при производстве стали / В.Е. Рошин, С.А. Брындин, С.П. Салихов, А.В. Рошин // Проблемы черной металлургии и материаловедения. – 2016. – № 1. – С. 22–27.
4. Рошин В.Е. Твердофазное предвосстановление железа – основа безотходных технологий переработки комплексных руд и техногенных отходов / В.Е. Рошин, С.П. Салихов, А.Д. Поволоцкий // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Металлургия. – 2016. – Т. 16. – № 4. – С. 78–86.
5. Рошин В.Е. Получение ожелезненного магниезиального флюса и первородного железа путём металлизации кусковой сидеритовой руды / В.Е. Рошин, С.П. Салихов, А.В. Рошин, С.А. Брындин // Новые огнеупоры. – 2016. – № S3. – С. 24–25.
6. Рошин В.Е. Роль силикатной фазы в процессах восстановления железа и хрома и их окисления с образованием карбидов при производстве углеродистого феррохрома / В.Е. Рошин, А.В. Рошин, К.Т. Ахметов, С.П. Салихов // Металлы. – 2016. – № 5. – С. 11–21. (Roshchin V.E. Role of a Silicate Phase in the Reduction of Iron and Chromium and Their Oxidation with Carbide Formation during the Manufacture of Carbon Ferrochrome / V.E. Roshchin, A.V. Roshchin, K.T. Akhmetov, S. P. Salikhov // Russian Metallurgy (Metally). – Vol. 2016, – №. 11, – pp. 1092–1099).

#### *Труды научно-практических конференций*

7. Салихов С.П. Термическое разложение и твердофазная металлизация бакальских сидеритов / С.П. Салихов, А.В. Рошин, В.Е. Рошин, В.А. Лазуков // Современные проблемы электрометаллургии стали: материалы XIV международной научной конференции. – Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2010. – Ч. 1. – С. 122–127.
8. Салихов С.П. Влияние окислительного потенциала атмосферы на диссоциацию сидероплезита / С.П. Салихов, А.В. Рошин // Современная металлургия начала нового тысячелетия. Сборник научных трудов. Часть II. – Липецк: Издательство ЛГТУ, 2012. – С. 244–250.
9. Салихов С.П. Восстановление железа в кристаллической решётке комплексного оксида / С.П. Салихов, А.В. Рошин, В.Е. Рошин // Сборник научных трудов восьмой всероссийской научно-практической конференции студентов и аспирантов с международным участием. – Старый Оскол: СТИ НИТУ «МИСиС» – 2012. – Т. 1. – С. 137–141.
10. Salikhov S.P. Extraction of iron from Bakal siderite by means of selective reduction in a complex oxide crystal lattice / S.P. Salikhov, V.E. Roshchin, A.V. Roshchin // Proceedings of the Thirteenth International Ferroalloys Congress Efficient technologies in ferroalloy industry. – Karaganda: Publisher «P. Dipner», – 2013. – Vol. II, – pp.677–683

11. Салихов С.П. Термодинамический анализ восстановления компонентов концентрата бакальской железной руды / С.П. Салихов, А.В. Роцин, В.Е. Роцин // Современные проблемы электрометаллургии стали: Материалы XV международной научной конференции. – Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2013. – Ч. 1. – С. 102–108.
12. Салихов С.П. Термодинамический анализ системы бакальский концентрат железной руды + восстановитель в условиях твердофазного восстановления железа и марганца / С.П. Салихов, А.В. Роцин, В.Е. Роцин // в книге: Современные металлические материалы и технологии труды международной научно-технической конференции. – СПб.: Изд-во Политехн. Ун-та, – 2013. – С. 231–232.
13. Салихов С.П. Преобразования в кристаллической решетке сидероплезита при пирометаллургической обработке / С.П. Салихов, М.В. Большаков // Современные проблемы электрометаллургии стали: Материалы XVI международной научной конференции. – Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2015. – Ч. 2. – С. 229–236.
14. Роцин А.В. Теоретические основы пирометаллургических технологий извлечения металлов из комплексных руд / А.В. Роцин, В.Е. Роцин, С.П. Салихов // в книге: V Международная конференция-школа по химической технологии сборник тезисов докладов сателлитной конференции XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии: в 3х томах. – Волгоград: ВолГТУ, – 2016. – Т. 2. – С. 299–301.
15. Салихов С.П. Безотходная технология переработки кусковой сидеритовой руды в сталь // С.П. Салихов, В.Е. Роцин // Тезисы докладов восьмого международного промышленного форума «Реконструкция промышленных предприятий – прорывные технологии в металлургии и машиностроении». – Челябинск, – 2016. – С. 44–45.
16. Роцин А.В. Трансформация ионной химической связи в металлическую при восстановлении металлов в комплексных оксидах / А.В. Роцин, В.Е. Роцин, С.П. Салихов // XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии Тезисы докладов. – Екатеринбург: Уральское отделение РАН, – 2016. – Т. 3. – С. – 109–110.

### *Патенты*

1. Роцин А.В., Роцин В.Е., Салихов С.П., Брындин С.А. Технологическая линия по переработке комплексных железосодержащих руд (варианты). // Патент РФ на полезную модель № 130994. Опубликовано 10.08.2013. Бюл. № 22.
2. Брындин С.А., Мальков Н.В., Роцин А.В., Роцин В.Е., Салихов С.П. Металлизированный флюсующий шихтовый материал для производства стали. // Патент РФ № 2509161. Опубликовано 10.03.2014. Бюл. 7