

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«ЮЖНО-УРАЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
(НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)»

На правах рукописи



Салихов Семён Павлович

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ  
БЕЗОТХОДНОЙ ПИРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ  
СИДЕРОПЛЕЗИТОВОЙ РУДЫ

Специальность 05.16.02 – Metallургия черных, цветных и редких металлов

Диссертация на соискание учёной степени  
кандидата технических наук

Научный руководитель  
доктор технических наук, доцент  
Рощин Антон Васильевич

Челябинск  
2017

## СОДЕРЖАНИЕ

### ВВЕДЕНИЕ

### ГЛАВА 1. СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА И ЗАДАЧИ

<b>ИССЛЕДОВАНИЯ.....</b>	<b>11</b>
1.1 Особенности химического и минералогического состава сидеритовой руды Бакальских месторождений.....	11
1.1.1 Сидеритовые руды и их месторождения.....	11
1.1.2 Месторождения сидероплезитовой руды Южного Урала.....	14
1.2 Технологии прямого получения железа из руд.....	17
1.2.1 Преимущества способов прямого получения железа из руд.....	21
1.2.2 Внедоменные способы получения железа из руд.....	22
1.3 Разработанные способы переработки сидероплезитовой руды Бакальских месторождений.....	23
1.3.1 Обогащение руды.....	23
1.3.2 Доменный передел руды и концентратов.....	31
1.3.3 Альтернативные технологии переработки руды для получения чугуна и железа.....	32
1.3.3.1 Получение чугуна в электрической печи.....	32
1.3.3.2 Получение чугуна в печи с вращающимся подом.....	35
1.3.3.3 Пирометаллургические методы прямого получения железа.....	37
1.3.4 Принципы рациональной переработки бакальских сидероплезитовых руд.....	41
1.4 Существующие представления о механизме твёрдофазного восстановления металлов в оксидах.....	42
1.4.1 Общие проблемные вопросы существующих теоретических схем восстановления.....	46
1.4.2 Разрабатываемый электрохимический механизм восстановления..	49
1.5 Выводы по главе 1.....	52
<b>ГЛАВА 2. ПРЕВРАЩЕНИЯ В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЁТКЕ ПРИ ОБЖИГЕ СИДЕРОПЛЕЗИТА.....</b>	<b>54</b>
2.1 Объекты и методы исследования.....	54
2.2 Термодинамическая прочность карбонатов, составляющих сидероплезит.....	57
2.3 Дериватографический анализ процесса диссоциации руды.....	60
2.4 Изучение влияния размеров частиц руды на процесс диссоциации...	62
2.5 Анализ продуктов диссоциации.....	67
2.6 Обсуждение результатов исследования превращений в кристаллической решётке сидероплезита при обжиге.....	69
2.7 Заключение по главе 2.....	72

<b>ГЛАВА 3. ТВЕРДОФАЗНОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА В СИДЕРОПЛЕЗИТОВОЙ РУДЕ.....</b>	<b>73</b>
3.1. Объекты и методы исследования.....	73
3.2. Термодинамический расчёт условий твердофазного восстановления железа.....	75
3.3 Дериватографический анализ карботермического восстановления железа.....	84
3.4 Результаты экспериментов по восстановлению железа.....	87
3.5. Заключение по главе 3.....	93
<b>ГЛАВА 4. РАЗДЕЛЕНИЕ ПРОДУКТОВ МЕТАЛЛИЗАЦИИ.....</b>	<b>94</b>
4.1 Получение металлизированного материала.....	94
4.2 Механическое разделение восстановленного железа и оксидов невосстановленных металлов.....	96
4.2.1 Подготовка и исследование проб металлизированного материала.....	96
4.2.2 Исследования продуктов гравитационного фракционирования под стереомикроскопом.....	99
4.2.3 Микрорентгеноспектральные исследования продуктов металлизации.....	103
4.2.4 Изучение возможности повышения степени контрастности гравитационных свойств металлической и оксидной фаз.....	110
4.2.5 Исследования продуктов металлизации после валковой дробилки под стереомикроскопом.....	112
4.2.6 Заключение о результатах механического разделения продукта металлизации.....	113
4.3 Жидкофазное разделение продукта металлизации в расплавах металла.....	115
4.4 Разделение продукта металлизации в шлаковом расплаве.....	118
4.5 Заключение по главе 4.....	121
<b>ГЛАВА 5. ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ.....</b>	<b>122</b>
5.1 Теоретический анализ результатов твёрдофазного восстановления... ..	122
5.2 Электрохимическая природа механизма восстановления.....	127
5.3 Практические рекомендации по использованию железо- магнезиального композита.....	133
5.4 Расчет экономического эффекта при использовании продукта металлизации в качестве железо-магнезиального флюса.....	138
5.5 Выводы по главе 5.....	140
<b>6. ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ ПО ДИССЕРТАЦИИ.....</b>	<b>141</b>
<b>7. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....</b>	<b>143</b>
<b>8. ПРИЛОЖЕНИЯ.....</b>	<b>160</b>

## 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 более 40 % 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. Обожжённый 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 пирометаллургические 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 положениями, основанными на процессах восстановления металлов из чистых оксидов.

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 резкому 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 образцов 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. Изучение продуктов гравитационного фракционирования продуктов металлизации всех классов и после измельчения на валковой дробилке провели на стереомикроскопе.

### **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 по остаточным оксидам, образованным 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 металлизированного 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 – Metallurgy (Приложение 2).

### **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.). В результате апробации работы получены дипломы, представленные в приложении 3.

**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.

## **ГЛАВА 1. СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА И ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЯ**

### **1.1 Особенности химического и минералогического состава сидеритовой руды Бакальских месторождений**

#### **1.1.1 Сидеритовые руды и их месторождения**

Сидерит – карбонатный минерал железа, состав которого описывается химической формулой  $\text{FeCO}_3$ , входит в группу карбонатных минералов системы  $\text{CaCO}_3 - \text{MgCO}_3 - \text{FeCO}_3 - \text{MnCO}_3$ . В составе этой группы встречаются как непрерывные изоморфные ряды, так и минералы с ограниченной растворимостью. Поэтому в природе чистых минералов практически не встречается, и часто сидеритом называют минерал на основе карбоната железа, содержащий менее 5 % Mn, Ca и Mg. Однако наряду с этим к сидеритам часто относят и минералы на основе кристаллической решетки железа с повышенным (до 25 %) содержанием этих элементов [1]. Карбонаты железа с высоким содержанием этих элементов часто выделяют и в собственные минералы, например, при повышенном содержании Mn – манганосидерит, олигонит, Mg-содержащие – сидероплезит, Ca-содержащие – сидеродот и др. [2-3].

Карбонатные минералы железа могут образоваться лишь в неокислительных условиях. Встречаются они в различных генетических типах месторождений. В гидротермальных месторождениях сидерит образуется при сравнительно невысоких температурах. Как спутник он наблюдается нередко в жильных месторождениях свинцово-цинковых и медных сульфидных руд в ассоциации с пирротинном, халькопиритом, железистыми хлоритами, анкеритом и другими минералами. Встречаются также самостоятельные сидеритовые жилы, а в известняках – метасоматические залежи неправильных форм. Кроме редких сульфидов в них иногда наблюдаются магнетит и гематит.

Известны типичные осадочные месторождения сидерита, возникшие в лагунах или заливах морских бассейнов. Образование их, вероятно, связано с восстановительными условиями, господствующими в глубоководных участ-

ках прибрежных зон морей, в обстановке недостатка кислорода и разложения органических остатков с образованием углекислоты и сероводорода за счет белковых веществ. Осадочные сидеритовые руды иногда обладают типичным оолитовым сложением.

В условиях зоны окисления месторождений сидерит неустойчив. На месте сидеритовых залежей легко образуются железные шляпы, состоящие из лимонита, гётита, иногда гидрогематита как в виде рыхлых, нередко землистых масс, так и в форме твердых жеодовых, часто пустотелых образований [4].

Месторождения сидерита довольно многочисленны и разнообразны. В России благодаря своим большим запасам известна Бакальская (Южный Урал) группа месторождений, в которой кристаллически-зернистый сидерит образовался, по всей вероятности, гидротермальным путем в доломитизированных известняках. Основная часть запасов (около 1 млрд. т) этой группы месторождений представлена сидероплезитом, который содержит 29...35 % железа и 9...10 % MgO [5]. Исходя из высокого содержания магния и низком содержании марганца и кальция, рядом авторов делается вывод о преимущественно глубоководном происхождении подобных минералов [1]. Оксид магния в продукте переработки этой руды химически связан с оксидом железа, поэтому при обычном обогащении он полностью переходит в концентрат.

Сидеритами сложена часть руд Керченского осадочного месторождения. Возможно, что бурые железняки этого месторождения частично произошли в результате окисления сидеритовых руд.

В Кустанайской области Казахстана в 20 км к северу от железнодорожной станции Тобол расположен Аятский железорудный бассейн [6]. Известен с 90-х гг. XIX в. по работам геолога А. А. Краснопольского, разведан в 1946-50 гг. Протяжённость бассейна с запада на восток свыше 60 км, с севера на юг свыше 50 км, площадь распространения рудного пласта 2500 км<sup>2</sup>, мощность 2-9 м. Аятский железорудный бассейн принадлежит к группе осадочных морских месторождений, сформировавшихся на молодой эпигерцинской



платформе. Рудный пласт, сложенный оолитовыми лептохлорит-сидеритовыми рудами, хорошо выдержан по простиранию и мощности, расположен горизонтально или слабоволнисто с общим незначительным уклоном на восток и северо-восток; залегает на кварц-глауконитовых песках, реже глинах сеномана, ещё реже на палеозойских эффузивно-осадочных породах фундамента и их древнем элювии. Кровлей рудного пласта обычно служат лигнитовые глины нижнего сенона или вышележащие меловые и третичные морские осадочные отложения. В депрессиях палеозойского фундамента под железными рудами встречаются промышленные залежи боксита и огнеупорных глин. Железные руды – оолитовые лептохлорит-сидеритовые, окисленные гидрогётитовые и переотложенные гидрогётитовые. Главные рудные минералы железа: лептохлорит, сидерит, гидрогётит; в меньших количествах встречаются глауконит, кварц и пирит. Разведанные запасы аятского железорудного бассейна (на площади 220 км<sup>2</sup>) 1,7 млрд. т, предварительно оценённые – 5 млрд. т (1980). Для разведанных запасов средняя мощность рудного пласта 4,35 м, мощность вскрыши до 40 м (в среднем 22 м).

Известны довольно крупные залежи плотного глинистого сферосидерита, окрашенного углистыми веществами в темный цвет, среди обширных каменноугольных осадков в Шотландии и Южном Уэльсе (Англия). Аналогичные бакальским сидеритам руды гидротермального происхождения распространены в Штирии (Альпы), на побережье Бискайского залива (Испания).

Гидротермально-метасоматические (тип Бильбао), на которые приходится около 53 % запасов руды в Испании, связаны преимущественно с альпийской складчатостью. Руды сидеритовые, реже анкеритовые. Месторождения железных руд типа Бильбао располагаются на севере и юге страны, а также на востоке её центральной части (провинция Теруэль) [7].

В Австрии известно свыше 290 железорудных месторождений и проявлений, которые образуют 3 железорудных пояса: в Северных Известняковых Альпах, северной граувакковой зоне и Центральной зоне Восточных Альп. Важнейшее месторождение – Айзенэрц приурочено к палеозойской граувак-

ковой зоне. Рудные тела – крупные пластообразные залежи площадью свыше 1 км<sup>2</sup>, мощностью до 200 м. Руды содержат сидерит, а также в небольших количествах пирит, халькопирит, тетраэдрит и др. Среднее содержание железа 33 – 35 %. Другие месторождения (Радмер, Хюттенберг) схожи по строению, качеству руд с месторождениями граувакковой зоны, но невелики по размерам.

В жильных месторождениях близ Зигена (Германия) сидерит ассоциирует с более поздним листоватым гематитом, местами полностью замещающим сидерит.

### **1.1.2 Месторождения сидероплезитовой руды Южного Урала**

Бакальская группа месторождений сидерита находится на западном склоне Южного Урала в Саткинском районе Челябинской области. Здесь на площади 150 км<sup>2</sup> насчитывается 24 железорудных месторождения, характеризующихся сходством геологического строения и общностью геолого-промышленных типов руд.

В геологическом строении Бакальского рудного поля принимают участие осадочно-метаморфические породы бурзянской и юрматинской серий верхнего протерозоя [8]. В составе бурзянской серии выделяются саткинская и бакальская свиты, а в юрматинской серии – зигальгинская, зигазино-комаровская и авзянская свиты.

Саткинская свита сложена доломитами, мергелями, известково-глинистыми сланцами, известняками и доломитовыми известняками. Породы бакальской свиты, залегающие на саткинской свите, разделяются на две подсвиты. Нижняя подсвита сложена хлорит-серицит-кварцевыми глинистыми филлитовидными сланцами и песчаниками. Верхняя (рудоносная) подсвита представлена чередованием известняков, доломитов и сланцевых пород. Она расчленена на 10 пачек. Пачки карбонатных пород содержат пласты сидеритов и железняков.

На отложениях бакальской свиты с угловым и стратиграфическим несогласием залегают породы зигальгинской свиты, представленные «сланцами перемеыва», конгломератами с валунами и гальками кварцитов, филлитов и кварца, а в верхней части – кварцитами и песчаниками, иногда с волноприбойными знаками и трещинами усыхания. Выше согласно залегают отложения зигазино-комаровской свиты, представленные кварц-хлорит-серицитовыми углисто-серицит-глинистыми, филлитовидными сланцами, песчаниками, мергелистыми доломитами. В сланцах встречаются маломощные (до 0,2 м) линзочки сидерита.

Магматические породы в рудном поле представлены многочисленными дайками и интрузивными залежами диабазов и габбро-диабазов.

Переслаивание пачек карбонатных пород, благоприятных для рудообразования, со сланцевыми определили многоярусное расположение рудных тел. Тектоническими движениями рудное поле разбито на серии смятых в складки крупных и мелких блоков, сдвинутых по тектоническим разломам относительно друг друга на сотни метров. Древний размыв бакальской свиты и угловое несогласие между отложениями бурзянской и юрматинской серий еще более осложнили структуру рудного поля.

Границы между месторождениями проводятся по тектоническим разломам, разделяющим соседние структурные блоки, по небольшим безрудным участкам или просто по условным линиям. В Бакальской группе месторождений известно более 200 отдельных рудных тел в виде пласто-, гнездообразных и линзовидных залежей и рудных жил. Наиболее крупные пластообразные залежи занимают площадь 1,5-2 км<sup>2</sup> при мощности до 80 м.

Контакты сидерита с доломитом, как правило, резкие. Содержание железа на контакте изменяется с 27 – 30 % в сидерите до 2 – 5 % в доломите. На месторождениях не отмечено ни одного случая непосредственного контакта сидеритов с известняками, они всегда разделены зоной метасоматических доломитов, ширина которой может изменяться от нескольких до сотен метров.

По вещественному составу на месторождении выделяются сидериты, полуокисленные сидериты и окисленные руды. Последние представлены плотными гидрогётитами, бурыми железняками и гидрогематитовыми (турьиты) порошковатыми бурыми железняками (охры и черноталы), буроохристыми, кавернозно-почковидными (сферолитовыми) и глинистыми бурыми железняками.

Первичные текстуры сидеритов: массивная, коцентрически-скорлуповатая (строматолитовая), слоистая и «первично-червячковая»; вторичные текстуры: прожилковая, полосчатая, пятнистая, друзовая, «вторично-червячковая», брекчиевая и гранулитовая, развившиеся по первичным текстурам в результате пострудного метаморфизма и воздействия тектонических нарушений.

Основным рудным минералом Бакальских месторождений является сидероплезит и пистомезит, в котором кроме Fe (25 – 40 %) и MgO (7,5 – 19 %) содержатся CaO (до 1,5 – 3 %) и MnO (до 2 %). Сидероплезит и пистомезит составляют 80 – 95 % рудной массы. Остальная часть руды образована доломитом, анкеритом и баритом.

В небольшом количестве в рудах встречаются пирит, халькопирит, гематит, галенит и сфалерит. В трещинах близ дневной поверхности отмечаются опал, халцедон и арагонит. Глубина зоны окисления 3–110 м. Граница между сидеритами и окисленными рудами неровная.

Окисленные руды сложены гётитом, гидрогётитом (бурые железняки), гематитом и гидрогематитом (турьитом). Гётит имеет небольшое распространение, им сложены почковидные образования в виде сферолитовых корок в пустотах и трещинах. Нерудные минералы представлены кварцем и глинистыми минералами. В небольшом количестве присутствуют доломит, магнезит, анкерит, барит, альбит, арагонит, апатит, вад, пиролюзит, пирит, халькопирит, галенит, сфалерит, магнетит, вивианит [9].

Химический состав руды десяти Бакальских месторождений представлен в табл. 1 [5].

Таблица 1. – Химический состав сидеритов Бакальских месторождений

Месторождение	Содержание, масс. %								
	Fe	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	MnO	S	P	п.п.п.
Ново-Бакальское	31,54	7,37	2,20	2,12	9,67	1,25	0,06	0,001	35,54
Восточно-Булуидихинское	32,70	6,79	0,74	1,91	9,11	1,72	0,13	0,008	36,66
Им. ОГПУ	23,10	6,93	1,88	7,08	14,23	1,01	0,79	0,013	35,33
Северо-Шиханское	28,46	11,14	2,84	2,66	9,39	1,35	0,13	0,013	33,97
Гаевское	33,26	7,65	1,62	0,57	8,05	1,59	0,08	0,040	35,91
Шуйдинское	30,76	4,80	0,66	3,94	11,04	1,37	0,22	0,013	38,88
Иркускан	32,80	6,30	2,99	2,46	8,60	1,44	0,64	0,010	31,70
Объединенное	33,60	6,40	1,60	1,50	7,85	1,89	0,29	0,008	31,30
Восточное	32,40	5,60	3,01	3,36	10,00	1,21	0,24	0,020	32,50
Ленинское	33,50	6,30	1,11	1,66	9,08	1,40	0,11	0,007	32,41

Оксид магния в продукте переработки этой руды химически связан с оксидом железа, поэтому при обычном обогащении он полностью переходит в концентрат. Возможным способом переработки сидероплезитовой руды Бакальских месторождения могут быть современные технологии прямого получения железа из руд, которые активно развиваются в настоящее время.

## 1.2 Технологии прямого получения железа из руд

Извлечение металла из железосодержащих руд является основным звеном современной технологии металлургического производства. В подавляющем большинстве случаев восстановление осуществляется в доменных печах, которые развивались и совершенствовались уже в течении более 500 лет. Благодаря этому в доменном производстве сейчас используется достаточно совершенное оборудование, а показатели производства (до 10 тыс. т жидкого чугуна в сутки) весьма велики.

По распространенной в настоящее время схеме металлургического производства получение стали осуществляется в две стадии: 1) восстановление железа из руды в доменных печах; 2) окисление в сталеплавильных агрегатах углерода, кремния, марганца, фосфора, удаление серы, т.е. получение из чугуна стали нужного химического состава. Поэтому идея получения железа

непосредственно из руды процессом, более совершенным по сравнению с доменным, привлекала и привлекает внимание металлургов [10].

Но и в XXI веке основное количество черных металлов будут получать по традиционной схеме «доменная печь—конвертер», и вряд ли эта величина составит менее 75—80 % от общего производства. Однако роль бездоменных технологий будет неуклонно возрастать, что связано с появлением в начале XXI века новых факторов.

Это, во-первых, неуклонный и в последние годы резкий рост доли техногенного сырья в металлургическом производстве. При этом важно, что технологии металлургии железа благодаря своей гибкости, разнообразия условий часто наиболее пригодны для утилизации техногенных, в том числе и экологически опасных отходов.

Во-вторых, использование металлургических отходов обострило решение проблемы комплексного использования сырья. Извлечение одного металла с потерями сопутствующих элементов — это прошлое. Современные агрегаты металлургии железа, как правило, наиболее полно отвечают условиям комплексного использования сырья.

В-третьих, промышленность не может игнорировать резко ужесточившиеся экологические требования. Принятие концепции устойчивого развития означает начало эры «экологически чистого производства»: эры минимизации расходов энергетических, материальных и прочих ресурсов, рециклинга материалов, подавления выбросов в окружающую среду преимущественно технологическими приемами [11].

В настоящее время имеется ряд технологических решений процесса прямого получения железа из руд, которые прошли достаточно широкое промышленное опробование. Получаемый этими способами продукт называют по-разному: продуктом прямого восстановления, металлизированным продуктом, губчатым железом и др., а процесс получения этого продукта — процессом прямого восстановления или процессом металлизации. Под степе-

нью металлизации понимается обычно процент восстановления железа, содержащегося в сырье [10].

Степень восстановления (или степень восстановления по кислороду) представляет отношение количества отнятого в процессе восстановления кислорода к количеству его в исходном сырье, т. е. характеризует полноту восстановления (речь идет о кислороде оксидов железа без учета содержания его в оксидах пустой породы, которые в низкотемпературном процессе обычно не восстанавливаются).

Степень металлизации (или степень восстановления по железу) — отношение процентных содержаний железа металлического и железа общего в продукте — представляет собой долю полностью восстановленного железа в продукте [12].

Актуальность внедоменных процессов подтверждается увеличением производства железа такими технологиями за последние 30 лет более чем в 7 раз за счет внедрения этих процессов в таких странах как Индия, Бразилия и других. Однако увеличение производства BFI (Blast Furnace Iron – чугуна в доменных печах) в Китае привело к удержанию доли DRI (Direct Reduce Iron – железо прямого восстановления) в мире около 6 % [13].

Истощение запасов коксующихся углей, повышение стоимости кокса, невозможность его замены другим восстановителем с такими же свойствами, повышение требований к руде и агломерату, невозможность использования трудноперерабатываемой руды, а также присущая двухстадийной технологии нелогичность приводят к вопросу о возврате к одностадийной технологии получения железа. В настоящее время при строительстве новых заводов с полным циклом производства всё большее внимание инвесторов привлекают бездоменные технологии производства, для которых нет необходимости создания доменного производства, включающего доменную печь, коксохимическое и агломерационное производства и т.д. Все это помимо чисто производственных затрат связано ещё и с решением серьезных экологических проблем.

Ещё в 1899 г. в докладе «О прямом получении литого железа и стали в доменной печи» известный русский металлург Д.К. Чернов указывал, что в определённой зоне доменной печи образуется железная губка, и предлагал, несколько изменив процесс и конструкцию печи, сохранить железную губку от перехода её в чугун, т.е. от насыщения кремнием, углеродом, марганцем, фосфором [10].

Однако до сих пор несообразности, сложившиеся исторически, поддерживаются доменной идеологией [14]:

1) В домне топливо можно сжечь лишь до CO, но не до CO<sub>2</sub>. Поэтому печь получает от горения топлива в 2-3 раза меньше тепла, чем при полном сгорании углерода. Если добиться полного сгорания, то расчетный расход топлива будет меньше в 2-3 раза.

2) Так как в доменном процессе все твердые реагенты смешаны, то почти нет или мало возможностей повлиять на соотношение основных реакций. Окислительно-восстановительный потенциал газов, полноту горения и содержание углерода в металле приходится принимать такими, какие сами получатся в этой смеси реагентов. Поэтому доменная плавка остается опасно-капризным, часто непонятным и плохо управляемым процессом древнего ремесла, который отторгает почти любые усовершенствования и остается качественно неизменным многие столетия.

3) Чтобы сохранять высокие показатели доменного процесса, приходится увеличивать работу по подготовке сырья, применять хорошо окускованное сырье, использовать дорогие сорта топлива и руды. Если отладить получение металла из угольной пыли и порошка концентрата, то при прочих равных условиях чугун будет примерно вдвое дешевле.

4) Чтобы устранить переуглероживание металла, приходится использовать ещё и сталеплавильный передел, который обычно дороже самого доменного процесса.



В этих условиях возможность организации рентабельного процесса прямого получения железа непосредственно из железной руды, минуя доменную печь, представляет собой важную инженерную задачу [15].

### **1.2.1 Преимущества способов прямого получения железа из руд**

Преимущества способов прямого получения железа по сравнению с традиционной технологией оправдывают их применение и открывают большие возможности для их дальнейшего совершенствования. К таким преимуществам относятся:

- развитие способов глубокого обогащения железных руд обеспечивает в настоящее время получение не только высокого содержания железа в концентратах, но и существенной степени очистки их от серы и фосфора;
- материал, полученный непосредственно из железных руд, практически не содержит примесей цветных металлов, а, следовательно, этот материал может быть использован для изготовления стали ответственного назначения;
- возможность извлечения железа из руд, которые невозможно переработать в доменной печи, в связи с образованием тугоплавкого шлака.
- возможность использования энергетических углей или природного газа для замены кокса;
- отсутствие необходимости тщательной подготовки шихтовых материалов в отличие от доменной плавки, по крайней мере, для некоторых способов прямого восстановления;
- небольшие производственные агрегаты, обеспечивающие возможность гибкого изменения производства с учетом конъюнктуры;
- возможность создания экологически чистой технологии, так как полный отказ или ограниченное производство кокса дает огромное преимущество в области защиты окружающей среды.

## 1.2.2 Внедоменные способы получения железа из руд

В настоящее время решение проблемы получения железа, минуя доменный процесс, в промышленных масштабах осуществляется в основном следующими способами:

1) восстановление железа из твердых железорудных материалов взаимодействием с твердыми или газообразными восстановителями (твердофазное восстановление)

а) производство частично металлизированных материалов (степень металлизации 30-50 %) или селективное восстановление металлов [16–23];

б) производство высокометаллизированных продуктов (степень металлизации 85-95 %) [24-25];

2) производство железа в пластическом состоянии (крично-рудные процессы) [26-28];

3) внедоменное производство чугуна и углеродистого полупродукта (жидкофазное восстановление) [29-37];

4) получение синтетических композиционных железосодержащих материалов [38-40];

5) получение карбида железа [41-42].

Процессы производства стали представляют собой сложные комплексы физико-химических превращений, происходящих при высоких температурах. Участие в процессах принимают одновременно многие компоненты, находящиеся в различных агрегатных состояниях: в твердом (футеровка плавильных агрегатов, добавочные материалы и т.д.), жидком (металл, шлак) и газообразном (атмосфера печи, продуваемый через металл воздух или кислород и т.п.).

Непрерывно повышаются требования к качеству металла, к уровню технико-экономических показателей того или иного процесса. Для выполнения этих требований необходимо непрерывно углублять знания в области теории металлургических процессов. Следует иметь в виду также тесную связь ме-

таллургических технологий с химией, физикой, теплотехникой, металлографией и другими науками [10].

### **1.3 Разработанные способы переработки сидероплезитовой руды Бакальских месторождений**

В настоящее время решение проблемы использования сидеритовой руды Бакальских месторождений вновь стало актуальной задачей. Многие авторы [43-47] говорят о необходимости и целесообразности использования сидеритовой руды на металлургических предприятиях Челябинской области. Однако достаточно большое количество исследований было проведено ещё с середины XX века. В основном они были направлены на исследование возможности разделения компонентов руды с целью получения концентрата, который мог быть использован в доменной печи, а также совершенствование технологии работы доменной печи с повышенным содержанием оксида магния в шлаке. Современные разработки направлены на изучение возможности комплексного использования руды, а также использование технологий прямого восстановления железа [48-53]

#### **1.3.1 Обогащение руды**

Сидеритовые руды в широких масштабах используют для производства чугуна в Чехии, Словакии, Польше, Югославии, Австрии, а в небольших количествах – в Канаде, ФРГ, США [54]. В настоящее время в большинстве стран сидеритовые руды подвергают обогащению в тяжелых средах. В Канаде, ФРГ, Австрии такое обогащение сидеритов ведут уже более 25 лет. В Австрии на горно-обогатительном предприятии Эрцберг используется технология переработки мелких (6–0 мм) фракций сидеритовых руд, предусматривающая обогащение фракции 6–2 мм в гидроциклонах с тяжелой суспензией и мелочи 2–0 мм в винтовых сепараторах. При содержании железа в исходной руде 26,6 % при обогащении по такой технологии получают концентрат, содержащий 36,5 % Fe [55].

Одним из методов подготовки сидеритов для доменной плавки, применяемых за рубежом, является окислительный обжиг в шахтных и вращающихся печах [54, 56]. Одна из современных технологий предусматривает магнитную сепарацию руды после обжига. Магнетизирующему обжигу подвергают руду наиболее крупных месторождений в Нижней Слане, представляющую собой смесь сидерита и анкерита с содержанием железа 31,61 %, марганца 1,97 % и 13,97 %  $\text{SiO}_2$ . После обжига, измельчения и четырехстадийной магнитной сепарации получают концентрат с содержанием 51,7–52,4 % железа, 6,7 %  $\text{SiO}_2$  при извлечении железа 84,2 % [57].

В нашей стране для производства чугуна используются сидериты только Бакальских месторождений, которое разрабатывается свыше 200 лет. В дореволюционное время добыча руды не превышала в среднем 15 тыс. т в год. Интенсивная разработка руд началась с 1930 г. и, в особенности, с 1945 г. в связи с вводом в строй первых доменных печей Челябинского металлургического завода. Первые исследования по обогатимости руд коры выветривания бакальских сидеритов с применением магнетизирующего обжига были выполнены в институте Уралмеханобр в 1934 г. Исследованию подвергали богатые руды с содержанием 36 % железа. После обжига за счет удаления летучих содержание железа в руде повысилось до 54–60 %. Магнитной сепарации ее не подвергали.

Опыты по обогащению разубоженных сидеритов в смеси с бурыми железняками, проведенные в Уралмеханобре к 1951 г., показали, что при гравитационном обогащении содержание железа в руде можно повысить с 22,14 % лишь до 31,24 %. Обжиг-магнитное обогащение этой же руды, измельченной до 12–0 мм, обеспечивает повышение содержания железа в ней до 47,05–48,90 %. Однако обстоятельные исследования обжиг-магнитного обогащения бакальских сидеритов, выполненные в Ленинградском Механобре (1954 г.) и заводом "Сибэлектросталь" совместно с Уралмеханобром (1956–58 гг.) не дали положительных результатов. При содержании железа в исходной руде 19,82–28,50 % содержание его в концентратах не превышало 46–48 %.

Результаты этих исследований показали, что в процессе магнитной сепарации обогащение руды происходит главным образом за счет удаления  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$  и в меньшей степени  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Оксид магния при этом практически весь переходит в концентрат. На основе полученных результатов был сделан вывод, что обогащение богатых сидеритов, содержание суммы ( $\text{SiO}_2 + \text{CaO}$ ) в которых не превышает 5–6 %, не имеет практического значения. Исследования обогатимости бакальских сидеритов методом флотации, выполненные Магнитогорским горно-металлургическим институтом в 1951–61 гг., также не увенчались успехом.

Большой объем исследований по разработке технологии и выбору способа подготовки бакальских сидеритов выполнен Челябинским научно-исследовательским институтом металлургии [56, 58–59]. В результате лабораторных и промышленных исследований были предложены и испытаны два способа подготовки сидеритов к доменной плавке: агломерация всего сидерита, измельченного до 10–0 мм, и высокотемпературный обжиг в шахтных печах кускового сидерита 60–10 мм с агломерацией мелочи 10–0 мм. Технология агломерации сидеритов разрабатывалась как для условий Бакальской аглофабрики при спекании их в смеси с бурыми железняками, так и для условий Челябинской аглофабрики при агломерации их в смеси с магнетитовыми рудами. Установлено, что при спекании сидеритов в смеси с названными рудами производительность агломашии не снижается. Агломерат, полученный из шихт с добавкой сидеритов, обладает повышенной прочностью, но более низкой восстановимостью.

Обжиг сидеритов как способ подготовки их к доменной плавке применялся и на малых металлургических заводах. На Ашинском металлургическом заводе сидерит обжигали доменным газом в специально оборудованных бункерах, футерованных шамотным кирпичом. Позднее на Ашинском и Саткинском металлургических заводах для обжига сидеритов были построены небольшие шахтные печи, в которых сидериты обжигались доменным газом при температурах 800–900°C. Однако обожженные при температуре

800–900°С сидериты имели низкую механическую прочность. Выход мелочи 5–0 мм после испытания их в стандартном барабане составляет 30–37 %, при этом сера практически не удаляется [60]. В процессе исследований обжига сидеритов было установлено, что при повышении температуры процесса прочность обожженного продукта значительно повышается, при этом также возрастает и степень удаления серы [59].

На основании результатов проведенных исследований для подготовки сидеритов к плавке в больших доменных печах Б.А. Савельевым и А.Г. Жуневым был предложен высокотемпературный (1000–1150°С) обжиг их в шахтных печах [56]. Эти исследования показали, что сидерит после высокотемпературного обжига обладает более высокими металлургическими свойствами, чем агломерат из сидерита, и может быть использован в шихте как малых, так и больших доменных печей.

В 1964 г. НИИ металлургии совместно с Челябинским металлургическим комбинатом провели сравнительные доменные плавки в печи большого объема (1719 м<sup>3</sup>) с использованием в шихте агломерата с сидеритом, спеченного на аглофабрике ЧМК, и обожженного сидерита, полученного на Саткинском металлургическом заводе [61–62]. Эти плавки показали, что сидерит в крупных доменных печах может успешно использоваться при подготовке его методом как агломерации, так и высокотемпературного обжига. Показатели работы печи при использовании обожженных сидеритов и агломерата из сидеритовой мелочи были практически одинаковыми. Однако технико-экономическое сравнение этих способов подготовки сидеритов показало [63–64], что обжиг их значительно дешевле, чем агломерация, которая требует дорогостоящего измельчения всего сидерита до крупности 10–0 мм. Это значительно удорожает стоимость подготовки сидерита к плавке.

В связи с этим для подготовки бакальских сидеритов была принята технологическая схема, включающая обжиг их в шахтных печах с получением обожженного кускового продукта (60–10 мм). Агломерации при этом подвергается лишь мелочь 10–0 мм сырого сидерита, образовавшаяся при крупном

и среднем дроблении, после ее обжига на агломерационной машине и магнитной сепарации обожженного материала, и мелочь 6(8)–0 мм, отсеянная от обожженного кускового сидерита. Общее количество мелочи составит около 30–35 % от всего перерабатываемого сидерита. Опытные плавки показали также, что содержание оксида магния в шлаках при переработке сидеритов в больших доменных печах не должно превышать 13,5 %. При более высоком содержании MgO в шлаках возникают затруднения в работе доменной печи и снижение технико-экономических показателей плавки [65-66].

Кроме того, обожженный в шахтных печах сидерит, обладающий высокими магнитными свойствами, можно подвергать магнитной сепарации [63]. При этом из обожженной руды будут удаляться куски разубоживающей породы, и содержание железа в концентрате возрастет. Установлено [67], что при магнитной сепарации обожженного в шахтных печах сидерита может быть получен концентрат с содержанием железа 48–49 % при содержании его в исходной руде 30,84 %.

Институтом Уралмеханобр предложена и разработана в лабораторных условиях другая технология подготовки бакальских сидеритов к доменной плавке, включающая измельчение всего сидерита до крупности 12–0 мм, обжиг его на колосниковой решетке агломашины, сухую магнитную сепарацию обожженной руды, агломерацию полученного концентрата после его доизмельчения до крупности 6–0 мм [68]. При таком обогащении получен концентрат с содержанием железа 54,36 % при извлечении 94,63 % из исходного сидерита, содержащего 30,27 % железа.

Такая схема подготовки бакальских сидеритов имеет некоторые преимущества перед схемой с обжигом кускового сидерита с последующей магнитной сепарацией его. Она обеспечивает более высокое качество концентрата и более однородный по химическому составу материал для доменной плавки, т.к. необходимое усреднение измельченного сидерита достигается значительно легче, чем кускового. Однако подготовка сидеритов по схеме Уралмеханообра связана со значительными дополнительными затратами на

измельчение исходной руды до 12–0 мм и доизмельчение концентрата до 6–0 мм. Кроме того, полученный концентрат нуждается в окусковании путем агломерации, что является весьма дорогой операцией. Эти дополнительные затраты, несмотря на повышенное качество конечного подготовленного сырья, не окупаются в доменном производстве.

В связи с этим предпочтение было отдано схеме подготовки кусковых сидеритов с обжигом их в шахтных печах и последующим обогащением путем магнитной сепарации. Такая схема была реализована в Бакальском рудоправлении [69-70].

Проведенные испытания работы промышленных печей показали, что расход природного газа на обжиг сильно зависит от качества исходной руды. При снижении содержания FeO с 39,1 до 37,7 % и повышении содержания CaO с 2,0 до 3,6 % удельный расход природного газа на обжиг возрастает на 4,9 м<sup>3</sup>/т обожженной руды (15 % от общего расхода газа на обжиг) [71]. Поэтому для улучшения и стабилизации показателей обжига и обогащения обожженного продукта необходимо тщательное усреднение исходной руды.

Наличие в руде легкоплавких компонентов пустой породы (сланцев) не позволяет поднимать температуру обжига. Это ограничивает развитие процессов твердофазного спекания в структуре обжигаемой руды, определяющих прочность обожженного кускового материала. Поэтому одним из перспективных направлений дальнейшего повышения технико-экономических показателей обжиг-магнитного обогащения является предварительное удаление разубоживающей пустой породы, в том числе и сланцев, различными методами обогащения.

Следует отметить, что все рассмотренные схемы и способы подготовки и обогащения сидеритов Бакальских месторождений, изученные до настоящего времени, не обеспечивают снижения содержания оксида магния в конечном продукте их переработки, что обусловлено особенностями их минералогического состава.



Переплавливать в доменных печах подобную руду или концентрат невозможно вследствие образования высокомагнезиальных шлаков, имеющих высокую вязкость. Для получения в больших печах удовлетворительных по свойствам шлаков, содержащих 10...12 % MgO, сидериты необходимо разбавлять рудами с низким содержанием MgO, которые в настоящее время завозят из других регионов.

Другое направление для обогащения руды Бакальских месторождений – это гидрометаллургические методы [72-77]. Например, авторы работы [72] указывают, что химическое обогащение в настоящее время экономически не выгодно, а выщелачивание с использованием сильных минеральных кислот ( $H_2SO_4$ , HCl,  $HNO_3$ ) — непригодно как в экономическом, так и в экологическом отношении. Тем не менее, они считают подобный процесс приемлемым для получения из руд Бакальских месторождений продукта, характеризующегося малым содержанием MgO. В качестве альтернативы они предлагают так называемый «мягкий» обжиг руды, магнитную сепарацию и удаление оксида магния выщелачиванием «слабой» угольной кислотой. В результате из сырой руды, содержащей 28-30 % и 11–15 % MgO, можно получить концентрат, содержащий 53–60 %  $Fe_{общ}$  и 7–9 % MgO. Вторым продуктом переработки руды является оксид магния с чистотой не менее 98 %.

Проведенные исследования позволили предложить пути повышения эффективности магнитной сепарации [74]. Снижение температуры обжига («мягкий» обжиг) позволяет переводить в хвосты часть неразложившейся руды, которая значительно обеднена железом. Кроме того, из полученной магнитной фракции можно выделить обогащенный железом продукт, проводя повторную магнитную сепарацию. Оставшаяся часть исходной магнитной фракции содержит меньше железа и больше MgO.

Применение «мягкого» обжига делает возможным проведение выщелачивания MgO из магнитной фракции обожженной руды угольной кислотой, тогда как при более высоких температурах обжига MgO угольной кислотой практически не извлекается. Выщелачивание проводили при комнатной тем-

пературе и давлении  $\text{CO}_2$ , равном одной атмосфере. Как было установлено, от 40 до 60 %  $\text{MgO}$  переходит в раствор в виде хорошо растворимого бикарбоната магния ( $\text{MgO} + 2\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ ). Все остальные компоненты остаются в твердой фазе (оксид кальция переходит в раствор в незначительных количествах). При нагревании полученного раствора до 80–90°C из него выпадает нерастворимый гидрокарбонат магния  $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Последний при прокаливании при температуре выше 630°C разлагается. Диоксид углерода, образующийся при обжиге руды и декарбонизации  $\text{MgCO}_3$ , можно использовать для получения выщелачивающего раствора.

Однако данная технология обладает все теми же недостатками, присущими любым химическим технологиям – малая производительность, образование большого количества жидких плохо утилизируемых отходов, высокая энергоемкость и т.д. Кроме того, так как выщелачивание проводится при низкой температуре слабой кислотой скорость протекания процесса дополнительно снижается. В результате подобная технология не может всерьез рассматриваться как основа для переработки бакальских руд доменной плавкой при годовом производстве только на ММК около 9–10 млн. т чугуна в год. Затраты на получение товарной продукции и утилизацию отходов делают подобные технологии неконкурентоспособными даже по сравнению с добычей богатых железных руд в районе КМА или Сибири, их окомкованием на месте добычи и перевозкой окатышей на Урал за 3–4 тыс. км.

Кроме того, данная технология, как и все рассмотренные ранее, предполагает переработку полученного продукта в доменной печи, отсюда и высокие требования к качеству получаемых концентратов. Однако отсутствие на Урале не только товарных руд, подходящих для агломерации и доменной плавки, но и запасов коксующихся углей делает развитие доменной плавки на Урале нерациональным.

В мировой практике известны специальные приемы подготовки сидерита к плавке, основанные на разрыве химической связи оксидов железа с оксидом магния и позволяющие получать концентраты с низким содержанием

MgO. Одними из основных недостатков данных технологий является их чрезвычайная сложность и, как следствие, низкая производительность, высокие удельные затраты, неполное удаление магния, производство большого количества отходов (например, хвостов выщелачивания), утилизация либо вторичное использование которых крайне затруднено. Все это привело к тому, что концентраты, произведенные по подобным схемам, не могут конкурировать с товарными рудами и концентратами, поставляемым из других регионов России и из-за рубежа, и на практике не используются.

### **1.3.2 Доменный передел руды и концентратов**

Как уже отмечалось выше, сидеритовые руды с низким содержанием тугоплавких примесей использовали для производства чугуна в Чехии, Словакии, Польше, Югославии, Австрии, Канаде, ФРГ, США. Однако вследствие высокого содержания оксида магния в руде Бакальских месторождений опыт зарубежных стран не может быть использован.

Значительная работа по оценке бакальских руд как сырья для доменной плавки была проведена ИМЕТ УФАН СССР и Уралмеханобром в 1956–58 гг. [78-79]. Были проведены исследования спекаемости руд как в чистом виде, так и в смеси с другими рудами, в результате которых показано, что получение качественного агломерата из шихт с добавкой бурых железняков (продуктов выветривания сидеритов) Бакальских месторождений до 80 % не встречает затруднений.

Опыт работы печи на высокомагнезиальных шлаках подтвердил правильность теоретических представлений о возможных затруднениях в ходе плавки при работе на шлаках, содержащих более 15 % оксида магния. Такие шлаки относятся к «коротким», кристаллизующимся при высоких температурах (около 1400°C) в узком температурном интервале.

Исходя из допустимого содержания оксида магния в шлаке, было рассчитано максимально возможное потребление бакальских сидеритов металлургическими предприятиями Южного Урала [62-63], которое при сохране-

нии выплавки чугуна на уровне 1970 г. составило около 5 млн. т в год. При этом предусматривалась поставка подготовленного сидерита на Магнитогорский металлургический комбинат в количестве, обеспечивающем содержание оксида магния в шлаке 8–9 %, и на Орско-Халиловский комбинат (рассчитывалась поставка на содержание MgO в шлаке, как и на ЧМК, – 13,5 %). Однако высокое содержание оксида магния в бакальских сидеритах значительно ограничивает возможное потребление их в доменном производстве, в то же время горно-геологические условия Бакала позволяют добывать его до 25 млн. т в год. Однако даже при современном уровне производства чугуна в России использование бакальского сидероплезита в доменной плавке в полном объеме невозможно, а объём добычи в настоящее время не превышает 3 млн. т в год.

### **1.3.3 Альтернативные технологии переработки руды для получения чугуна и железа**

#### **1.3.3.1 Получение чугуна в электрической печи**

В России нет опыта промышленной переработки высокомагнезиальных сидеритов в низкошахтных электрических печах. Однако в низкошахтных электрических рудно-термических печах из трудно восстановимых магнхромитовых  $(Fe, Mg)O \cdot (Cr, Al)_2O_3$  руд выплавляют углеродистый феррохром. Процесс плавки протекает устойчиво при содержании в шлаке системы  $SiO_2 - CaO - Al_2O_3 - MgO$  до 30...35 % оксида магния. В связи с этим электрическая рудовосстановительная низкошахтная печь является перспективным агрегатом для передела бакальских сидеритов в чугун или углеродистый полупродукт [80-82].

В работе [80] выполнен расчет материального баланса плавки чугуна в низкошахтной электрической рудовосстановительной печи из шихты, содержащей бакальский обожженный сидеритовый концентрат (55,5 %  $Fe_2O_3$ , 6,03 %  $FeO$ , 1,71 %  $MnO$ , 13 %  $SiO_2$ , 3,9 %  $Al_2O_3$ , 13,2 %  $MgO$ , 3,9 %  $CaO$ ),

бакальский кварцит (96,6 %  $\text{SiO}_2$ ), челябинский коксик (74,45 %  $\text{C}_{\text{нелет}}$ , 10,9 % зола). В расчете использовано распределение элементов, вносимых в рудовосстановительную печь шихтой, полученное норвежской фирмой «Электрокемиск» при производстве в электрической рудовосстановительной печи передельного чугуна из сидеритовой руды [83]. По данным авторов [83] степень восстановления железа составляет 99 %, марганца 50 %, кремния 5 %, фосфора 100 %. В чугун переходит 5 % серы, внесенной в печь шихтой.

В результате расчета определены расход основных компонентов шихты и состав продуктов плавки. При расходе на тонну чугуна потребуется 2182 кг бакальского обожженного сидеритового концентрата, 443 кг челябинского коксика и 45,5 кг бакальского кварцита. Из опытной шихты получается чугун марки ПВК с содержанием около 1 % кремния, 1,5 % марганца, 0,08 % фосфора, 0,023 % серы и около 4 % углерода. Шлак содержит 40 %  $\text{SiO}_2$ , 10,6 %  $\text{CaO}$ , 34,71 %  $\text{MgO}$ , 12,1 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 1,5 %  $\text{FeO}$ , 1,5 %  $\text{MnO}$  и 0,46 % серы. Полная основность шлака равна 1. Увеличение расхода в шихту кварцита приводит к увеличению кратности шлака, содержания в нем  $\text{SiO}_2$  и уменьшению содержания  $\text{MgO}$ . Результаты материального баланса плавки, оцененного в рамках данной работы, хорошо согласуются с практическими данными работы [82].

Известно [83], что нормальное протекание плавки в рудно-термической печи, работающей непрерывным процессом, возможно лишь тогда, когда температура плавления шлака выше температуры начала восстановления металла из оксида углеродом. В противном случае печь будет работать как шлакоплавильный агрегат. Необходимо также, чтобы температура плавления шлака на 100...150°C превышала температуру плавления металла. Отклонение в меньшую сторону приведет к образованию настывлей металла в печи, а в большую – к перерасходу электрической энергии.

Первичный шлак при производстве чугуна в электрической печи из концентрата обожженного бакальского сидерита будет формироваться в системе  $\text{FeO} - \text{SiO}_2 - \text{MgO} - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ . Наиболее легкоплавкие соединения и эв-

тектические смеси в этой системе имеют температуру плавления 1093...1180°C [84]. Следовательно, восстановление железа из сидерита будет предшествовать образованию жидкого первичного шлака. Конечный шлак будет формироваться в системе  $\text{SiO}_2 - \text{MgO} - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$  в результате взаимодействия высокомагнезиальной пустой породы сидерита и кремнезема флюса – кварцита. В зависимости от расхода кварцита в шихте будут изменяться количество конечного шлака, его химический состав и свойства. Так как кварцит содержит 98 % кремнезема, то изменение расхода кварцита приведет к изменению абсолютного содержания в шлаке  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{MnO}$ , но при этом соотношение между  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{MnO}$  будет сохраняться постоянным.

Установлено, все что шлаки, которые могут быть в печи, относятся к категории коротких, резко изменяющих вязкость в узком температурном интервале. С увеличением содержания в шлаке кремнезема и уменьшении  $\text{MgO}$  уменьшаются температура затвердевания и вязкость шлака при температуре 1700°C.

Результаты определения влияния состава шлака на температуру затвердевания использованы при расчете теплового баланса процесса производства чугуна в электрической печи из шихты, содержащей бакальский обожженный сидеритовый концентрат, бакальский кварцит и челябинский коксик. Считали, что конечный шлак в печи перегрет выше температуры затвердевания на 100°C, а температура металла в печи ниже температуры шлака на 100°C. В результате расчета установлено, что 70 % потребного тепла вносится в печь электрической энергией, 24,38 % - выделяется в реакции окисления углерода, 4 % вносится шихтой, имеющей температуру 20°C. На диссоциацию оксидов расходуется 54 % внесенного в печь тепла, теплосодержание шлака – 11,65 %, а чугуна – 8,6 %. Высокий удельный расход электрической энергии при расходе кварцита менее 45 кг/т обусловлен, по-видимому, образованием в печи чрезмерно тугоплавкого конечного шлака. Увеличение рас-

хода кварцита более 45 кг/т приводит к существенному увеличению кратности шлака и, следовательно, к увеличению расхода электрической энергии.

Таким образом, представленные результаты свидетельствуют о принципиальной возможности выплавки высококачественного передельного чугуна из бакальского обожженного сидеритового концентрата в электрической печи. Однако при переработке сидеритовой руды Бакальских месторождений таким методом требуются дополнительная подготовка руды, качественный восстановитель с низким содержанием вредных примесей, флюсующие материалы и требуется большой расход электрической энергии на 1 т произведенного чугуна. При этом часть электрической энергии затрачивается и на процесс восстановления железа, что не эффективно, т.к. современные технологии производства ферросплавов из предвосстановленных материалов показывают более высокую эффективность [85-87]. Продукт, полученный в электропечи, также, как и после доменного процесса, не является конечным.

### **1.3.3.2 Получение чугуна в печи с вращающимся подом**

Технология получения гранулированного чугуна в печах с вращающимся подом [88-90] включает в себя также операции подготовки, позволяющие реализовать технологический процесс. Для изготовления шихты используют связующие и флюсующие добавки, обеспечивающие заданную температуру плавления первичного шлака, проводят операции смешивания и окомкования полученной шихты, сушку.

При обжиге окатышей из сидеритовой руды Бакальских месторождений идет существенное замедление восстановительных процессов вследствие выделения углекислого газа. В результате снижается степень металлизации, а в окатышах образуется каркас из тугоплавких соединений, что затрудняет отделение чугуна от шлака, приводя к потерям металла. Разделение процессов диссоциации карбонатов железа и марганца от процесса металлизации железа обеспечивается проведением термической обработки в два этапа: при температурах 560–570°C и 1350–1450°C соответственно.

При этом высокая упругость диссоциации отмеченных оксидов при температурах 560-570°C обеспечивает удаление до 73 % содержащегося в сидеритовом сырье  $\text{CO}_2$  за период, составляющий не более 10-20 % от общей продолжительности термической обработки. Предложенная продолжительность термообработки и профиль температур (560–570°C) на первом этапе обеспечивают разложение наименее прочных карбонатов железа и марганца до вюстита ( $\text{FeO}$ ) и монооксида марганца ( $\text{MnO}$ ).

На втором этапе диссоциация карбонатов магния и кальция протекает при высоких температурах (1350–1450°C) с выделением до 27 %  $\text{CO}_2$ , который, реагируя с углеродом твердого топлива по реакции  $\text{CO}_2 + \text{C} = 2\text{CO}$  при 1000–1100°C образует восстановительный реагент  $\text{CO}$ . Образовавшаяся  $\text{CaO}$  после диссоциации карбоната кальция и свежевосстановленное железо являются катализаторами указанной реакции газификации углерода, т.е. наступает явление автокатализа. В этих условиях железо восстанавливается, и восстановленное железо науглероживается с высокими скоростями.

Таким образом, температурно-временные параметры термической обработки руднотопливных окатышей из сидеритового сырья обеспечивают завершенность процессов восстановления железа и в сочетании с необходимым уровнем науглероживания железа позволяют легко разделять чугун от шлака, снижая потери железа.

Однако использование флюсов для снижения температуры плавления получаемых шлаков приводит к увеличению количества шлака и снижению содержания оксида магния в нем, снижая его ценность как источника оксида магния. А дополнительные операции дробления и агломерации, которые необходимы для реализации этого процесса, снижают экономическую эффективность данной технологии. Вызывает сомнение и агрегат для металлизации. Материал располагается на поде, а нагревательные газы проходят над ним, что по, нашему мнению, не может быть эффективно с теплофизической точки зрения.



### 1.3.3.3 Пирометаллургические методы прямого получения железа

Известны способы отделения железа от магнезиальной породы с использованием методов прямого восстановления железа. Сущность процесса заключается в восстановлении железа руды в горизонтальной трубчатой вращающейся печи, где получают окатыши с частично восстановленным железом.

С целью улучшения условий отделения восстановленного железа от шлаковых фаз широко используется введение в шихту соды или плавикового шпата, понижающих температуру размягчения шлакообразующих, что способствует укрупнению зерен металла. Добавка солей щелочных и щелочно-земельных металлов способствует также интенсификации процесса восстановления.

Интересная идея получения металлизированных окатышей со структурой, позволяющей эффективно извлекать железо в высокометаллизированный продукт при последующей магнитной сепарации из любых железорудных материалов независимо от температуры плавления шлака и смачивания металла и шлака. Это достигается тем, что в способе пирометаллургического обогащения комплексных железосодержащих материалов путем получения металлизированных окатышей, включающем смешивание их с твердым углеродистым восстановителем, формирование рудоугольных окатышей, обжиг окатышей в оболочке, охлаждение, измельчение и магнитную сепарацию, на сырые рудоугольные окатыши накатывают оболочку из оксидного материала с температурой плавления не менее 1,1 температуры плавления наиболее тугоплавкой фазы ядра восстановительных окатышей, обжигают их при температуре, равной 0,65...0,85 от температуры плавления железа, до его полного восстановления, а после восстановления нагревают до температуры 1,02 температуры плавления восстановленной металлической фазы. При формировании определенной структуры окатышей диаметр частиц материала оболочки составляет 30...75 % от среднего диаметра железорудных частиц шихты [91-92].

Очевидно, что эффективность магнитного выделения железа после его восстановления в значительной степени определяется крупностью образующихся зерен металлической фазы.

В этих схемах особенно важна роль избирательного восстановления железа, и от эффективности восстановительных процессов при умеренных температурах зависит результативность схем в целом.

Однако использование флюсов для снижения температуры плавления получаемых шлаков увеличивает стоимость получаемого продукта, что отрицательно влияет на реализуемость этих методов для получения материала в виде первородного шихтового материала. А разделение оксида магния и восстановленного железа без расплавления шлака также остается нерешенным вопросом.

В настоящее время получает распространение более дешевый способ плавки руд и концентратов по схеме трубчатая печь – электропечь: концентрат в смеси с восстановителем сначала нагревается и частично восстанавливается в наклонной вращающейся печи, а затем проплавляется в электропечи. Тонкоизмельченные концентраты в смеси с восстановителем перед загрузкой во вращающиеся печи брикетируют. В процессе обжига происходит восстановление оксидов железа.

На кафедре пиromеталлургических процессов ЮУрГУ выполнена работа на тему «Разработка технологической схемы и оборудования для производства металлизированного материала и переработка его в ДСП», в которой в качестве агрегата металлизации предлагалось использование вращающейся трубчатой печи длиной 75 с внутренним диаметром 3,6 м. В данной работе показана принципиальная возможность металлизации сидероплезитовой руды Бакальских месторождений во вращающейся печи с получением материала, пригодного для использования в ДСП [93].

Движение материалов и газа в печи противоточное. Отопление печи происходит за счет сжигания природного газа над слоем шихты. Природный газ подается по трубе вдоль оси печи в разгрузочный конец, далее газопро-

водная труба выводится на корпус печи и соединяется с коллектором. От коллектора вдоль корпуса печи по трубам газ поступает к горелкам, расположенным на корпусе. Каждая горелка оснащена центробежным вентилятором, который подает необходимый для горения воздух. Работа горелок настраивается таким образом, чтобы уже вблизи загрузочного конца шихтовые материалы нагревались до относительно высоких температур.

Трубчатые печи позволяют проводить восстановительный обжиг руд различного фракционного состава: от пылевидных до кусковых руд. В качестве восстановителя используется любой твердый углеродсодержащий материал различного фракционного состава. Измельчение шихтовых материалов приводит к увеличению контакта оксида и восстановителя, что при твердофазном восстановлении имеет большое значение. Применение мелкой руды и мелкого угля значительно улучшает условия восстановления. Однако при уменьшении размера руды увеличивается пылевынос из печи. Крупность используемого угля составляет 1-5 мм.

По вышеперечисленным параметрам трубчатая печь удовлетворяет необходимым требованиям. В проекте предполагалось использование сидеритовой руды крупностью кусков  $\leq 10$  мм. Фракционный состав угля 1 – 5мм. Особенность работы вращающейся трубчатой печи позволяет совместить в ней процесс разложения карбонатов и дальнейшего восстановления железа и образуемых оксидов. Диссоциация карбонатов и восстановление оксидов будет происходить в разных температурных зонах печи. Диссоциация карбонатов происходит при температурах 500–900°С. Достижение этих температур возможно в начале загрузочного конца печи. По мере продвижения шихты к температурной зоне восстановления, не разложившихся карбонатов останется незначительное количество. Однако за счет диссоциации карбонатов в печи будет образовываться дополнительное количество газа. Вследствие образования большего количества газа и использования мелкой руды для уменьшения пылевыноса необходимо иметь скорость газового потока  $\leq 5$  м/с.

Температура отходящих газов составляет 900°C. С газами теряется до 50 % тепла. Для улучшения технико-экономических показателей работы за вращающейся печью предложена установка котла-утилизатора.

В результате расчетов составлен тепловой баланс твердофазного восстановления железа из сидероплезитовой руды во вращающейся печи. Основными источниками тепла в этом процессе выступают процессы горения природного газа (67 %), а также тепло догорания CO, выделившегося при восстановлении железа (27 %). Тепло расходуется на нагрев шихты (15 %), диссоциацию карбонатов (10 %), восстановление железа (20 %), а также на потери с отходящими газами (50 %).

Результаты материального баланса процесса металлизации также подтверждают возможность проведения этого процесса во вращающейся печи. На 100 кг минерала потребуется примерно 16 кг угля и 10 кг природного газа. В результате будет получено 47,47 кг металлизированного продукта и до 270 кг отходящих газов.

Однако полученный в результате материал содержит значительное количество оксида магния, поэтому его предлагалось использовать только в качестве небольшой (до 5 %) добавки к обычной шихте электроплавки. Увеличение в завалке количества металлизированного продукта приводит к чрезмерному увеличению содержания оксида магния в шлаке и ухудшению процесса электроплавки. Состав конечного шлака при такой шихтовке:

Оксид	SiO <sub>2</sub>	CaO	MnO	FeO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<b>MgO</b>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Σ
Содержание, %	9,0	35,0	15,5	24,5	0,6	0,9	<b>14</b>	0,5	100,0

Выполненная работа показала принципиальную возможность с точки зрения результатов материального и теплового баланса проведение процесса металлизации во вращающейся печи, и необходимость дальнейшей разработки безотходной технологии переработки сидероплезитовой руды. Использование металлизированного продукта в электроплавке решает несколько задач: вносит первородное железо, углерод избытка восстановителя является науглероживателем и позволяет уменьшить количество подаваемых в дуговую

печь углеродсодержащих материалов, а также вносит оксид магния, который специально вводят для образования шлакового гарнисажа, с целью увеличения стойкости футеровки печи [94–102].

### **1.3.4 Принципы рациональной переработки бакальских сидероплезитовых руд**

Как показано в предыдущих разделах, практически все существующие технологии переработки сидерита с повышенным содержанием магния (сидероплезита) направлены на разработку технологий предварительной подготовки сидеритов к доменной плавке, что не рационально в условиях Южного Урала и, кроме того, налагает существенные ограничения на товарную продукцию, которую можно получить.

С другой стороны, необходимость глубокой переработки бедного и комплексного сырья с извлечением всех ценных составляющих на основе использования совершенных, специально разработанных для этого технологических процессов, является универсальной и актуальной задачей всего сырьевого комплекса России и мира.

Такая задача применительно к рудам актуальна не только для металлургического комплекса Южного Урала, где проблема обеспечения предприятий металлургическим сырьем обострилась до предела, но и для всей металлургии мира в целом. Однако решению этой задачи должны предшествовать глубокие научные разработки и их экспериментальная проверка и промышленное опробование.

Кроме того, рациональными следует считать технологии не подготовки руды к доменной плавке, а технологии получения стали (стального полупродукта) либо другого материала, пригодного для непосредственного применения.

Разработка теоретических и технологических основ безотходной пирометаллургической переработки сидероплезитовой руды необходима по следующим причинам:

1. бакальская руда не перерабатывается (или перерабатывается в малом количестве) в доменной печи в связи с высоким содержанием оксида магния, который увеличивает температуру плавления и вязкость доменного шлака;

2. запасы Бакальских месторождений оцениваются в 1 млрд. т., и эффективная безотходная ресурсосберегающая технология переработки этой руды с получением востребованных материалов сможет обеспечить градообразующее предприятие «Бакальское рудоуправление» высоким уровнем загрузки;

3. сидероплезит по восстановимости является одним из лучших после гематита, и процесс восстановления должен проходить просто, что, в свою очередь, снижает требования к промышленному агрегату для его переработки;

4. существует возможность использования дешевых местных низкосортных углей для производства железа прямого восстановления.

#### **1.4 Существующие представления о механизме твёрдофазного восстановления металлов в оксидах**

Современные технологии извлечения металлов из руд базируются на результатах научных исследований ученых многих поколений. В их создание внесли существенный вклад и представители отечественных научных школ - московской (Байков А.А., Бардин И.П., Брицке Э.В., Самарин А.М., Елютин В.П., Лякишев Н.П. и др.), уральской (Есин О.А., Гельд П.В., Чуфаров Г.И., Ватолин Н.А., Леонтьев Л.И., Смирнов Л.А. и др.), а также украинской (Ростовцев С.Т., Гасик М.И. и др.) и других. Разработаны теоретические и технологические основы решения ряда актуальных проблем в области процессов химии и гидрометаллургии ванадия и титана и комплексной переработки титаномагнетитов. Разработка новых технологий обогащения и переработки руд, непригодных для использования в традиционных технологических процессах, требует новых фундаментальных подходов.

Восстановление металлов из оксидов – сложный физико-химический гетерогенный процесс, приводящий к перераспределению электронов в кри-

сталлической решетке и вызванным этим изменением типа химической связи.

Идеи и модели восстановления, разработанные на рубеже XIX-XX веков, не могут описать процесс восстановления, протекающий в различных рудах при селективном восстановлении металлов в них. Каждая из разработанных схем описывает лишь один из этапов, не показывая и не раскрывая механизм восстановления металлов в оксидах в целом. И самый противоречивый вопрос для всех предложенных схем восстановления – это выделение металлической фазы непосредственно внутри оксидной на заключительном этапе восстановления.

Так, ещё в конце XIX в. Л. Грюнер [103] выдвинул точку зрения, согласно которой карботермическое восстановление осуществляется через газовую фазу посредством образования промежуточного продукта – монооксида углерода:  $\text{MeO}_{(\text{ТВ})} + \text{CO}_{(\text{газ})} = \text{Me}_{(\text{ТВ})} + \text{CO}_{2(\text{газ})}$ . Такой схемой хорошо описываются процессы при восстановлении железа в подготовленном агломерате в доменной печи. Газообразный монооксид является непосредственным восстановителем, а роль твёрдого углерода сводится к регенерации монооксида из продукта восстановления оксида – диоксида углерода:  $\text{CO}_{2(\text{газ})} + \text{C}_{(\text{ТВ})} = 2\text{CO}_{(\text{газ})}$ .

Процесс с участием твёрдой и газообразной фаз протекает в несколько стадий. Помимо процессов диффузии, химического взаимодействия и кристаллохимических превращений в твёрдой фазе необходимо учитывать процесс доставки газового восстановителя к поверхности реагирования, а также процессы адсорбции восстановителя и десорбции газообразного продукта восстановления. Двухстадийная схема косвенного восстановления устраняет кинетические затруднения, обусловленные малой поверхностью контакта восстановителя с оксидом, в описании карботермического восстановления, но порождает новые термодинамические. А именно, углеродотермическое восстановление проходит для многих металлов при температуре менее  $750^{\circ}\text{C}$ , когда регенерация монооксида углерода невозможна. Кроме того, углеродотермическое восстановление ряда прочных оксидов часто наблюдает-

ся при температуре, когда регенерация СО возможна, но согласно термодинамическим расчетам монооксид не может восстанавливать эти оксиды. Для устранения этих противоречий допускают появление различных промежуточных вспомогательных веществ, таких как углеводороды, «недоокись» углерода, газообразный активный углерод и другие [104-106].

Схема контактно-диффузионного взаимодействия, развиваемая с 1930-х годов, описывает этот процесс лишь на границе оксид – твердый углерод. Результаты теоретических и экспериментальных исследований, выполненных Г. Тамманом, К Вагнером, В. Шоттки, Е.С. Воронцовым привели к мнению, что процесс восстановления идет при контакте твердых фаз оксида и восстановителя по реакции:  $MeO_{(ТВ)} + C_{(ТВ)} = Me_{(ТВ)} + CO \uparrow$  [107-109]. Восстановление по такой схеме удовлетворяет термодинамическим условиям восстановления, но не согласуется с кинетическими показателями экспериментов: твердофазное взаимодействие в экспериментах проходит со значительно большей скоростью, чем это допускает контактно-диффузионный механизм. Низкая скорость восстановления по этому механизму обуславливается тем, что после прохождения реакции восстановления в месте непосредственного контакта оксида и восстановителя образуется слой продуктов реакции.

Существует также представление о механизме карботермического восстановления оксидов, которое основывается на гетерофазном восстановлении, но ключевую роль играет газификация восстанавливаемого оксида [110]. Оксид, испаряясь со своей поверхности, конденсируется непосредственно на восстановителе, где происходит химическая реакция восстановления  $MeO_{(ТВ)} = MeO_{(газ)}$ ;  $MeO_{(газ)} + C_{(ТВ)} = Me_{(ТВ)} + CO_{(газ)}$ . Такое представление о механизме восстановления не показывает, как удаляется монооксид углерода от места протекания реакции. Поскольку такая реакция протекает на границе конденсированный оксид – восстановитель, то отвод СО должен происходить через слой конденсированного оксида. Но диффузия двухатомных молекул ещё менее вероятна, чем диффузия кислорода.



Ещё одна проблема таких представлений о механизме карботермического восстановления – это то, что должны происходить одновременно два противоположных процесса: испарение и конденсация. Эту проблему некоторые исследователи пытались объяснить допущением, что при испарении оксида состав пара не соответствует составу твёрдого оксида – при испарении происходит частичная диссоциация молекул с образованием нестехиометрических оксидов, полимеризация молекул в газовой фазе и т.д.

Схема восстановления термодинамически не очень прочных оксидов [111-112] отводит основную роль диссоциации этих оксидов с выделением атомарного или молекулярного кислорода по реакциям:  $\text{MeO}_{(\text{ТВ})} = \text{Me}_{(\text{ТВ})} + 1/2\text{O}_{2(\text{газ})}$ ;  $1/2\text{O}_{2(\text{газ})} + \text{C}_{(\text{ТВ})} = \text{CO}_{(\text{газ})}$ . Наличие углерода повышает скорость диссоциации оксидов за счет связывания продукта реакции диссоциации – кислорода. Выделяющийся при диссоциации атомарный кислород, по мнению этих авторов, обладает большой реакционной способностью, и взаимодействие его с углеродом может протекать при весьма низких значениях температуры, при которых реакции взаимодействия с молекулярным кислородом и, тем более, диоксидом углерода невозможны.

Газокарбидная схема, предложенная Б.В. Львовым [113], исходит из того, что восстановление происходит за счет переноса углерода к оксиду металла газообразными карбидами:  $\text{MeO}_{(\text{ТВ})} + \text{MeC}_{(\text{газ})} = 2\text{Me}_{(\text{газ})} + \text{CO}_{(\text{газ})}$ ;  $\text{Me}_{(\text{газ})} + \text{C}_{(\text{ТВ})} = \text{MeC}_{(\text{газ})}$ . Принципиальным в этой схеме является участие газообразных атомов восстанавливаемого металла, причем количество атомов в газовой фазе не зависит от условий сублимационного равновесия  $\text{Me}_{(\text{ТВ})} = \text{Me}_{(\text{газ})}$ , что может быть справедливым для малых расстояний от поверхности оксида, соизмеримых с длиной свободного пробега атомов. Существование газообразных карбидов металлов согласно [113] подтверждается масс-спектрометрическими и спектральными исследованиями.

Схема, предложенная Г.П. Швейкиным и развитая В.Д. Любимовым с сотрудниками [114], отводит основную роль в процессе восстановления неустойчивым газообразным углеродсодержащим молекулам, в частности – су-

боксиду  $C_3O_2$ . Субоксид, по мнению этих авторов, образуется в результате окисления твердого углерода монооксидом углерода  $CO$  или малыми количествами кислорода. Существование  $C_3O_2$ , в принципе доказано экспериментально масс-спектрометрическим методом анализа и определены термодинамические характеристики субоксида  $C_3O_2$ . Будучи неустойчивым соединением,  $C_3O_2$  распадается на монооксид углерода и атомарный углерод  $C^*$ . Последний выделяется на поверхности твердого оксида и является его непосредственным восстановителем:  $C_{(ТВ)} + 2CO_{(ГАЗ)} = C_3O_{2(ГАЗ)}$ ;  $C_3O_{2(ГАЗ)} = C^* + 2CO_{(ГАЗ)}$ ;  $MeO_{(ТВ)} + C^* = Me_{(ТВ)} + CO_{(ГАЗ)}$ . Эта схема сочетает в себе элементы газокарбидной схемы восстановления (транспортировка атомов углерода к оксиду металла) и традиционной двухстадийной схемы – на этапе адсорбционного распада субоксида  $C_3O_2$ , для которого поверхность оксида металла является катализатором.

Авторы работ [115-118] также придерживаются гипотезы, что карботермическое восстановление осуществляется по смешанному «газофазно-твердофазному» механизму, и развивают идею восстановления металлов из их оксидов непосредственно атомами углерода, которые доставляются к поверхности оксида металла газообразными углеродсодержащими молекулами. Переносчиками углерода, а также самостоятельными восстановителями, могут быть неустойчивые молекулы и радикалы. Однако по нашему мнению, неоправданно отводить определяющую роль в процессе восстановления случайным реагентам, которые если и могут присутствовать в реакционном пространстве, то в малых количествах.

#### **1.4.1 Общие проблемные вопросы существующих теоретических схем восстановления**

Представленные схемы не позволяют объяснить процесс восстановления для всего многообразия существующих руд и материалов. Однако для конкретных оксидов те или иные схемы вполне применимы. При этом для существующих схем, описывающих процесс восстановления, характерны общие

проблемные вопросы, которые не могут быть объяснены или являются спорными:

1. При участии газовой фазы в процессе восстановления следует обратить внимание на описание процесса диффузии по порам (кнудсеновская диффузия) [11, 119–120]. Даже поры размером много меньше средней длины свободного пробега молекул газа-восстановителя доступны воздействию восстановителя, и скорость диффузии по порам выше скорости процессов, происходящих на поверхности пор. В более мелких порах скорость диффузии газов меньше максимально возможной скорости реакции на поверхности, и газ в порах достигает равновесного состава. В этом случае скорость восстановления зависит только от скорости диффузии газа в порах. Однако на практике восстановление вглубь проходит и в кусковых материалах с небольшой пористостью или даже по оксидным прослойкам [121–126].

2. Образование зародышей металлической фазы. Возникновение как твердых, так и жидких фаз при восстановлении начинается с образования зародышей. Критическим зародышем является объем вновь образующейся фазы, для которого вероятности растворения и дальнейшего роста одинаково велики.

Теоретические вопросы образования зародышей впервые рассмотрены М. Фольмером с сотрудниками [127–128] в 1925 г. на основе работ Гиббса и Томсона.

Полагают, что критическое пересыщение, необходимое для образования зародышей, с ростом температуры должно снижаться. В связи с этим и влияние зародышеобразования на скорость восстановления с ростом температуры также уменьшается. В общем следует считать, что зародышеобразование оказывает основное влияние на кинетику восстановления, изменяя структуру слоя образующегося продукта. При образовании плотного слоя затрудняется проход газа-восстановителя к восстанавливаемому оксиду [11].

В экспериментах по твердофазному восстановлению в большинстве случаев выделившийся металл отделен от оксидной материнской фазы большей

частью своего периметра и лишь в некоторых местах имеет с ней контакт [129]. А межфазное натяжение между оксидной и металлической жидкими фазами достаточно большое, что приводит к заметному увеличению размеров критического зародыша. Помимо этого, есть результаты экспериментов, в которых металлическая фаза растет по энергетически выгодным для атомов плоскостям, образуя при этом кристаллы правильной формы [130]. Это, возможно, говорит об отсутствии энергетических преград переходу атомов железа из оксидной (материнской) фазы в металлический зародыш.

Согласно электрохимической теории восстановления, выдвинутой в последние годы, для реакций окисления и восстановления металлов со смешанной электронно-ионной проводимостью [131] адсорбция газа-восстановителя, который служит донором электронов на поверхности оксида должна приводить к возникновению электрического поля. Под действием поля облегчается извлечение анионов кислорода из решетки оксида. Это действие простирается на некоторую глубину поверхностного слоя, в результате чего возникает неустойчивая переходная структура, в недрах которой формируются зародыши новой твердой фазы.

3. Еще один дискуссионный вопрос в теории восстановительных процессов связан с оценкой роли катионной и ионной диффузии в твердом теле [132].

Большинство авторов полагает, что основным транспортным процессом в кристалле является диффузия катионов металла. Именно на подобных представлениях основан механизм образования и роста новой фазы при восстановлении. При оценке подвижности ионов основным критерием являлись их размеры, которые для большинства катионов (за исключением металлов первой группы) заметно меньше размера аниона кислорода. О.А. Есин и П.В. Гельд для устранения противоречия, связанного с большим ионным радиусом кислорода, предположили, что он диффундирует в виде атомов ( $r=0,06$  нм) [108].

Подробный анализ экспериментального и теоретического материала, свидетельствующего о возможности диффузии кислорода в восстанавливаемом образце, приведен в монографии [133]. Е. С. Воронцов [134-136] полагает, что за счет высокой концентрации кислородных вакансий в поверхностном слое восстанавливаемого оксида в условиях разрыхления кислородной подрешетки диффузия анионов по дырочному механизму предпочтительнее, чем диффузия катионов.

#### **1.4.2 Разрабатываемый электрохимический механизм восстановления**

Авторы [130] справедливо указывают, что ни одна из существующих схем, описывающих механизм восстановления, не затрагивает кристаллохимических превращений, происходящих в рудных зёрнах и заканчивающихся превращением кристаллической решётки оксида в решётку металла. А именно кристаллохимические превращения оксида в металл составляют суть механизма твердофазного восстановления. Такие превращения во вкрапленных шпинельных зёрнах хромовых руд, в объёме зёрен титаномагнетита и ильменита титаномагнетитовых руд и в зёрнах магновюстита на значительном удалении от поверхности кусков сидеритовых руд не могут происходить без удаления кислорода из тех локальных объёмов, в которых происходит выделение металлической фазы. Из этого следует однозначный вывод о высокой скорости массопереноса кислорода в кристаллической решётке оксида при восстановительном процессе.

Наблюдаемая в экспериментах высокая скорость восстановления не укладывается в рамки существующих представлений о механизме массопереноса в кристаллических оксидах. Отсюда вытекает необходимость теоретического анализа и экспериментального подтверждения быстрого перемещения кислорода в кристаллической решётке оксидов.

Авторы [130] подчеркивают, что условия диффузии частиц, переноса электрических зарядов и массы в кристаллической решётке оксидов существенно отличаются от аналогичных процессов в решётке металлов. Это обу-

словлено тем, что в отличие от металлов решётка оксидов образована ионами с противоположными зарядами, расположенными определенным упорядоченным образом. По этой причине перемещение катионов и анионов должно происходить по разным и более сложным траекториям в сравнении с перемещением катионов в решётке металлов, а при анализе условий перемещения частиц и зарядов необходимо учитывать не только размеры частиц, но и их заряд, а также структуру электрического поля.

В стехиометрических оксидах возможен лишь обмен ионов местами, обусловленный их тепловым движением, что ведет лишь к перемешиванию ионов, но не сопровождается изменением величины зарядов ионов и структуры электрического поля. Таким образом, диффузия (обмен местами) частиц не изменяет баланса зарядов, не вызывает изменения электрической проводимости оксидов и не может вести к восстановлению металлов.

Электрическая проводимость возникает, когда ионы одного знака получают возможность перемещаться независимо от перемещения противоположно заряженных ионов. Такое состояние характеризуется авторами [130] как псевдожидкое. Переход в такое состояние обусловлен появлением в кристаллической решётке большого количества ионных вакансий, образование которых связано с изменением окислительного потенциала среды, наличием примесных ионов с отличающейся величиной заряда или накоплением до критической концентрации тепловых дефектов.

Согласно этой точке зрения процесс восстановления происходит благодаря диффузии кислорода в кристаллической решетке оксидов. При этом избыточные электроны от аниона кислорода, после его удаления из кристаллической решетки, остаются в образовавшейся вакансии. Таким образом, образуется комплекс «вакансия – катион (катионы) с другим зарядом». «Лишние» электроны локализуются на катионах в ближайшем окружении вакансии, причем в первую очередь на катионах, имеющих наибольшее сродство к кислороду. Если в ближайшем окружении все катионы имеют равное сродство, то электроны легко переходят от одного катиона к другому, сопровождая вакансию от места её появления до места её стока. В местах стока, в качестве

которых выступают дефекты кристаллической решетки оксида, вакансии бесследно исчезают, а поступившие с ними электроны остаются локализованными на катионах. Поэтому в местах стока вакансий накапливаются катионы с постепенно уменьшающимся вплоть до нуля зарядом. Это приводит к формированию в этом месте металлического зародыша.

Существенные моменты электрохимической схемы восстановления кусковых руд:

- газовая фаза не участвует в процессе восстановления внутри кусков руды;
- диффундируют преимущественно анионы кислорода, механизм диффузии – эстафетный сдвиговый по анионным вакансиям;
- металл выделяется в глубине куска руды и в глубине зерен минералов, а не только на их поверхности в местах контакта оксида с восстановителем.

С точки зрения электрохимического процесса восстановления руда Бакальских месторождений является хорошим примером в связи с большим количеством невозстанавливаемых катионов магния в кристаллической решетке. Исследования влияния условий на процесс восстановления (температура, время выдержки, восстановитель) железа в этой руде могут подтвердить развиваемые положения электрохимического процесса восстановления.

## 1.5 ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 1

1. Вопрос переработки сидеритовой руды Бакальских месторождений Челябинской области различными способами решается достаточно долго, но сейчас руда используется лишь в качестве добавки при производстве агломерата для доменного процесса в виде обожжённого концентрата.

2. Руда Бакальских месторождений при комплексном её использовании может является ценным материалом для металлургической отрасли Челябинской области. Увеличение объема добычи руды при условии разработки безотходной технологии её переработки резко снизит экономическую напряженность для градообразующего предприятия «Бакальское рудоуправление».

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

4. В настоящее время активно развиваются технологии прямого получения железа, но для производства железа такими способами необходима железная монаруда с высоким уровнем её подготовки к процессам.

5. Переработка комплексных руд существующими технологиями прямого получения железа или невозможна в связи с невозможностью получения из этих руд концентратов глубокого обогащения или нецелесообразна вследствие необходимости использования дополнительных флюсующих материалов, которые увеличивают массу шлака и снижают концентрацию ценных невосстановленных оксидов.

6. Получение чугуна в электропечах и в печах с вращающимся подом из комплексных руд также не решает проблем использования углей дешевых марок, разбавления невосстановленных оксидов флюсами.



7. Неудачные попытки создания технологий прямого получения железа из комплексной руды Бакальских месторождений связаны с традиционными теоретическими положениями, описывающими процесс восстановления металлов из чистых оксидов. Процесс выделения металла при восстановлении в кристаллической решетке комплексного оксида идет не только на поверхности, но и внутри кусков, что позволяет использовать менее качественный восстановитель с высоким содержанием вредных примесей.

В связи с этим **целью** работы является разработка теоретических и технологических основ безотходной пирометаллургической переработки сидероплезитовой руды.

Для достижения поставленной цели необходимо:

1. Исследовать последовательность превращений в кристаллической решетке при обжиге сидероплезита.
2. Провести термодинамический расчёт твердофазного восстановления железа в сидероплезите.
3. Изучить процессы селективного восстановления железа в кристаллической решетке комплексного оксида.
4. Описать механизм восстановления железа в кристаллической решетке комплексного оксида на примере магновюстита и магнезиоферрита, образующихся при обжиге сидероплезита.
5. Найти способ разделения продукта металлизации на металл и оксид-содержащие материалы.
6. Разработать основы безотходной технологии пирометаллургической переработки сидероплезитовой руды.

## ГЛАВА 2. ПРЕВРАЩЕНИЯ В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЁТКЕ ПРИ ОБЖИГЕ СИДЕРОПЛЕЗИТА

### 2.1 Объекты и методы исследования

При планировании исследований считали целесообразным изучить последовательность преобразований в кусковых образцах и порошках сидероплезитовой руды при нагреве. Использование в экспериментах кусковых руд дает возможность при достаточных размерах кусков на поперечном разрезе одного образца проследить разные стадии разложения, поскольку разложение начинается с поверхности и последовательно развивается вглубь образца. Следует отметить, что поскольку в экспериментах использовали куски руд, каждый из которых мог отличаться от других кусков той же руды соотношением количества тех или иных минералов, в том числе рудных и нерудных, то можно говорить лишь о химическом составе, характерном для данных кусков.

Эксперименты проводили в муфельной печи с возможностью одновременного контроля температуры и массы образца. Тигли помещали в рабочую зону печи, печь закрывали, нагревали до необходимой температуры (450...900°C) и выдерживали в течение определенного периода времени – от 120 до 1000 минут. После выдержки печь отключали и образцы охлаждали вместе с печью до комнатной температуры. Остывшую печь открывали, тигли извлекали, образцы разрезали пополам и шлифовали по плоскости разреза. Полученные аншлифы изучали на оптическом микроскопе в отраженном свете.

Учитывая неоднородный состав руды даже в пределах одного куска, эксперименты по разложению проводили и с порошками руд. Исследования по разложению порошков преследовали следующие цели: выбор оптимального температурного режима процесса, а также получение концентрата для последующего восстановления.

Для уточнения процессов порошкообразные образцы руды с восстановителем исследовали методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на установке STA 409 PC/PG Luxx.

Анализ химического состава исходной руды, оксидных новообразований в рудных зернах образцов проводили с использованием электронного микроскопа JSM-6460LV, оборудованного волновым и энергодисперсионным анализаторами. Исходные фазы, а также фазы, полученные после выдержки при температуре 600°C и 900°C, с целью определения фазового состава, подвергли рентгенофазовому анализу на дифрактометре ДРОН-4.

Объектом исследования является сидероплезитовая руда Бакальских месторождений. Она характеризуется относительно невысоким содержанием железа (30-35 %), 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.

Внешний вид одного из характерных кусков сидерита, изученных и использованных в наших экспериментах, представлен на рис. 1.



Рис. 1. Образец сидероплезитовой руды

Результат расшифровки рентгенограммы образца руды представлен в табл. 2. Как показал анализ, составляющими сырой руды являются соедине-

ния  $\text{FeCO}_3$ ,  $(\text{Mg,Fe})\text{CO}_3$ ,  $\text{Ca}(\text{Fe,Mg})(\text{CO}_3)_2$ . Преобладающими карбонатами при этом являются  $\text{FeCO}_3$  и  $(\text{Mg,Fe})\text{CO}_3$ .

Таблица 2. – Сопоставление рентгенометрических данных бакальской руды и рентгенометрических данных карбонатов  $\text{FeCO}_3$ ,  $(\text{Mg,Fe})\text{CO}_3$ , и  $\text{Ca}(\text{Fe,Mg})(\text{CO}_3)_2$  из международной картотеки веществ

№	Образец		$\text{FeCO}_3$ [137]		$(\text{Mg,Fe})\text{CO}_3$ [138]		$\text{Ca}(\text{Fe,Mg})(\text{CO}_3)_2$ [139]	
	<i>d</i>	инт.	<i>d</i>	инт.	<i>d</i>	инт.	<i>d</i>	инт.
1	3,58	4,7	3,59	25	–	–	–	–
2	2,90	6,6	–	–	–	–	2,91	100
3	2,78	100	2,80	100	2,75	100	–	–
4	2,34	7,4	2,35	20	2,32	6	–	–
5	2,13	12,8	2,13	20	2,11	50	–	–
6	1,96	11,5	1,97	20	1,94	13	–	–
7	1,79	3,2	1,80	12	–	–	–	–
8	1,72	28,2	1,73	35	1,71	35	–	–
9	1,50	4,7	1,50	14	–	–	–	–
10	1,42	5,3	1,43	11	–	–	–	–
11	1,39	4,6	1,39	6	–	–	–	–

Небольшое несовпадение межплоскостного расстояния образца и основной выбранной карточки (сидерит  $\text{FeCO}_3$ ) может быть объяснено наличием атомов марганца, магния и кальция в решетке сидерита, вызывающих смещение пиков. По литературным данным руда представляет собой осадочную горную породу, образованную слоями сидероплезита с преимущественной формулой  $(\text{Fe}_{0,74},\text{Mg}_{0,24},\text{Mn}_{0,02})\text{CO}_3$  с вкраплениями зёрен кварцита [140]. Эти данные хорошо подтверждаются результатами микрорентгеноспектрального анализа, результаты которого представлены на рис. 2.

При микрорентгеноспектральном анализе в слоях сидероплезита выявляется зернистое строение, причём зерна сидероплезита разделены тонкими выделениями силикатной фазы. Распределение марганца и кальция в изоморфном растворе сидероплезита неоднородно.

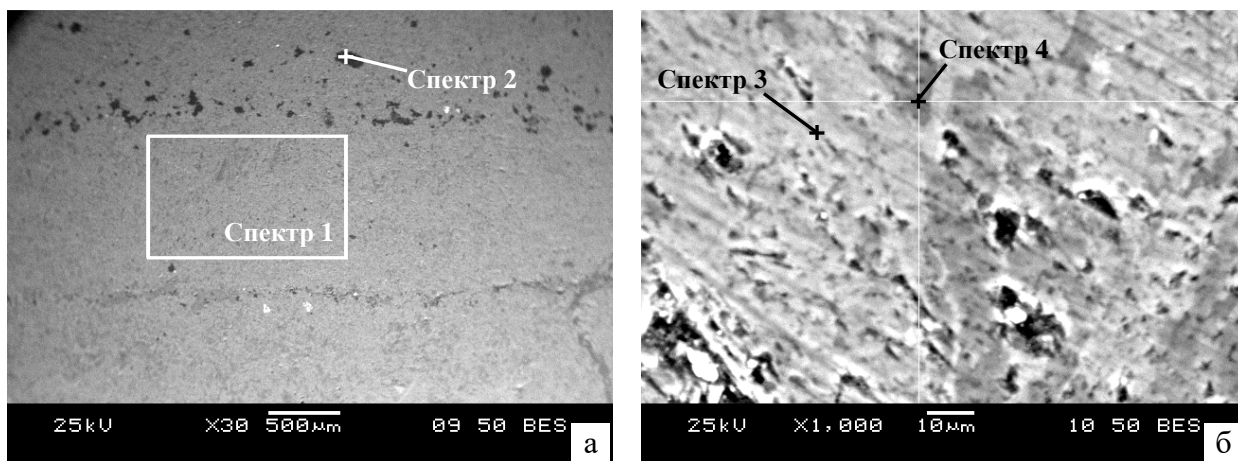


Рис. 2. Участки бакальского сидерита и их анализ: а – общий вид при небольшом увеличении (x30); б – микроучастки пистомезита в образце сидероплезита (x1000).

Все результаты в атомных %:

Спектр	C	O	Mg	Si	Ca	Mn	Fe	Фаза
спектр 1	24.	49.5	11.4	–	–	0.2	14.8	сидероплезит
спектр 2	14.8	53.0	–	32.0	–	–	0.2	кварцит
спектр 3	23.4	46.0	11.3	–	–	0.3	19.1	сидероплезит
спектр 4	22.5	49.3	17.2	–	0.2	–	10.8	пистомезит

На рис. 2б при увеличении x1000 четко выявляются локальные участки, содержащие в качестве примесных элементов атомы кальция и с повышенным содержанием магния (спектр 4). Фазы, содержащей кальций, меньше чем фазы, содержащей марганец. Общий анализ не выявляет кальций (спектр 1), что говорит о его малом содержании в руде.

## 2.2 Термодинамическая прочность карбонатов, составляющих сидероплезит

На основе справочных данных [141-144] рассчитали температуру начала разложения ( $T_{н.р.}$  при  $P_{CO_2} = 0,0003$  атм.) и температуру химического кипения ( $T_{х.к.}$  при  $P_{CO_2} = 1$  атм.) чистых карбонатов железа, марганца и магния, входящих в состав руды Бакальских месторождений [145-146]. Реакции разложения карбонатов, энтальпии и энтропии исходных веществ и продуктов реакции, а также результаты расчета представлены в табл. 3.

Наименьшая теоретически рассчитанная температура начала разложения и температура химического кипения наблюдаются у карбоната железа. Для карбонатов марганца и магния эти значения выше и примерно одинаковы.

Таблица 3. – Справочные данные и результаты расчета температуры начала разложения и температуры химического кипения чистых карбонатов

	FeCO <sub>3</sub> =FeO+CO <sub>2</sub>		MnCO <sub>3</sub> =MnO+CO <sub>2</sub>		MgCO <sub>3</sub> =MgO+CO <sub>2</sub>	
	$\Delta H_{298}^0$ , Дж/моль	$\Delta S_{298}^0$ , Дж/моль·К	$\Delta H_{298}^0$ , Дж/моль	$\Delta S_{298}^0$ , Дж/моль·К	$\Delta H_{298}^0$ , Дж/моль	$\Delta S_{298}^0$ , Дж/моль·К
Исходное	-738644[141]	95,5	-882247	109,61	- 1112433	65,9
	-753960[142]	96	-894000	86	- 1096000	66
	-738150[143]	95,4	-881660	109,54	- 1095850	65,1
	-747680[144]	92,88	-894960	85,77	- 1096210	65,69
Продукт 1	-265000	60,79	-385350	61,55	-602100	26,96
	-271000	61	-385000	60	-601000	27
	-264850	60,75	-385100	61,5	-601490	27,07
	-263680	58,79	-384930	60,25	-601240	26,94
Продукт 2	-393777	213,82	-393777	213,82	-393777	213,82
	-393000	214	-393000	214	-393000	214
	-393510	213,66	-393510	213,66	-393510	213,66
	-393510	213,6	-393510	213,6	-393510	213,6
$\Sigma$ продуктов	-658777	274,61	-779127	275,37	-995877	240,78
	-664000	275	-778000	274	-994000	241
	-658360	274,41	-778610	275,16	-995000	240,73
	-657190	272,39	-778440	273,85	-994750	240,54
$\Delta$	79867	179,11	103120	165,76	116556	174,88
	89960	179	116000	188	102000	175
	79790	179,01	103050	165,62	100850	175,63
	90490	179,51	116520	188,08	101460	174,85
$T_{н.р.}$ , К, (°С)	409 (136)		567 (294)		610 (337)	
	461 (188)		568 (295)		534 (261)	
	409 (136)		567 (294)		526 (253)	
	463 (190)		571 (298)		531 (258)	
$T_{х.к.}$ , К (°С)	446 (173)		622 (349)		666 (393)	
	503 (230)		617 (344)		583 (310)	
	446 (173)		622 (349)		574 (301)	
	504 (231)		620 (347)		580 (307)	

Расхождения между значениями, полученными на основе данных, взятых из разных источников [141-144], для разных соединений неодинаковы. Значения  $T_{н.р.}$  карбоната железа составляют 409...463 К (разброс 54 К), карбоната магния 526...610 К (разброс 84 К). Сходимость значений  $T_{н.р.}$  карбоната марганца выше и разброс значений не превышает 4 К. Результат расчета по справочным данным [142] представлен в графическом виде на рис. 3.

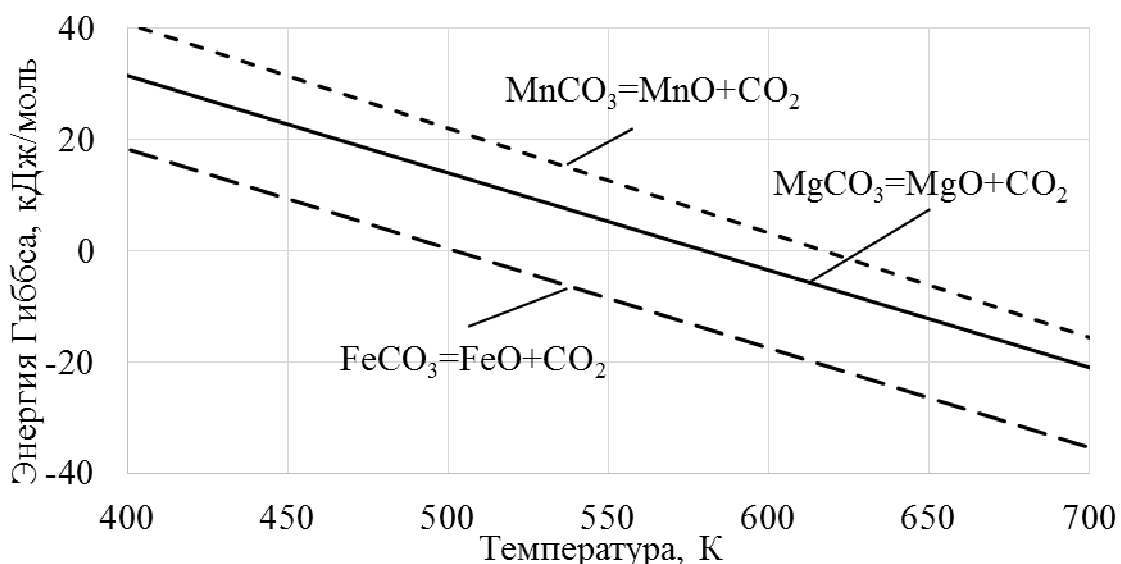


Рис. 3. Изменение энергии Гиббса реакций разложения карбонатов

Однако в природе под действием факторов окружающей среды происходит окисление сидероплезита с образованием гематита, а в дальнейшем и гидрогематита. Чтобы оценить возможность реакций окисления руды, провели расчет на основе тех же справочных данных, и получили результаты, представленные в табл. 4.

Таблица 4. – Справочные данные и результаты расчета изменения энтальпии и энтропии реакции окисления карбоната железа до гематита и магнетита

	$4FeCO_3 + O_2 = 2Fe_2O_3 + 4CO_2$		$3FeCO_3 + 1/2O_2 = Fe_3O_4 + 3CO_2$	
	$\Delta H_{298}^0$ , Дж/моль	$\Delta S_{298}^0$ , Дж/моль·К	$\Delta H_{298}^0$ , Дж/моль	$\Delta S_{298}^0$ , Дж/моль·К
Исходное	-2954576	382	-2215932	286,5
	-3015740	384	-2261805	288
	-2952600	381,6	-2214450	286,2
	-2990720	371,52	-2243040	278,64
Продукт 1	-1645400	175	-1117900	146,29
	-1648000	292	-1118000	146
	-1644320	174,9	-1117130	146,19
	-1642640	179,92	-1117710	151,46
Продукт 2	-1575108	855,28	-1181331	641,46
	-1572000	856	-1179000	642
	-1574040	854,64	-1180530	640,98
	-1574040	854,64	-1180530	640,98
$\Sigma$ продуктов	-3220508	1030,28	-2299231	787,75
	-3220000	1148	-2297000	788
	-3218360	1029,54	-2297660	787,17
	-3216680	1034,56	-2298240	792,44
$\Delta$	-265932	648,28	-83299	501,25
	-204260	764	-35195	500
	-265760	647,94	-83210	500,97
	-225960	663,04	-55200	513,8

Анализируя данные табл. 4, можно сделать вывод, что реакции окисления карбоната железа возможна. Если продуктом окисления является магнетит, то значение энтальпии реакции составляет от  $-83,3$  до  $-35,2$  кДж/моль, и реакция идет при любой температуре выше  $0$  К. Если продукт окисления гематит, то значение энтальпии реакции составляет от  $-269,9$  до  $-204,3$  кДж/моль и, соответственно, реакция также идет, и она энергетически более выгодна, чем образование магнетита. Следовательно, при достаточном количестве кислорода и неограниченном времени карбонат железа должен перейти в соединение  $Fe_2O_3$ .

### 2.3 Дериватографический анализ процесса диссоциации руды

Для определения параметров процесса диссоциации карбонатов руды проведены эксперименты на установке ДТА. Результаты нагрева на дифференциально-сканирующем калориметре образцов сырой руды, измельченной до фракции менее  $0,05$  мм, приведены на рис. 4.

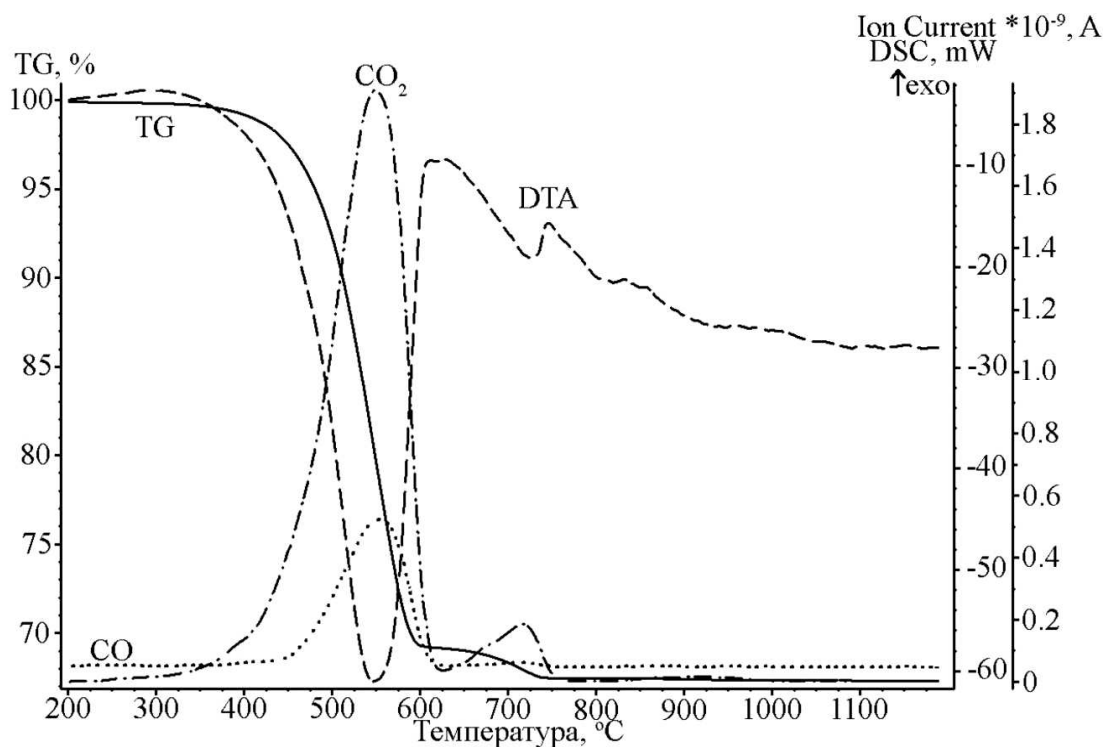


Рис. 4. ДТА при нагреве до  $1200^{\circ}C$  порошка руды в атмосфере аргона

Из данных, приведенных на рис. 4, видно, что процесс разложения карбонатов в сидероплезите в атмосфере аргона протекает в два этапа, причем первый этап условно можно разделить на две стадии. Начало первого этапа



приходится на температуру 250°C, что видно по появлению заметного количества CO<sub>2</sub> в составе отходящих газов. Дальнейший нагрев приводит к тому, что при температуре около 350°C процесс разложения интенсифицируется, растет количество CO<sub>2</sub>, а при температуре 450°C в отходящих газах появляется и резко увеличивается количество CO. Максимальная скорость разложения сидероплезита отмечается при температуре 550°C. Второй этап разложения начинается при температуре 611°C, на термограмме видно увеличение количества CO<sub>2</sub>, уменьшение массы и тепловой эффект этого этапа.

Поскольку интерес представляет поведение руды в процессе твердофазного восстановления, провели эксперименты на установке ДТА по нагреву порошка руды, измельченной до фракции менее 0,05 мм, в смеси с восстановителем в проточной атмосфере аргона. Результаты этого эксперимента приведены на рис. 5. Разложение карбонатов в условиях контакта исходной руды с восстановителем идет в схожих условиях, что подтверждает левая (низкотемпературная) часть рисунка и влияние восстановителя на процесс диссоциации в атмосфере аргона не выявлено.

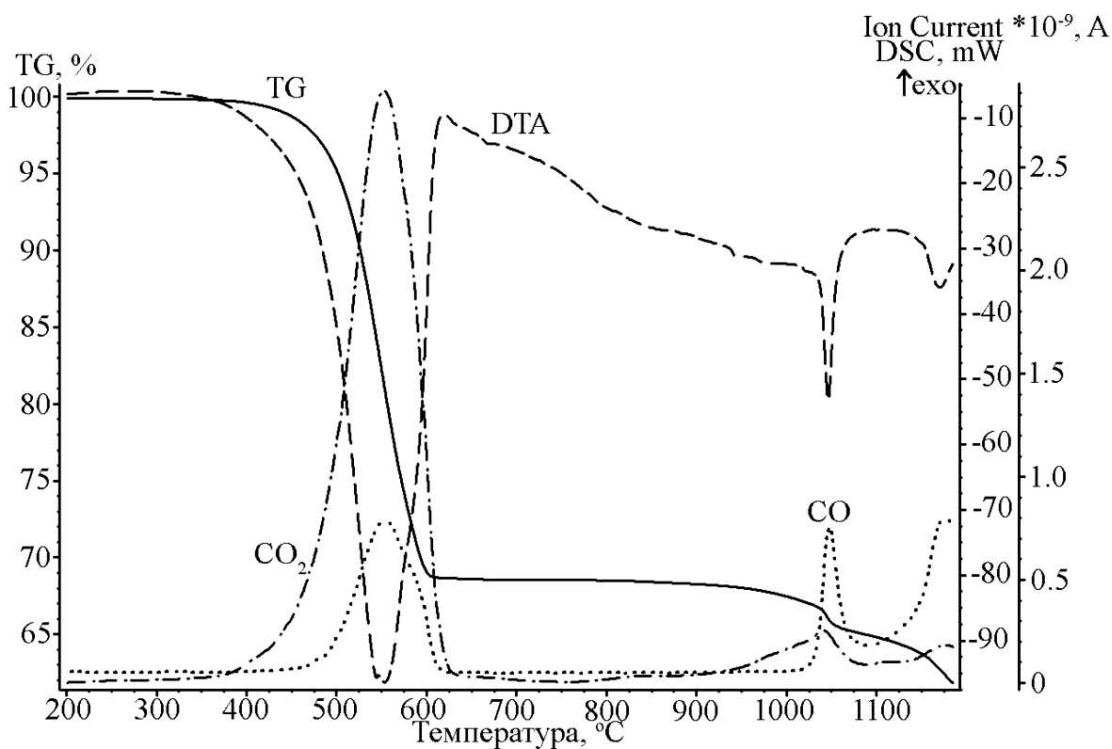


Рис. 5. ДТА при нагреве до 1200°C порошка руды в смеси с восстановителем в атмосфере аргона

Однако в присутствии восстановителя второй этап диссоциации не выражен. Кривая ДТА в районе 650...680°C имеет небольшой не явно выраженный экстремум. По окончании первого этапа диссоциации (после 600°C) кривая изменения массы образца имеет вид горизонтальной прямой практически до начала восстановительных реакций. Влияние восстановителя при нагреве руды в атмосфере аргона наблюдается при более высокой температуре, когда начинается процесс восстановления, который подробно описан в следующей главе.

#### **2.4 Изучение влияния размеров частиц руды на процесс диссоциации**

Эксперименты на установке ДТА проведены с порошкообразными материалами, а масса навески составляла всего около 20 мг. При этом оценить влияние размеров частиц руды или поведение руды при обжиге образцов большей массы по результатам только графиков, полученных с помощью установки ДТА, невозможно. Поэтому были проведены эксперименты по изучению влияния размеров частиц руды на процесс разложения во взвешивающей муфельной печи.

В качестве исходных образцов использовали крупные куски (примерно 50 мм) сидеритовой руды и порошок фракции менее 0,5 мм. Исходные образцы помещали в короб из нержавеющей стали, короб помещали в камеру печи и проводили эксперимент. В результате экспериментов, проведенных во взвешивающей муфельной печи Nabertherm, получены данные об изменении массы образцов в процессе нагрева до температуры 750°C.

Программу нагрева задавали на основе данных предварительных экспериментов на установке ДТА. При появлении изменения массы останавливали нагрев, проводили выдержку до момента видимого замедления скорости реакции, затем проводили последующий нагрев, таким образом нагрев происходил ступенчато по следующей программе: нагрев до 350°C и выдержка 10 часов, нагрев до 500°C и выдержка 16 часов, нагрев до 600°C и выдержка 10 часов, нагрев до 750°C и выдержка 15 часов.

На основе полученных данных построили графики скорости разложения сидерита при длительной выдержке при температурах 350°C, 500°C, 600°C, 750°C.

При нагреве порошка руды уже при температуре 300°C выявили изменение массы. Было решено остановить нагрев, однако вследствие тепловой инерции нагревателей температура продолжала расти и достигла 350°C. Провели выдержку длительностью 10 часов, скорость разложения в конце выдержки не упала до нуля, но скорость разложения была 0,005 г/мин. В эксперименте с куском режим нагрева и выдержки проводили по программе эксперимента с порошком, которая была взята за основу.

Скорость разложения сидероплезита в куске руды значительно меньше скорости разложения порошка, и уже после 5 часов выдержки при температуре 350°C снизилась до нуля (рис. 6). На графике видно, что в некоторых точках скорость разложения имеет отрицательное значение, а линии скорости разложения сидерита в куске и в порошке имеют осциллирующий характер. Это может быть объяснено малыми значениями оси ординат соизмеримыми с погрешностью работы весов (предел измерения весов 0,01 г). Во время проведения экспериментов на работу весов оказывало влияние давление воздуха в лаборатории, когда при открытии двери происходили скачки в пределах 0,01 г. Потеря массы порошка на этом этапе составила – 0,72 %, куска – 0,12 %.

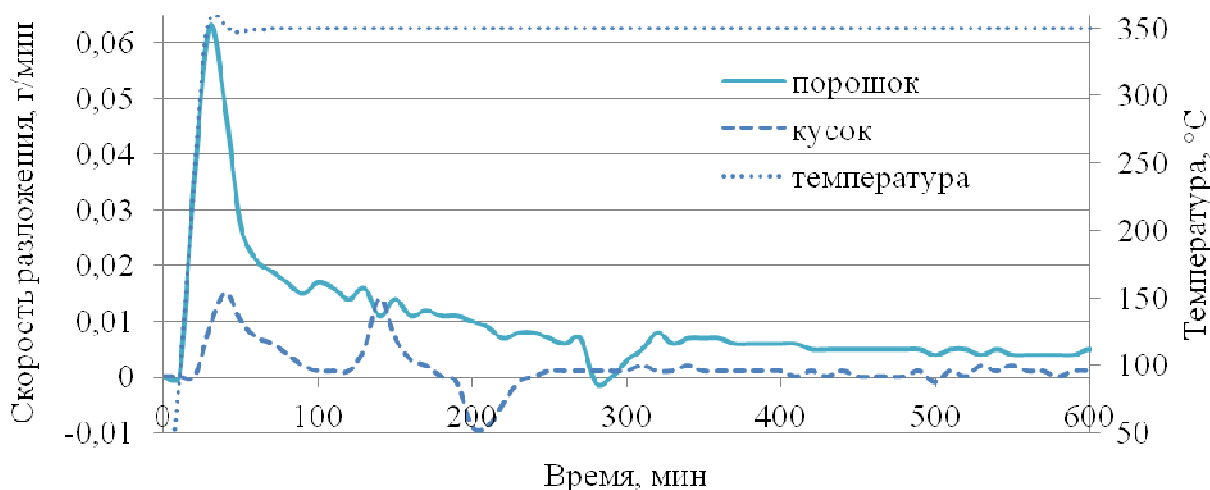


Рис. 6. Скорость разложения сидерита при температуре 350°C и выдержке 10 часов

При нагреве образцов до температуры 500°C скорость разложения порошка выросла на порядок и достигла значения 0,64 г/мин уже примерно через час (рис. 7). Как и в предыдущей серии, скорость разложения сидерита в куске меньше. Примерно через 3 часа выдержки скорости разложения совпали, в дальнейшем скорость разложения в куске была немного выше скорости разложения в порошке. 17-часовая выдержка не привела к полному разложению и снижению скорости до нуля, т.о. увеличение длительности выдержки не представляется целесообразным. Общая потеря массы порошка составила – 16,43 % (потеря массы на этом этапе составила – 15,82 % от начальной массы на этапе), для куска – 13,81 % (13,70 %).

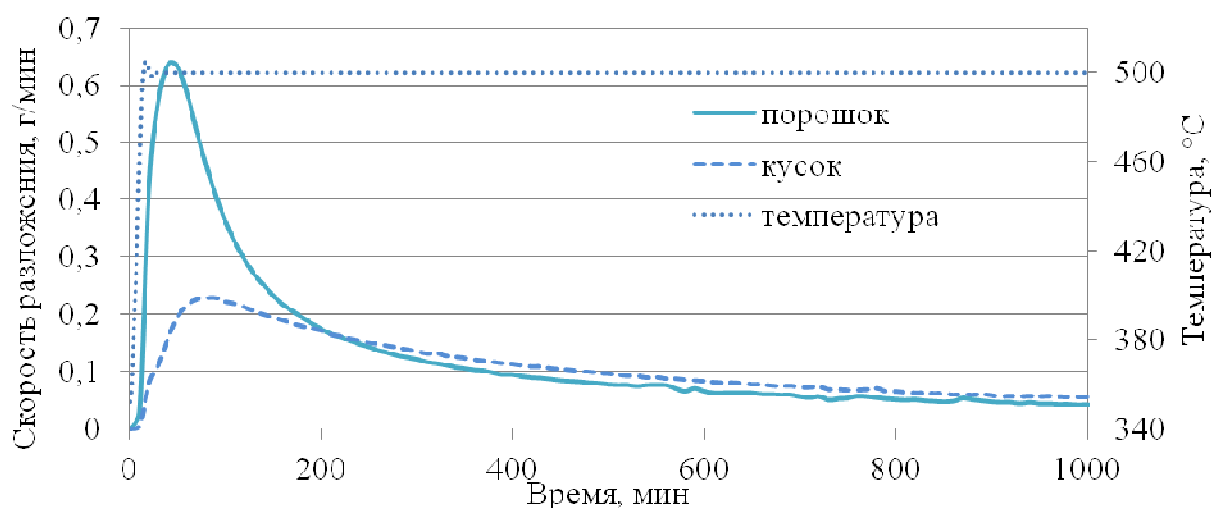


Рис. 7. Скорость разложения сидерита при температуре 500°C и выдержке 17 часов

При выдержке при температуре 600°C отмечена самая большая скорость разложения сидерита как в куске, так и в порошке (рис. 8). В начале выдержки скорость разложения сидерита в куске превысила скорость разложения сидерита в порошке. В процессе выдержки скорость разложения сидерита в куске и в порошке менялась с разной интенсивностью и примерно через 6 часов скорость разложения сидерита в куске стала меньше скорости разложения сидерита в порошке. В конце 15 часов выдержки при температуре 600°C скорость разложения сидерита и в куске и в порошке, стала равной нулю.

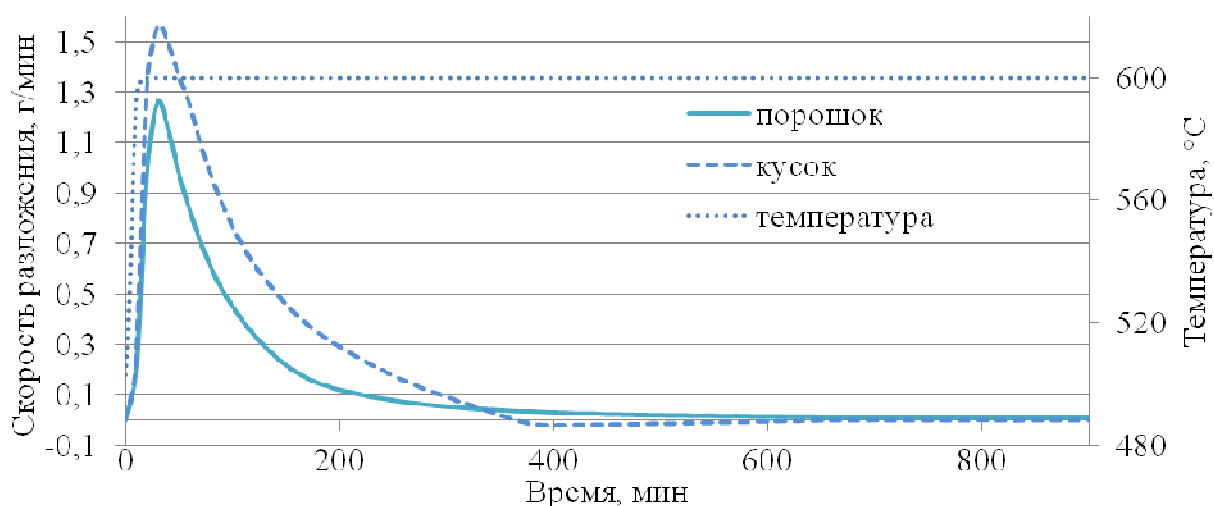


Рис. 8. Скорость разложения сидерита при температуре 600°C и выдержке 15 часов

Однако масса образца кусковой руды менялась нехарактерно для процессов разложения (рис. 9). На 350 минуте выдержки масса образца достигла значения 525,6 г, в дальнейшем в течении 5 часов масса увеличилась на 3,5 г, достигнув 529,1 г. В данном случае в процессе обжига масса могла увеличиться лишь за счет окисления продуктов разложения кислородом воздуха.

Общая потеря массы порошка при выдержке при температуре 600°C составила – 30,20 % (потеря массы на этом этапе составила – 16,48 % от начальной массы на этапе). При расчете потери массы куска учитывался процесс окисления (рис. 9), поэтому общая потеря массы составила – 34,90 %, а потеря массы на этапе 24,47 %. В отличие от предыдущих этапов общая потеря массы порошка руды на этом этапе меньше, чем потеря массы куска руды.

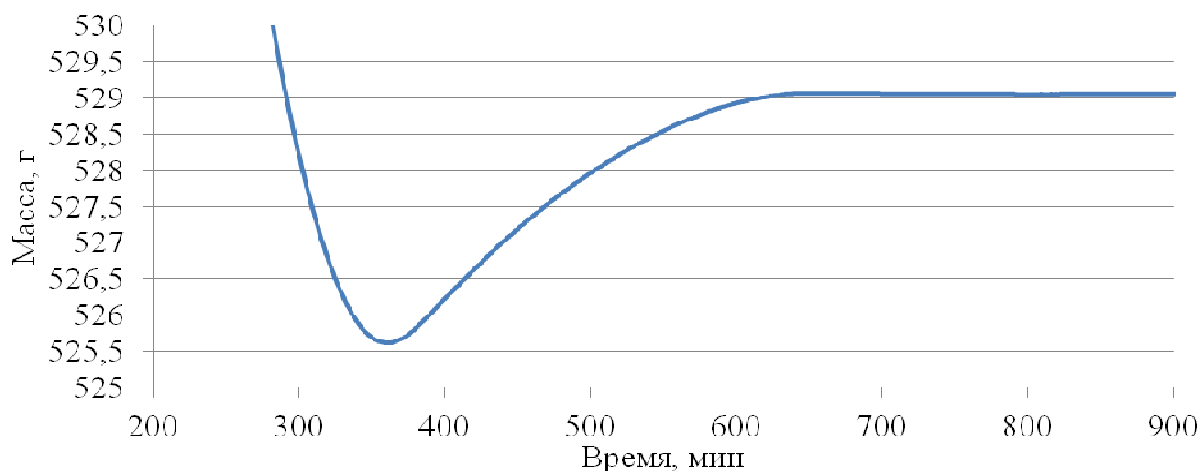


Рис. 9. Изменение массы кускового образца руды при температуре 600°C и выдержке 10 часов

На последнем этапе скорость разложения порошка сидерита больше скорости разложения сидерита куска (рис. 10). В порошке разложение заканчивается уже при времени выдержки 6 часов. В куске процесс разложения происходит только в начале выдержки, однако выдержку провели в течении 20 часов для достоверности окончания процесса разложения. В течении этой выдержки масса образца немного увеличилась.

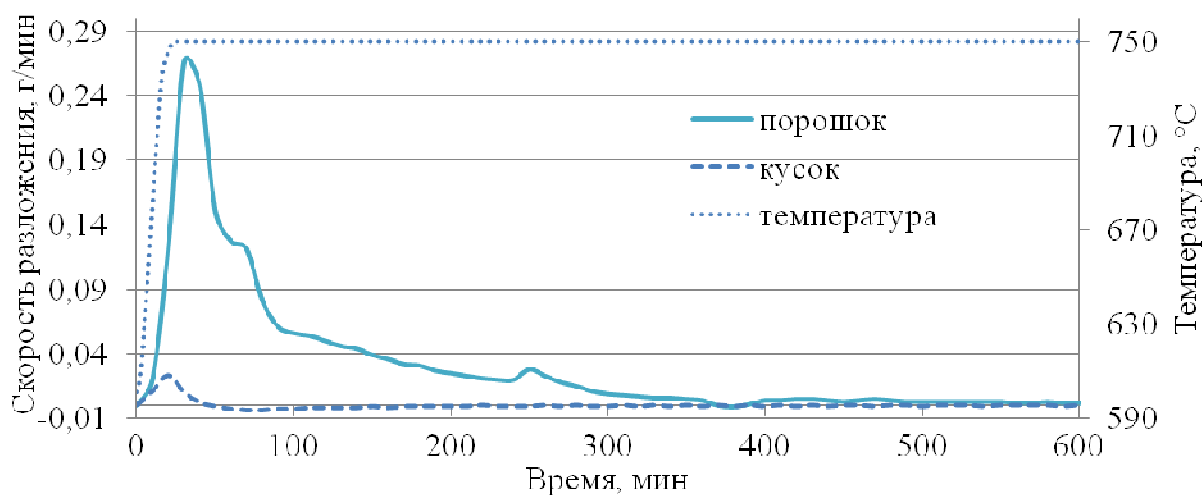


Рис.10. Скорость разложения сидерита Бакальского месторождения при температуре 750°C и выдержке 10 часов

Общая потеря массы порошка составила – 32,49 % (потеря массы на этом этапе составила – 3,28 % от начальной массы на этапе). При расчете потери массы куска учитывался процесс окисления (рис. 11), поэтому общая потеря массы уменьшилась и составила – 34,88 %, а потеря массы на этапе - 0,03 %.

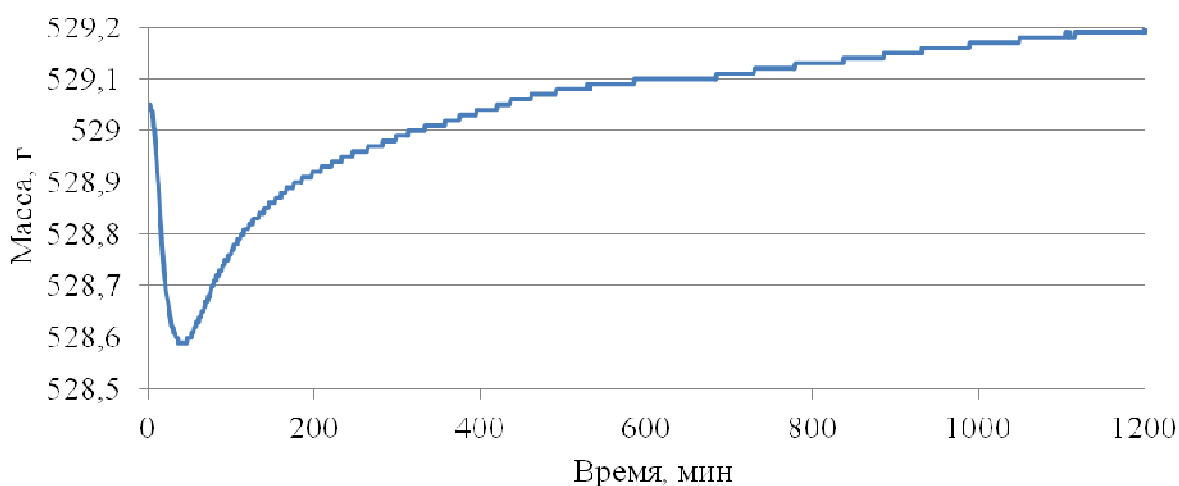


Рис. 11. Изменение массы кускового образца руды Бакальского месторождения при температуре 750°C и выдержке 20 часов

В результате этих экспериментов выявлено, что скорость разложения сидерита зависит от размеров частиц руды. Также размер частиц оказывает влияние на значения потери массы при прокаливании. В куске общая потеря массы незначительно выше чем в порошке вследствие неразвитого процесса окисления продуктов разложения кислородом воздуха. На основе графиков ДТА и по значениям потерь массы можно сказать, что температуры 750°C достаточно для полного разложения карбонатов, составляющих основную массу руды Бакальских месторождений.

## 2.5 Анализ продуктов диссоциации

Для исследования процесса диссоциации и продуктов образующихся в результате восстановительного обжига, провели эксперименты по нагреву кусков бакальского сидерита с графитом в печи Таммана до 600°C и до 900°C и выдержке при этой температуре 1 час. Полученные продукты реакции подвергли размолу и рентгеноструктурному фазовому анализу. Результат расшифровки рентгенограммы образца после нагрева и выдержки в присутствии восстановителя 1 час при 600°C представлен в табл. 5.

Таблица 5. – Сопоставление рентгенометрических данных обожженной при 600°C и выдержке 1 час в смеси с восстановителем руды и  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  и  $(\text{MgO})_{0.91}(\text{FeO})_{0.09}$

№	Образец		$\text{Fe}_3\text{O}_4$ [147]		$\text{MgFe}_2\text{O}_4$ [148]		$(\text{MgO})_{0.91}(\text{FeO})_{0.09}$ [149]	
	<i>d</i>	инт.	<i>d</i>	инт.	<i>d</i>	инт.	<i>d</i>	инт.
1	2,96	380	2,96	301	2,96	40	–	–
2	2,52	1125	2,53	999	2,52	100	–	–
3	2,48	197	2,42	81	–	–	2,43	166
4	2,11	251	2,1	207	–	–	2,11	999
5	2,09	227	–	–	2,09	20	–	–
6	1,71	111	1,71	87	1,71	10	–	–
7	1,61	481	1,61	296	1,61	30	–	–
8	1,49	206	–	–	–	–	1,49	448
9	1,48	782	1,48	374	1,48	35	–	–
10	1,27	241	1,28	73	1,27	8	1,27	61
11	1,22	163	–	–	–	–	1,21	110
12	1,09	348	1,09	104	1,09	10	–	–

По результатам рентгенофазового анализа обожжённых образцов, выполненного на дифрактометре ДРОН-4М с использованием картотеки PDF-2, обнаружены две шпинельные фазы  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и  $\text{MgO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$  и магновюстит  $(\text{MgO})_{0.91}(\text{FeO})_{0.09}$ .

Результат расшифровки рентгенограммы образца после нагрева и выдержки в присутствии восстановителя 1 час при  $900^\circ\text{C}$  представлен в табл. 6.

Таблица 6. – Сопоставление рентгенометрических данных обожженной при  $900^\circ\text{C}$  и выдержке 1 час в смеси с восстановителем руды и  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  и  $(\text{MgO})_{0.593}(\text{FeO})_{0.407}$

№	Образец		$\text{Fe}_3\text{O}_4$ [150]		$\text{MgFe}_2\text{O}_4$ [151]		$(\text{MgO})_{0.593}(\text{FeO})_{0.407}$ [152]	
	<i>d</i>	инт.	<i>d</i>	инт.	<i>d</i>	инт.	<i>d</i>	инт.
1	2,96	155	2,96	301	2,96	40	–	–
2	2,52	466	2,53	999	2,52	100		
3	2,46	114	2,42	81	–	–	2,46	358
4	2,13	448	2,1	207	2,09	20	2,13	999
5	1,61	155	1,61	296	1,61	30	–	–
6	1,50	316	–	–	–	–	1,50	455
7	1,48	305	1,48	374	1,48	35	–	–
8	1,28	227	1,28	73	1,27	8	1,28	102
9	1,23	209	–	–	–	–	1,23	111
10	1,09	239	1,09	104	1,09	10	–	–

Согласно результатам рентгенофазового анализа в продуктах разложения сидерита в присутствии восстановителя после выдержки при  $900^\circ\text{C}$  1 час также обнаружен магновюстит  $\text{MgO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$  и чистый магнетит, однако в магновюстите доля вюстита выше, а соединение описывается следующей формулой:  $(\text{MgO})_{0.593}(\text{FeO})_{0.407}$ . Помимо увеличения доли вюстита в магновюстите увеличивается и количество этой фазы в образце при  $900^\circ\text{C}$  по сравнению с образцом после выдержки при температуре  $600^\circ\text{C}$ . Интенсивность главного пика магновюстита в образце, выдержанном при  $600^\circ\text{C}$ , составляет примерно 1/5 долю от максимального пика, а в образце, выдержанном при  $900^\circ\text{C}$ , уже практически равен максимальному, что говорит о большем количестве магновюстита.



Изображения шлифов образца после разложения при 600°C и 900°C представлены на рис. 12.

Образцы кусковой руды и порошок после обжига приобрели бурый цвет, кусок покрылся трещинами и с поверхности откололись небольшие частицы. Порошок в зависимости от расстояния от поверхности имел разный оттенок бурого цвета. Ближе к поверхности цвет был ярче, на дне короба цвет обожженной руды темнее. Прочность куска немного выше, чем при резком обжиге.

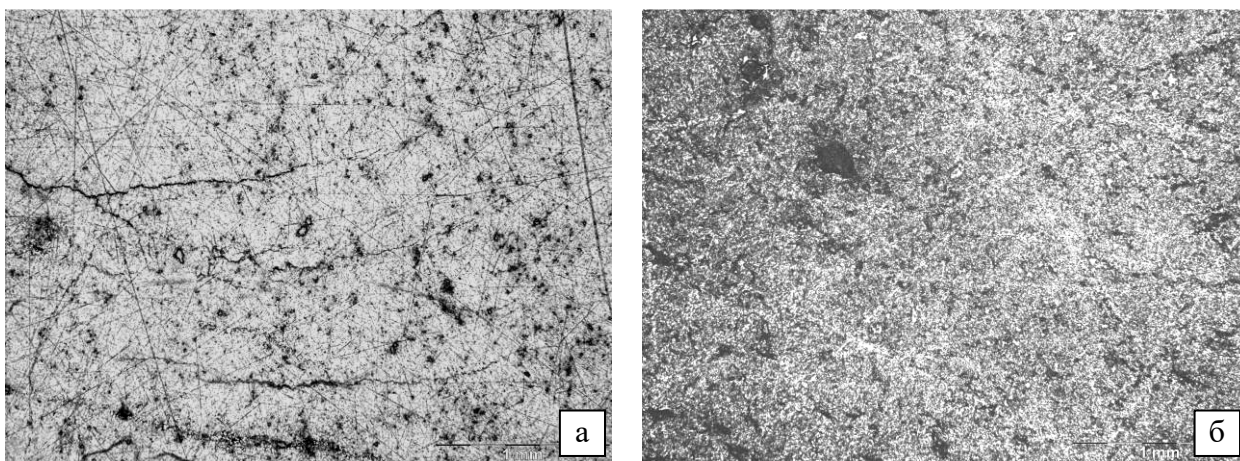


Рис. 12. Поверхность шлифа образца кусковой руды после разложения карбонатов в присутствии восстановителя при температуре 600°C (а) и 900°C (б)

## **2.6 Обсуждение результатов исследования превращений в кристаллической решётке сидероплезита при обжиге**

По результатам термодинамических расчетов можно сделать вывод, что температура разложения самого прочного карбоната – карбоната магния, входящего в состав руды, не превышает 396°C. На основе данных, полученных при обжиге исходной руды на установке ДТА, и сравнении их с данными термодинамического расчета, можно сделать вывод о расхождении результатов. Результаты термодинамического расчета не согласуются и с результатами других работ [153-154]. Согласно [154] температура разложения сидерита при  $P_{\text{CO}_2} = 1$  ат. составляет 578 К (305°C).

Такое несоответствие может быть объяснено тем, что руда — это твердый раствор карбоната железа, магния и марганца и разложение протекает в температурном интервале. По нашим данным в исследованных образцах со-

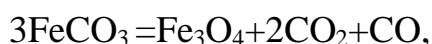
держание магния в пересчете на карбонат колеблется от 10 до 20 %, содержание марганца (также в пересчете на карбонат) – до 4 %. Понижение концентрации железа в карбонате в ходе его разложения снижает упругость диссоциации карбонатного остатка и повышает температуру его дальнейшего разложения. Таким образом, можно считать, что при температуре 250°C начинается разложение карбоната железа, а при 350°C начинается разложение основного компонента руды – сидероплезита.

Максимальная скорость разложения карбоната достигается при температуре порядка 550°C, которая наиболее часто фиксируется в экспериментах по максимальному тепловому эффекту реакции.

Однако на этом процесс диссоциации карбонатов не заканчивается, и при дальнейшем нагреве выявляется второй этап разложения. Этот этап диссоциации начинается при температуре – 611°C, и может быть объяснен разложением более прочных карбонатов магния и марганца.

Разложение карбонатов полностью заканчивается при температуре порядка 750°C, после чего в процессе нагрева до 1200°C изменения массы образца не происходит. Исходя из этого можно считать, что процесс разложения карбонатов, входящих в состав сидероплезита, закончен.

Следует обратить внимание на то, что в процессе разложения в составе газа выявляется не только CO<sub>2</sub>, но и CO. Об этой особенности диссоциации сидерита упомянуто в работе [154], что подтвердилось и в результате наших экспериментов. Однако в [154] суммарная реакция процесса диссоциации записана в виде:



а исходя из полученного состава газовой фазы при температуре разложения реакцию разложения в данном случае следует записать в виде:



Небольшое содержание магновюстита в образце после нагрева и последующей выдержке 1 час при температуре 600°C подтверждает, что реакция разложения идет с образованием не только магнетита, но и вюстита. Увели-

чение доли вюстита в образце при увеличении температуры обжига при температуре 900°C в магновюстите может быть объяснено восстановительной средой (рис. 13).

Следует обратить внимание на различие цвета образцов, полученных после разложения при разных температурах. Образцы, подвергнутые разложению при температуре 600°C были рыжего цвета, что косвенно свидетельствует о наличии трехзарядных катионов железа, а образцы, полученные при температуре 900°C – черного цвета, более характерного для вюстита. Такое изменение цвета также может подтвердить снижение содержание кислорода в образцах.

Как показали результаты [155-156] диссоциация сидероплезита с появлением не только трех-, но и двухзарядных катионов железа приводит к увеличению электропроводности (снижению сопротивления). Дальнейшее увеличение количества двухзарядных катионов железа при нагреве в смеси с восстановителем приводит к увеличению электропроводности (рис. 14).

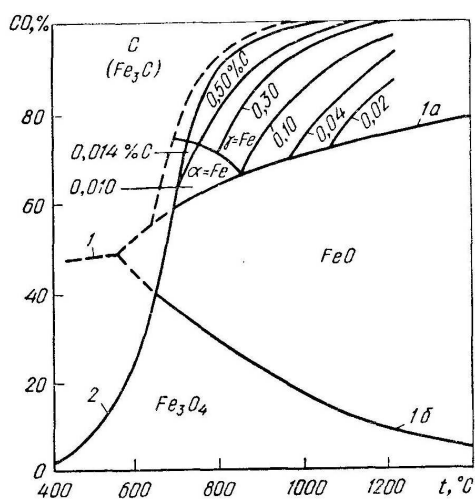


Рис. 13. Диаграмма равновесия оксидов железа и газов CO–CO<sub>2</sub> [12]

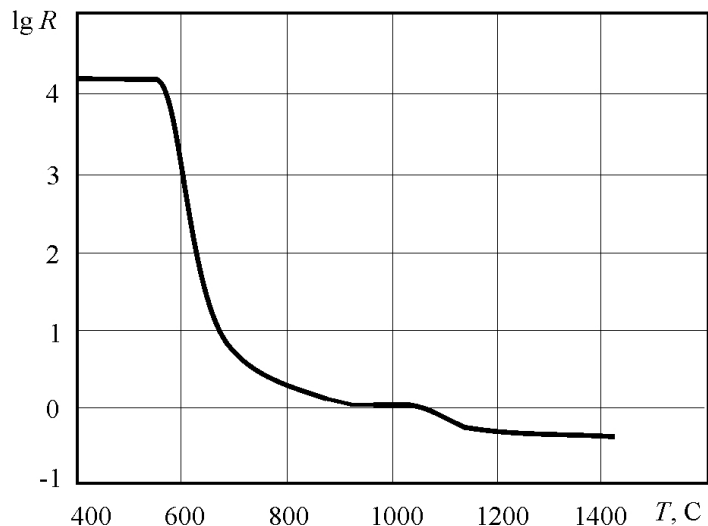


Рис. 14. Влияние температуры на электрическое сопротивление сидероплезита [155-156]

## 2.7 Заключение по главе 2

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.

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.

Эксперименты, проведенные на установке ДТА и во взвешивающей печи, приводят к выводу, что разложение карбонатов заканчивается при температуре порядка 750°C, при этом присутствие восстановителя в системе не влияет на процесс диссоциации. Продуктом реакции даже в среде инертного газа является не только магнезиовюстит, но магнезиоферрит. При этом в окислительных условиях доля магнезиоферрита выше.

Присутствие восстановителя оказывает влияние на результат обжига лишь при дальнейшем нагреве. Так, при выдержке 1 час при 900°C в образцах увеличивается доля магновюстита с повышенным содержанием вюстита  $(\text{MgO})_{0,593}(\text{FeO})_{0,407}$  по сравнению с образцами, выдержанными при 600°C 1 час. В свою очередь, увеличение доли магновюстита с повышенным содержанием вюстита  $(\text{MgO})_{0,593}(\text{FeO})_{0,407}$  в продуктах обжига приводит к появлению электропроводности.

Показано влияние размеров частиц на протекание процесса диссоциации. Размельченный продукт при нагреве начинает разлагаться при меньшей температуре. В кусковых образцах процесс развивается медленней, однако при большей температуре процесс идет с большей скоростью, чем в порошке, и более полно, а процесс окисления продуктов диссоциации кислородом воздуха идет с меньшей скоростью, чем разложение, и регистрируется на графиках скорости разложения как участок с отрицательной скоростью.

## ГЛАВА 3. ТВЕРДОФАЗНОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА В СИДЕРОПЛЕЗИТОВОЙ РУДЕ

### 3.1 Объекты и методы исследования

Экспериментальные исследования проводили в закрытой печи сопротивления с графитовым нагревателем (рис. 15).

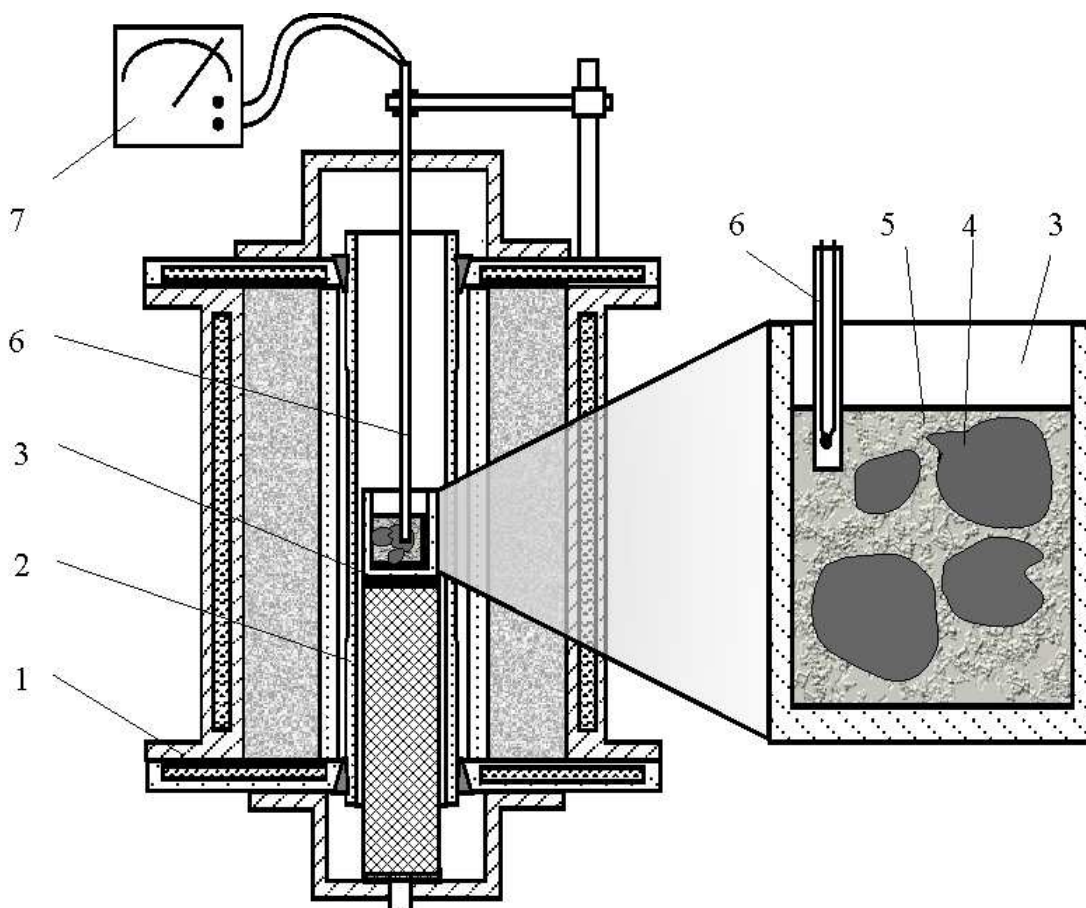


Рис. 15. Схема экспериментальной установки: 1 – корпус печи Таммана, 2 – графитовый нагреватель, 3 – графитовый тигель, 4 – образцы руды, 5 – восстановитель, 6 – термопара, 7 – мультиметр

Объектом исследования были куски руды Бакальских месторождений. Крупные образцы руды дробили до размеров кусочков 10–30 мм. После этого подготовленные образцы в смеси с восстановителем засыпали в графитовые тигли. В качестве восстановителя в экспериментах применяли два типа углеродсодержащих материалов – уголь Коркинского месторождения и графит – отходы производства графитовых нагревателей. Тигли помещали в рабочую зону печи, печь накрывали крышкой, нагревали до необходимой температу-

ры (600...1350°C) и выдерживали в течение определенного периода времени – от 30 до 420 минут. Температуру внутри реакционных тиглей контролировали вольфрам/вольфрам-рениевой термопарой ВР5/20. После выдержки печь отключали, образцы охлаждали вместе с печью до комнатной температуры. Охлажденную установку открывали, тигли извлекали, образцы разрезали пополам и шлифовали по плоскости разреза.

Учитывая неоднородный состав руды даже в пределах одного куска, эксперименты по твердофазному восстановлению проводили также с порошками руд. Исследования по восстановлению железа в порошке преследовали следующие цели: выбор оптимального температурного режима и получение металлизированного материала для последующего разделения металлической фазы и оксидного остатка.

Для исследования процессов твердофазной металлизации куски или порошкообразные образцы смесей концентрата или руды с восстановителем нагревали во взвешивающей муфельной печи до 1200°C со скоростью 10°C/мин и выдерживали в течение 1, 2 или 3-х часов при температуре 1200°C.

Для уточнения процессов, протекающих в интервале 800...1200°C, порошкообразные образцы смесей концентрата, руды и индивидуальных оксидов железа с восстановителем исследовали методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на установке STA 409 PC/PG Luxx.

После охлаждения образцов изготавливали шлифы. Анализ химического состава исходной руды, металлических и оксидных новообразований в рудных зернах восстановленных образцов провели с использованием электронного микроскопа JSM-6460LV, оборудованного волновым и энергодисперсионным анализаторами. Исходные фазы, а также фазы, полученные после выдержки при температуре 600°C, 900°C, 1200°C и 1300°C, подвергли рентгенофазовому анализу на дифрактометре ДРОН-4. Расшифровку дифрактограмм выполнили с помощью программ Match!2 и Xray.Search в автоматическом и ручном режимах. Распределение металлических и оксидных фаз в об-

разцах изучали с использованием оптического микроскопа с программным обеспечением для анализа полученных изображений AnaLysis. Для уточнения содержания железа металлического в продукте твердофазного восстановления (металлофлюсе) провели исследование по ГОСТ 18262.4-88 «Руды титаномагнетитовые, концентраты, агломераты и окатыши железованадиевые. Метод определения железа металлического» [157]. Железо общее определили спектрометрически на приборах «Optima 210 DV» и «RIGAKU SuperMini».

### 3.2 Термодинамический расчёт условий твердофазного восстановления железа

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

В качестве исходного состава при термодинамическом расчете принят состав руды Ново-Бакальского месторождения, который пересчитали на окисленный продукт, в котором карбонаты разложены при окислительном обжиге, а железо находится в самом окисленном состоянии – в виде гематита. В результате расчета получили расчётный состав бакальского концентрата железной руды (масс. %):

<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	<b>MgO</b>	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	S	P
<b>66,31</b>	10,84	3,23	3,11	<b>14,22</b>	2,04	0,22	0,003

Восстановитель – энергетический уголь с высоким содержанием летучих, золы и серы (уголь Коркинского месторождения). Такой углеродсодержащий материал по стоимости дешевле качественных углей с низким содержанием серы. Для полного восстановления железа и марганца из 100 кг окисленного материала необходимо в пересчете на уголь 65,514 кг угля Коркинского месторождения следующего состава (масс. %):

C	H	O	N	S	A	V	W
48,50	3,43	12,12	1,12	1,06	22,08	<b>41,6</b>	11,70

При расчете требуемого количества угля задались условием, что на восстановление расходуется только нелетучий углерод угля. В связи с этим допущением можно предположить, что углерода в системе окажется больше необходимого для восстановления, поэтому провели два дополнительных расчета, в которых уменьшили количество угля. Проведены расчеты с содержанием угля 32,71 кг (50 % от расчетного количества угля) и с содержанием угля 49,07 (75 % от расчетного количества угля).

Термодинамическое моделирование проводили с использованием программного комплекса «TERRA» [146, 158-161]. Состав оксидного раствора описывали в рамках модели ассоциированного раствора. В качестве составляющих раствора оксидной фазы принимали как индивидуальные оксиды  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ , так и ассоциаты  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ ,  $\text{FeAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{MgSiO}_3$ ,  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ ,  $\text{CaSiO}_3$ . Сера может присутствовать в виде сульфидов  $\text{CaS}$  и  $\text{MnS}$ , которые были включены в состав оксидной фазы. Для металлической фазы приняли следующие основные составляющие: P, C, SiC, Fe, FeS,  $\text{Fe}_3\text{C}$ , Mn.

Постоянный параметр системы: общее давление системы 0,1 МПа (1 атм.). Расчет до температуры 1600°C провели с шагом 50°C.

После ввода исходного состава и двух термодинамических параметров (давление и температуры) состояния равновесия программа из имеющихся в исходном состоянии химических элементов комбинирует все возможные простые и сложные вещества, о которых есть сведения в базе данных. Далее программа методом итерационных расчётов определяет вещества и их количество, сумма энтропии которых обеспечивает максимальное значение энтропии всей системы при заданных термодинамических параметрах.

Особенностью методики моделирования является то, что она не оперирует уравнениями химических реакций. Исходной информацией являются химические формулы и количество веществ. При моделировании исходный состав задаётся точно, а какой продукт получится и сколько – заранее предсказать нельзя.



Моделирование термодинамических характеристик компонентов металлургических растворов выполнено в приближении теории ассоциированных растворов. В основе теории лежит представления о том, что раствор состоит из группировок (ассоциатов, кластеров), состав которых тождественен реально соответствующим веществам (молекулам) в данной системе. Термодинамические характеристики ассоциатов тождественны термодинамическим свойствам реальных веществ при температуре раствора. Это условие выполняется при достаточно больших размерах ассоциатов, при которых свойства ассоциатов соответствуют свойствам реального вещества.

При нагреве смеси окисленного концентрата железной руды в смеси с восстановителем в системе формируются 3 фазы. Конденсированные фазы представляют собой два нерастворимых друг в друге раствора – металлический и оксидный (рис. 16). Кроме того, образуется газовая фаза.

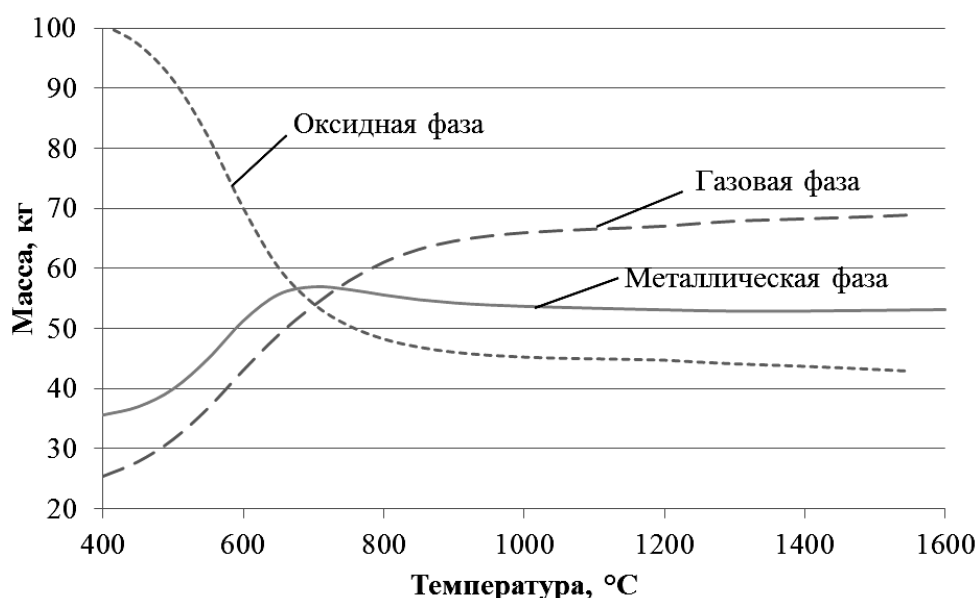


Рис. 16. Результаты термодинамического расчета системы в зависимости от температуры

При начальной температуре в системе в основном преобладает оксидная фаза (60 % от всей системы). При температуре 700°C количество оксидной фазы становится меньше других, в системе начинает преобладать газовая и металлическая фазы. При температуре 1000°C значительного изменения в составе системы не происходит, наблюдается плавное увеличение количества газовой фазы и уменьшения количества оксидной.

В системе в интервале температур 400...1600°C в оксидной фазе присутствуют соединения  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$  и ассоциаты  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ ,  $\text{FeAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{MgSiO}_3$ ,  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ ,  $\text{CaSiO}_3$ . При низкой температуре в системе преобладают оксиды железа ( $\text{FeO}$  и  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), а также соединение  $\text{FeAl}_2\text{O}_4$ . При температуре больше 600°C их содержание уменьшается, и при температуре более 1100°C железа в оксидной фазе нет. В связи со снижением доли соединений железа в оксидной системе и снижением доли оксидной фазы в целом при температуре больше 600°C увеличивается количество ассоциатов оксида магния и оксида кремния ( $\text{MgSiO}_3$  и  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ). При температуре более 1000°C повышается количество  $\text{CaS}$ , а при 1200°C снижается количество ассоциата  $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ . В системе практически отсутствуют чистый  $\text{CaO}$ .

Для наглядности изменений в системе в зависимости от температуры, данные составов, полученные для оксидной фазы, пересчитали на индивидуальные оксиды (рис. 17). Следует обратить внимание на влияние температуры на содержание  $\text{CaO}$  и  $\text{CaS}$  в системе. При температуре выше 1100°C количество  $\text{CaS}$  увеличивается и снижается содержание  $\text{CaO}$ . Содержание  $\text{MnO}$  в системе в интервале 500...800°C увеличивается в 2 раза, а при температуре более 1200°C содержание этого оксида в системе снижается.

Количество возможных соединений в металлической фазе значительно меньше, чем в оксидной фазе. С увеличением температуры в системе увеличивается количество железа, при температуре выше 600°C образуется карбид железа  $\text{Fe}_3\text{C}$ , в результате чего снижается доля железа металлического. Сера находится в металле в виде  $\text{FeS}$ , содержание которого в металлической фазе постепенно снижается. При температуре выше 1200°C в металле будут находиться марганец и фосфор. При температуре выше 1300°C содержания фосфора в металлической фазе максимально. При 1500°C в металле появляется кремний. При температуре 1600°C линии марганца и кремния имеют вид восходящих кривых.

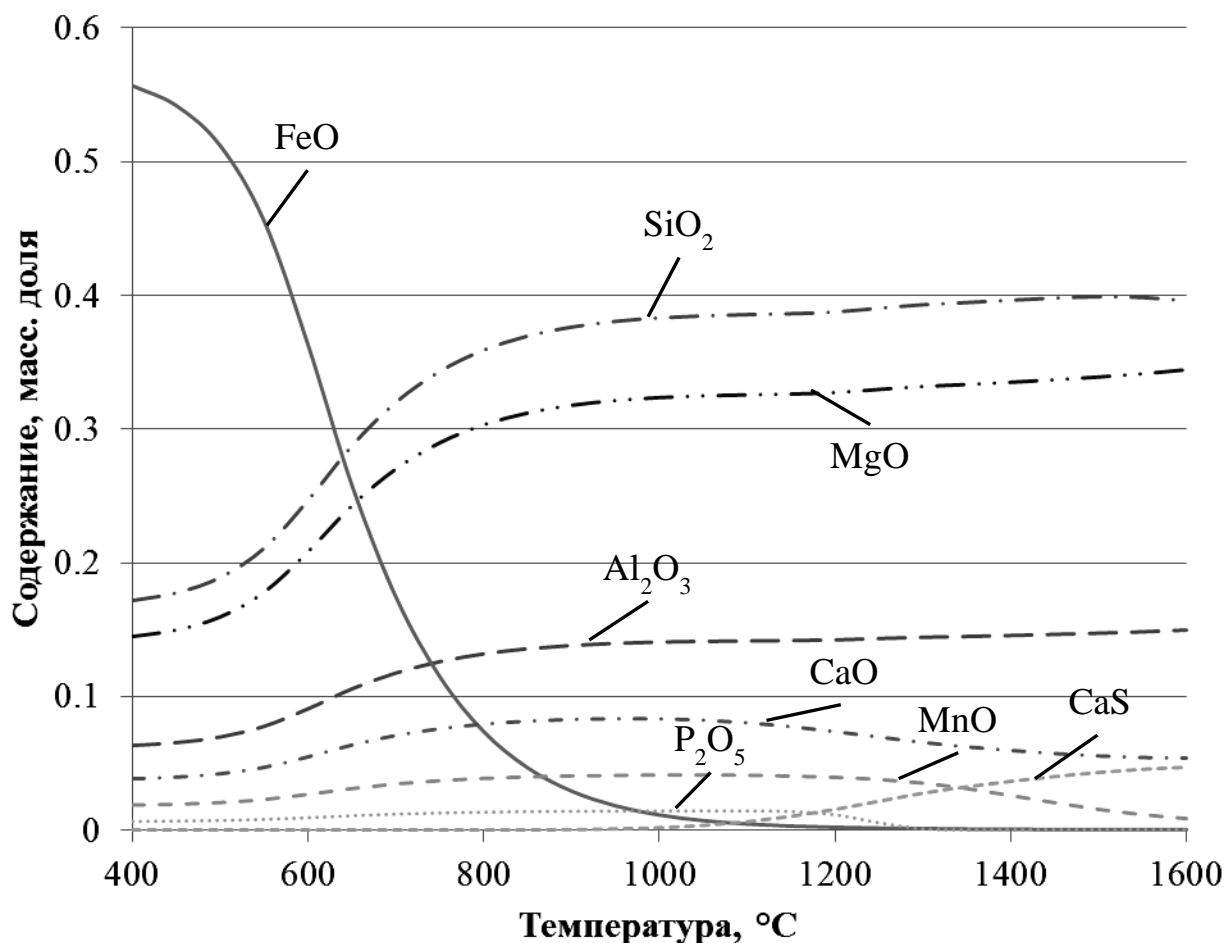


Рис. 17. Состав шлаковой фазы без учета образования ассоциатов

Состав газовой фазы системы значительно изменяется в зависимости от температуры. Содержание CO в составе газовой фазы в интервале температуры 400...1600°C увеличивается от 0 до 94 %. Содержание диоксида углерода максимально при температуре около 600°C, при температуре 1000°C и более диоксида углерода в газовой фазе нет.

Зависимость значений коэффициентов распределения элементов между металлической и шлаковой фазами от температуры представлена на рис. 18. Видно, что с повышением температуры коэффициент распределения железа, марганца, фосфора и кремния увеличиваются, а серы – уменьшается. При температуре 1100°C коэффициент распределения железа становится равным единице. При температуре 1200°C начинается переход в металлическую фазу фосфора и марганца, однако фосфор извлекается при меньшей температуре и

к 1300°C 100 % фосфора переходит в сплав, но лишь 20 % марганца при этой температуре находится в металлической фазе.

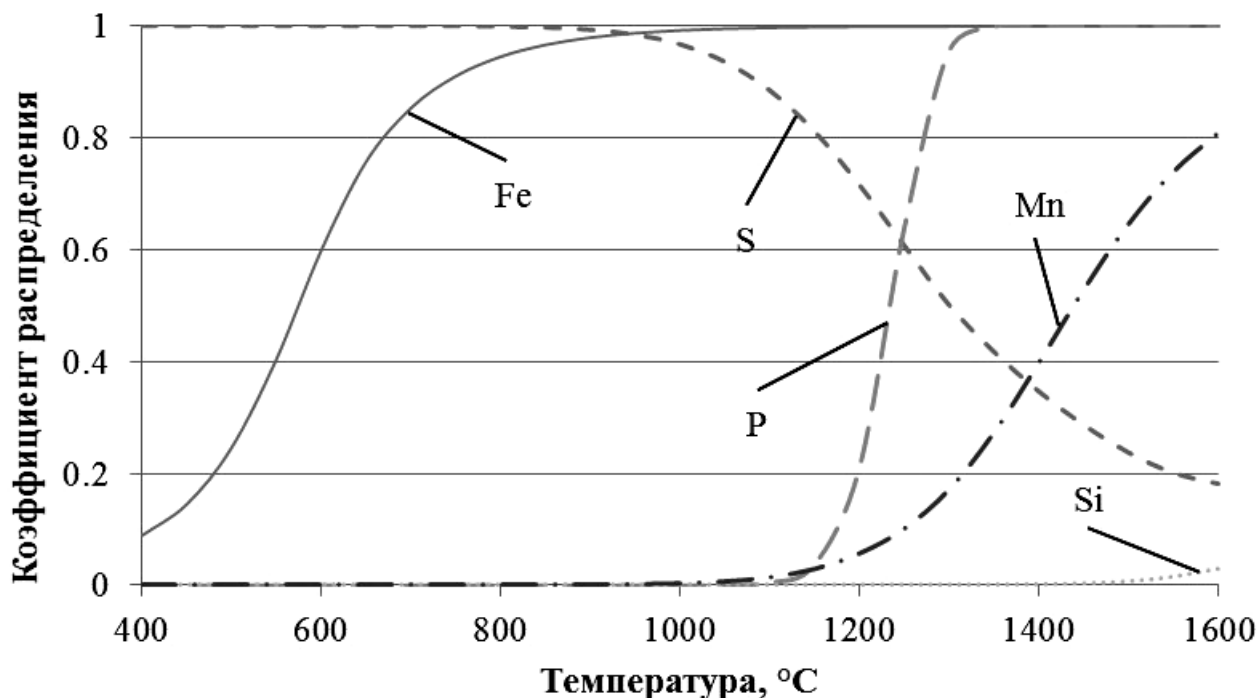


Рис. 18. Коэффициент распределения элементов между металлической и оксидной фазами

Даже при 1600°C марганец не полностью находится в металлической фазе (в оксидной фазе остается до 20 % марганца). Кремний появляется в металлической фазе только при температуре выше 1500°C.

Влияние количества восстановителя на коэффициенты распределения элементов между металлической и оксидной фазами показано на рис. 19-20. Извлечение железа является полным как при расчетном расходе угля, так и при расходе угля 75 % от расчетного. При значительном снижении расхода угля (50 % от расчетного количества угля) коэффициент распределения не выше 0,8. Извлечение марганца в металлическую фазу при таком расходе угля не происходит даже при температуре до 1600°C. Минимальный расход восстановителя (50 % от расчетного) благоприятно сказывается лишь на распределение фосфора, и при температуре до 1600°C фосфора в металлической фазе нет.

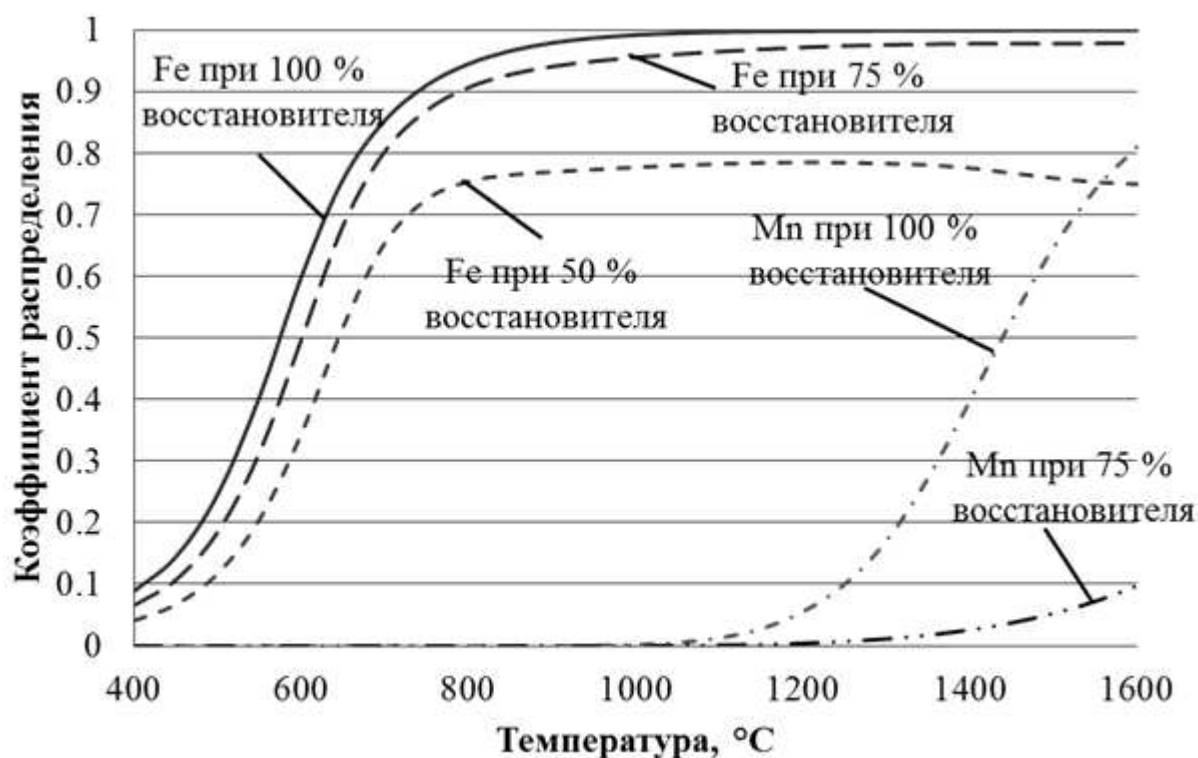


Рис. 19. Коэффициенты распределения Fe и Mn между металлической и оксидной фазами в зависимости от количества восстановителя

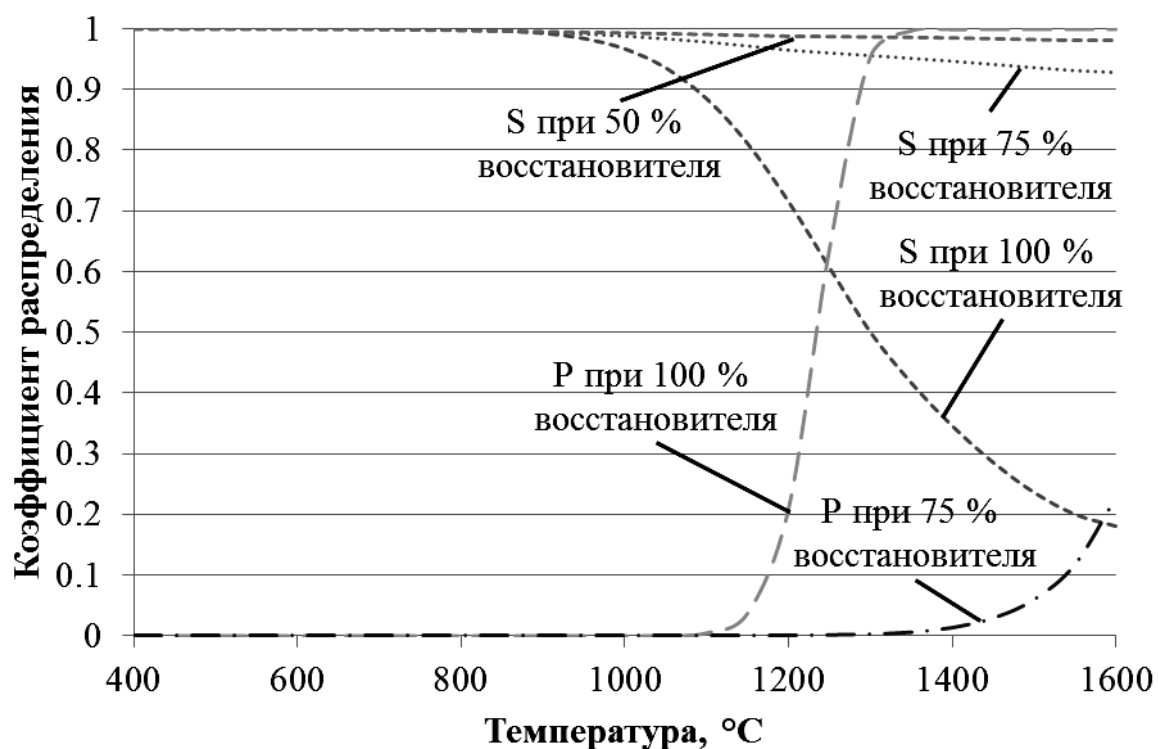


Рис. 20. Коэффициенты распределения S и P между металлической и оксидной фазами в зависимости от количества восстановителя

Термодинамический расчёт проводился с целью прогнозирования поведения концентрата руды в смеси с восстановителем в условиях твердофазного восстановления железа и марганца. На основе полученных в расчете данных можно сделать вывод, что полное восстановление железа достигается при температуре 1100°C. Для восстановления марганца необходима более высокая температура. Увеличение температуры приведет к увеличению содержания фосфора в металле вследствие его полного восстановления уже при 1300°C.

Для полного восстановления железа достаточно 75 % расхода угля от предварительно рассчитанного, так как по термодинамическому равновесию системы на восстановление расходуется углерод угля, находящийся не только в твердом виде. Однако извлечение марганца при таком расходе угля не произойдет, сера останется в металлической фазе. Фосфор в металлическую фазу при этом не перейдет.

Представляется интересным интервал температуры 1100...1200°C. Так, по результатам оценки термодинамических расчетов при этой температуре происходит восстановление железа, а жидкие фазы не образуются. Коэффициенты распределения элементов между металлической и оксидной фазами в этом интервале температур представлены в табл. 7.

Таблица 7. – Влияние температуры на коэффициент распределения элементов между металлической и оксидной фазами в интервале температур 1100...1200°C

T, °C	Коэффициент распределения				
	Fe	S	P	Si	Mn
1100	0,997	0,885	0,005	0,000	0,013
1150	0,998	0,811	0,037	0,000	0,028
1200	0,999	0,715	0,209	0,000	0,056

Железо практически полностью находится в металлической фазе, при 1150°C возрастают коэффициенты распределения фосфора и марганца и несколько снижается коэффициент распределения серы. Кремния в металле нет. Составы металлической фазы в этом интервале температур представлены в табл. 8.

Таблица 8. – Влияние температуры на состав металлической фазы в интервале температуры 1100...1200°С

T, °С	Содержание, масс. %					
	P	C	Si	Fe	Mn	S
1100	0,003	9,303	0,000	88,858	0,036	1,800
1150	0,019	9,056	0,000	89,193	0,077	1,655
1200	0,109	8,787	0,000	89,487	0,153	1,464

Полученная металлическая фаза – чугуны с высоким содержанием серы. Для уменьшения содержания серы необходимо увеличить основность оксидной фазы или поднять температуру в системе. Однако увеличение температуры приведет к увеличению содержания фосфора.

Составы оксидной фазы в выбранном интервале температур представлены в табл. 9.

Таблица 9. – Влияние температуры на состав оксидной фазы в интервале температуры 1100...1200°С

T, °С	Содержание, масс. %							
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	MgO	CaO	CaS	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
1100	38,529	14,152	0,464	4,133	32,608	8,080	0,629	1,406
1150	38,596	14,177	0,309	4,078	32,665	7,782	1,031	1,362
1200	38,727	14,225	0,215	3,975	32,776	7,402	1,557	1,122

Оксидная фаза формируется из оксидов пустой породы концентрата и золы угля. При пересчете этой многокомпонентной системы на четырехкомпонентную систему CaO – SiO<sub>2</sub> – MgO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> состав шлага при температуре 1150°С: 50 % SiO<sub>2</sub>, 35 % MgO, 9 % CaO и 15 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Температура плавления такого шлага находится в интервале 1500...1600°С [158]. Такая высокая температура плавления оксидной фазы с учётом температуры плавления чистого железа может обеспечить твердофазное восстановление при температуре вплоть до 1500°С. Однако при контакте углерода с железом на поверхности раздела руды с восстановителем возможно образование чугуна и появление жидкого металла уже при температуре порядка 1250°С.

### 3.3. Дериватографический анализ карботермического восстановления железа

В ходе нагрева образцов, состоящих из смеси порошков руды и восстановителя, при исследовании методом ДСК было установлено, что восстановление начинается при температуре 1015°C, причем при 1170°C наблюдается второй пик восстановительного процесса (см. рис. 5).

В отличие от исходной руды аналогичный эксперимент по нагреву предварительно обожженного сидеритового концентрата в смеси с восстановителем выявляет три характерных температуры: при 880°C начинается выделение CO<sub>2</sub>, при 1044°C появляется CO, а при 1081°C интенсивность его выделения резко возрастает (рис. 21).

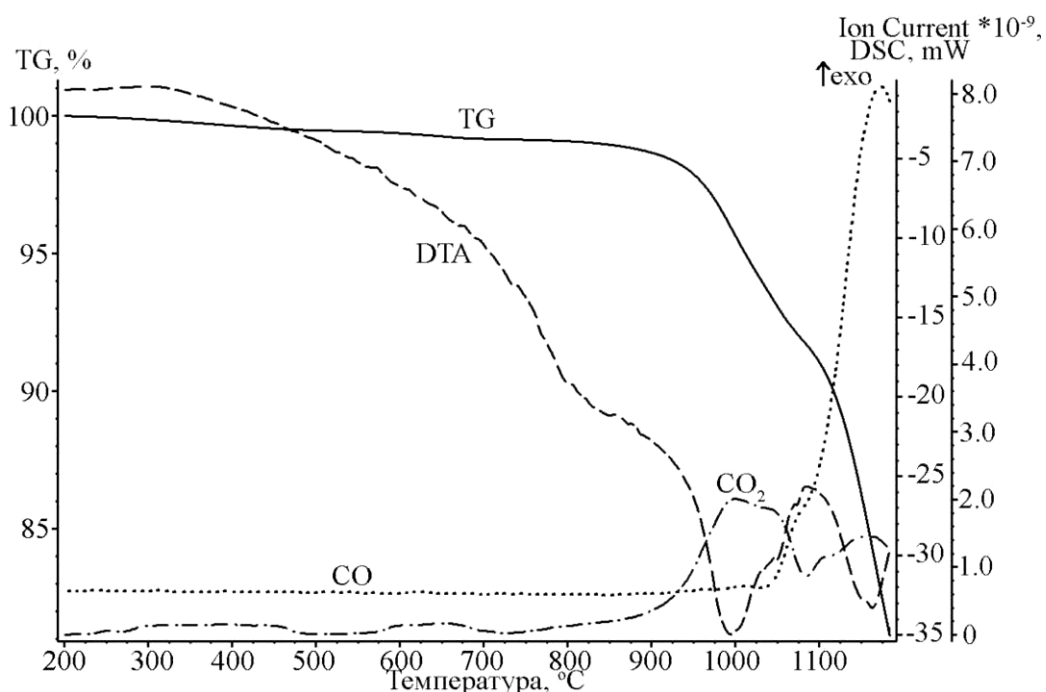


Рис. 21. Результаты ДТА при нагреве порошка концентрата до 1200°C в смеси с восстановителем

Чтобы исключить сомнения о возможной связи этих значений температуры с процессами, протекающими непосредственно в восстановителе, выполнен «холостой» опыт по нагреву только восстановителя в аналогичных условиях. Данные о поведении в этих условиях восстановителя (графита) приведены на рис. 22.



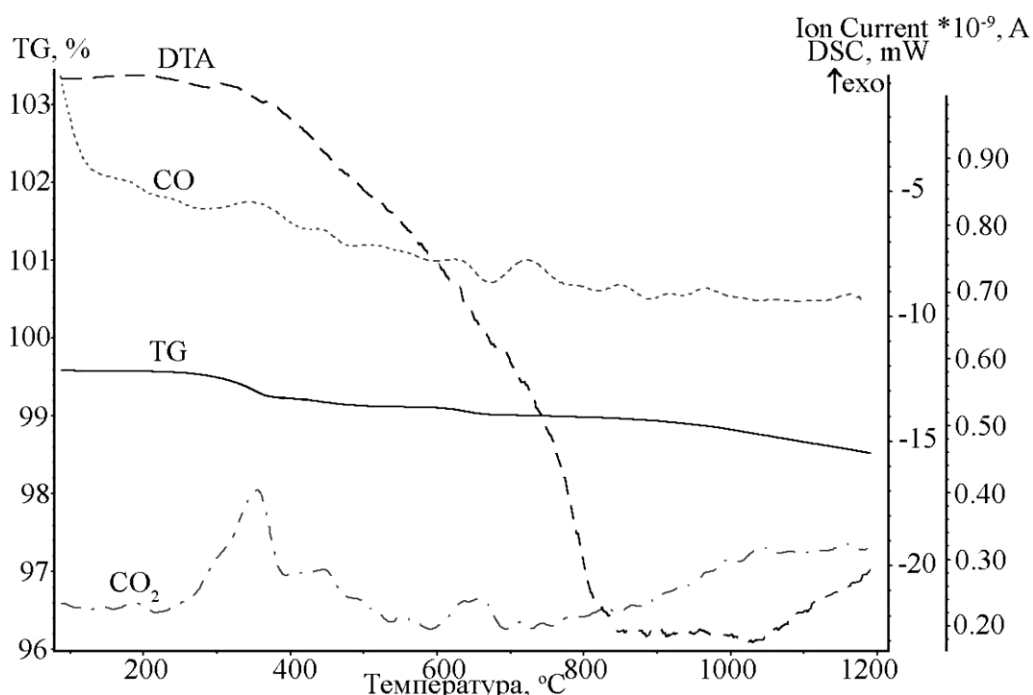


Рис. 22. ДТА при нагреве восстановителя (графита) до 1200°C в среде аргона

Сравнение термограмм на рис. 5, 21 и 22, приводит к выводу, что эти характерные точки не связаны с процессами в восстановителе. Следовательно, характерные температуры и их разные значения для сырой руды и обожжённого концентрата следует связывать с разным вещественным составом этих материалов.

Для более детального анализа полученных кривых в аналогичных условиях проведены эксперименты с чистыми оксидами железа. Кривые нагрева смеси индивидуальных оксидов железа с восстановителем (графитом) приведены на рис. 23.

Сравнение термограмм, представленных на рис. 5, 21 и 23, приводит к заключению, что в характере кривых металлизации руды, сидеритового концентрата и индивидуальных оксидов прослеживается общие тенденции. Прежде всего, во всех случаях необходимо отметить ожидаемое, но очень резкое увеличение количества выделяющегося CO. Во всех случаях фиксируется также образование не только CO, но и CO<sub>2</sub>, выделение которого начинается раньше появления CO и нарастает постепенно. Это проявляется во всех случаях, но особенно явно при металлизации сидеритового концентрата и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (рисунки 21 и 23в).

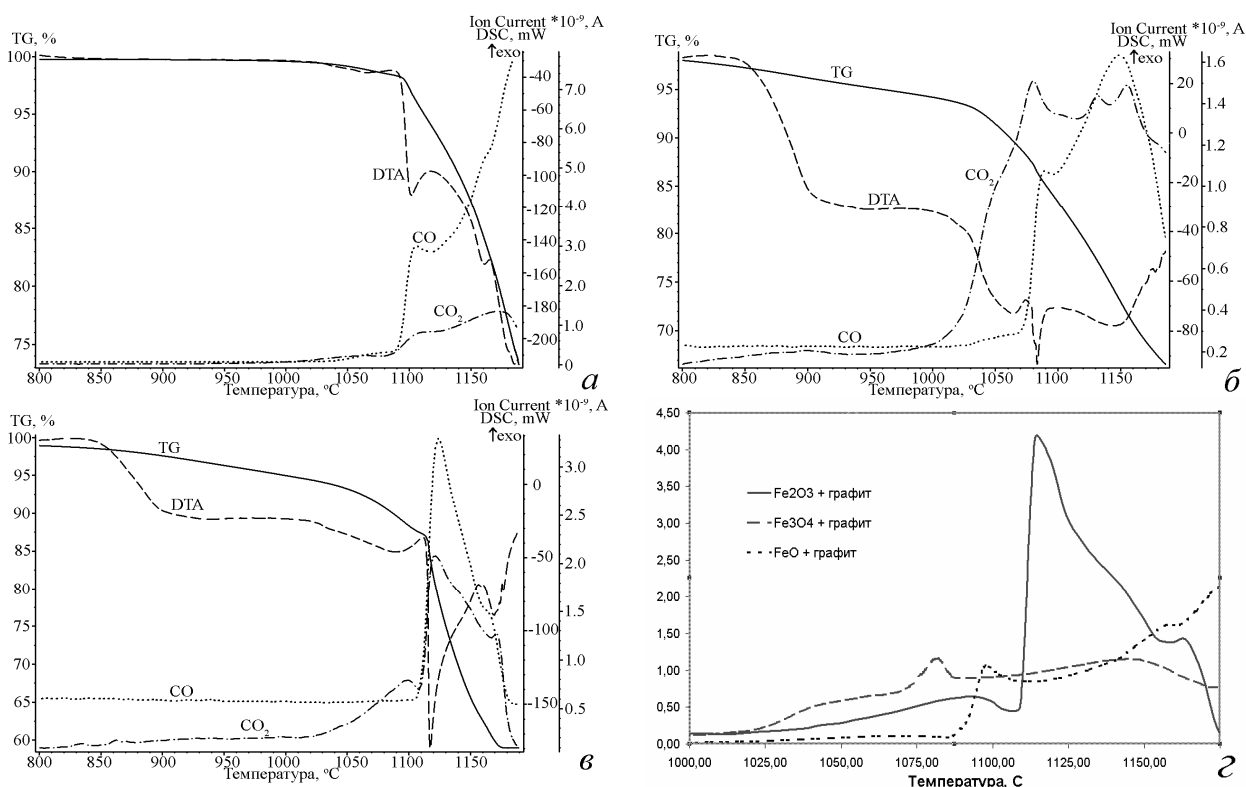


Рис. 23. Термограммы нагрева смеси порошков FeO (а), Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (б), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (в) с восстановителем и скорость изменения массы при нагреве этих смесей (г)

Следует также обратить внимание, что при очевидном сходстве термограмм сидеритового концентрата и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а также руды и FeO, восстановительные процессы в рудных материалах начинаются и достигают максимальной скорости при несколько более низкой температуре по сравнению с индивидуальными оксидами.

На основе термограмм, полученных для индивидуальных оксидов, можно определить потерю массы кислорода в этих соединениях при восстановительном обжиге. (табл. 10).

Таблица 10. – Теоретическое и фактическое содержание кислорода в индивидуальных оксидах железа

Оксид железа	Потеря массы во время эксперимента, масс. %	Теоретическое содержание кислорода в оксиде, масс. %
FeO	27	23
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	33	28
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	40	30

Потеря массы говорит о количестве кислорода в исследуемых образцах, однако помимо потери кислорода образцы теряют массу вследствие расходу-

вания углерода на восстановление. Соответственно, чем выше степень окисления железа в образце, тем больше потеря массы и тем больше расход углерода. Помимо этого, восстановление прошло полностью только в образце гематита, на термограмме которого линия изменения массы явно переходит в горизонтальную линию.

### 3.4. Результаты экспериментов по восстановлению железа

Для оценки поведения рудных материалов в условиях, приближенных к условиям в промышленных агрегатах, выполнены эксперименты по нагреву кусков бакальского сидерита с восстановителем в печи Таммана до 1200°C и выдержке при этой температуре 1 час, до температуры 1300°C и выдержке 3 часа, а также эксперименты по нагреву порошка руды в смеси с восстановителем до 1200°C и выдержке 1 час. Полученные продукты реакции подвергли размолу и рентгеноструктурному фазовому анализу. Результат расшифровки рентгенограммы образца после нагрева и выдержки в присутствии восстановителя 1 час при 1200°C представлен в табл. 11.

Таблица 11. – Сопоставление рентгенометрических данных образца кусковой руды, выдержанной 1ч в присутствии восстановителя при температуре 1200°C и  $\text{Fe}_3\text{O}_4+\text{FeO}+(\text{MgO})_{0,432}(\text{FeO})_{0,568}$

№	Образец		$\text{Fe}_3\text{O}_4$ [162]		$(\text{MgO})_{0,432}(\text{FeO})_{0,568}$ [163]		$\text{FeO}$ [164]	
	<i>d</i>	инт.	<i>d</i>	инт.	<i>d</i>	инт.	<i>d</i>	инт.
1	2,9611	273	2,9699	301	–	–	–	–
2	2,5314	708	2,5327	999	2,4711	456	–	–
3	2,1433	250	–	–	2,14	999	2,14	100
4	2,1052	258	2,1	207	–	–	–	–
5	1,6171	313	1,6166	296	–	–	–	–
6	1,4826	472	1,4849	374	1,5132	462	1,514	80
7	1,2818	193	1,281	73	1,2905	122	1,293	50
8	1,2367	163	–	–	1,2355	113	1,2375	40
9	1,0915	280	1,0936	104	–	–	–	–
10	1,0747	195	–	–	–	–	1,0727	40

В отличие от образцов, нагретых до 600°C и 900°C (табл. 5,6), в образцах после нагрева до температуры 1200°C железо-магниева шпинель не обнаружена. Комплексный оксид магния и железа отмечен в виде магновюстита, со-

став которого соответствует формуле  $(\text{MgO})_{0,432}(\text{FeO})_{0,568}$ , кроме того, появился свободный оксид FeO.

После 3-х часовой выдержки при температуре 1300°C в кусках бывшего сидероплезита рентгенофазовый анализ выявляет металлическое железо и силикат состава  $(\text{Mg}_{1,145}\text{Fe}_{0,855})\text{SiO}_4$ , а также незначительное количество FeO (табл. 12).

Таблица 12. – Сопоставление рентгенометрических данных образца кусковой руды, выдержанной 3 ч в присутствии восстановителя при температуре 1300°C, и  $\text{Fe}+\text{FeO}+(\text{Mg}_{1,145}\text{Fe}_{0,855})\text{SiO}_4$

№	Образец		Fe [165]		FeO [166]		$(\text{Mg}_{1,145}\text{Fe}_{0,855})\text{SiO}_4$ [167]	
	<i>d</i>	инт.	<i>d</i>	инт.	<i>d</i>	инт.	<i>d</i>	инт.
1	2,53	99	–	–	–	–	2,53	694
2	2,47	110	–	–	2,48	668	2,47	999
3	2,15	168	–	–	2,15	999	–	–
4	2,02	778	2,02	100	–	–	2,04	35
5	1,76	118	–	–	–	–	1,76	608
6	1,52	81	–	–	1,52	458	1,52	44
7	1,50	61	–	–	–	–	1,50	204
8	1,49	80	–	–	–	–	1,49	262
9	1,43	111	1,43	20	–	–	1,44	42
10	1,30	62	–	–	1,29	164	1,30	11
11	1,16	314	1,17	30	–	–	1,17	7

Результатом восстановления кусковой руды является образование металлической губки из чистого железа, включающей в себя вкрапления остатков оксидной фазы из раствора оксидов магния, марганца и железа. Результаты микрорентгеноспектрального анализа (рис. 24) образцов кусковой руды, выдержанной в присутствии восстановителя при температуре 1300°C 3 часа, подтверждают результаты рентгенофазового анализа. На фотографиях видна металлическая губка и остаточные оксиды. В составе пустой породы присутствует небольшое количество невосстановленного оксида железа (табл. 13).

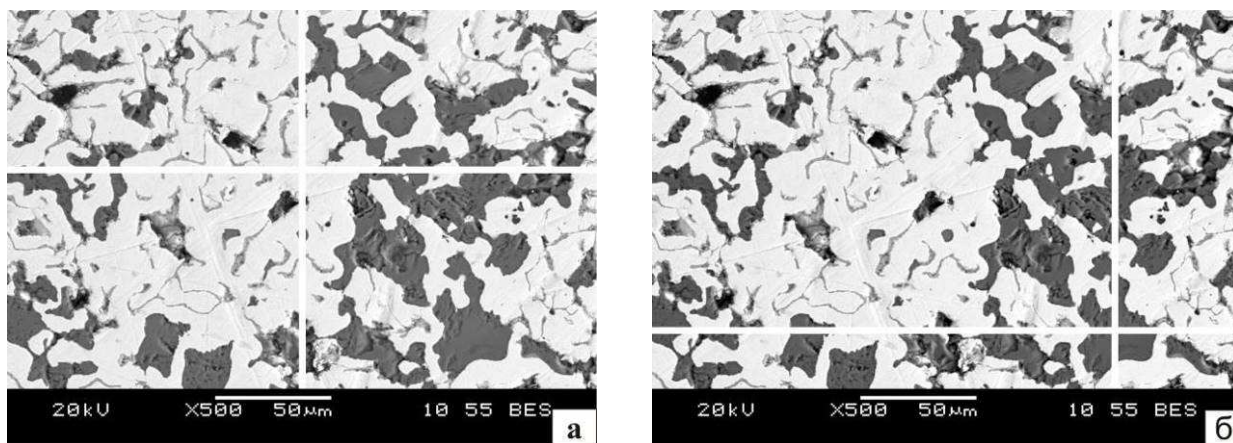


Рис. 24. Структура и состав фаз (точки анализа в перекрестии линий) образца кусковой руды, выдержанной в присутствии графита при температуре 1300°C 3 часа; x500

Таблица 13. – Состав фаз образца кусковой руды, выдержанной в присутствии восстановителя при температуре 1300°C 3 часа в точках анализа на рис. 24

Спектр	O		Mg		Mn		Fe	
	масс. %	ат. %	масс. %	ат. %	масс. %	ат. %	масс. %	ат. %
а	–	–	–	–	–	–	100	100
б	22.6	37.7	40.6	44.6	23.8	11.5	13	6.2

Последовательность образования металлической фазы в куске сидеритовой руды при обжиге в смеси с восстановителем хорошо прослеживается при протекании процесса в относительно большом куске руды (рис. 25). Процесс восстановления начинается у поверхности и распространяется от поверхности по объёму куска без образования на поверхности сплошной металлической оболочки. Выделение металлической фазы в объёме куска начинается в оксидных прослойках и постепенно охватывает весь объём куска, при этом каналами распространения восстановительного процесса в объём куска явно служат остатки оксидной (силикатной) фазы (тёмные прослойки), а не поры. Более того, по мере развития процесса восстановления поры уменьшаются в размерах и исчезают («залечиваются»).

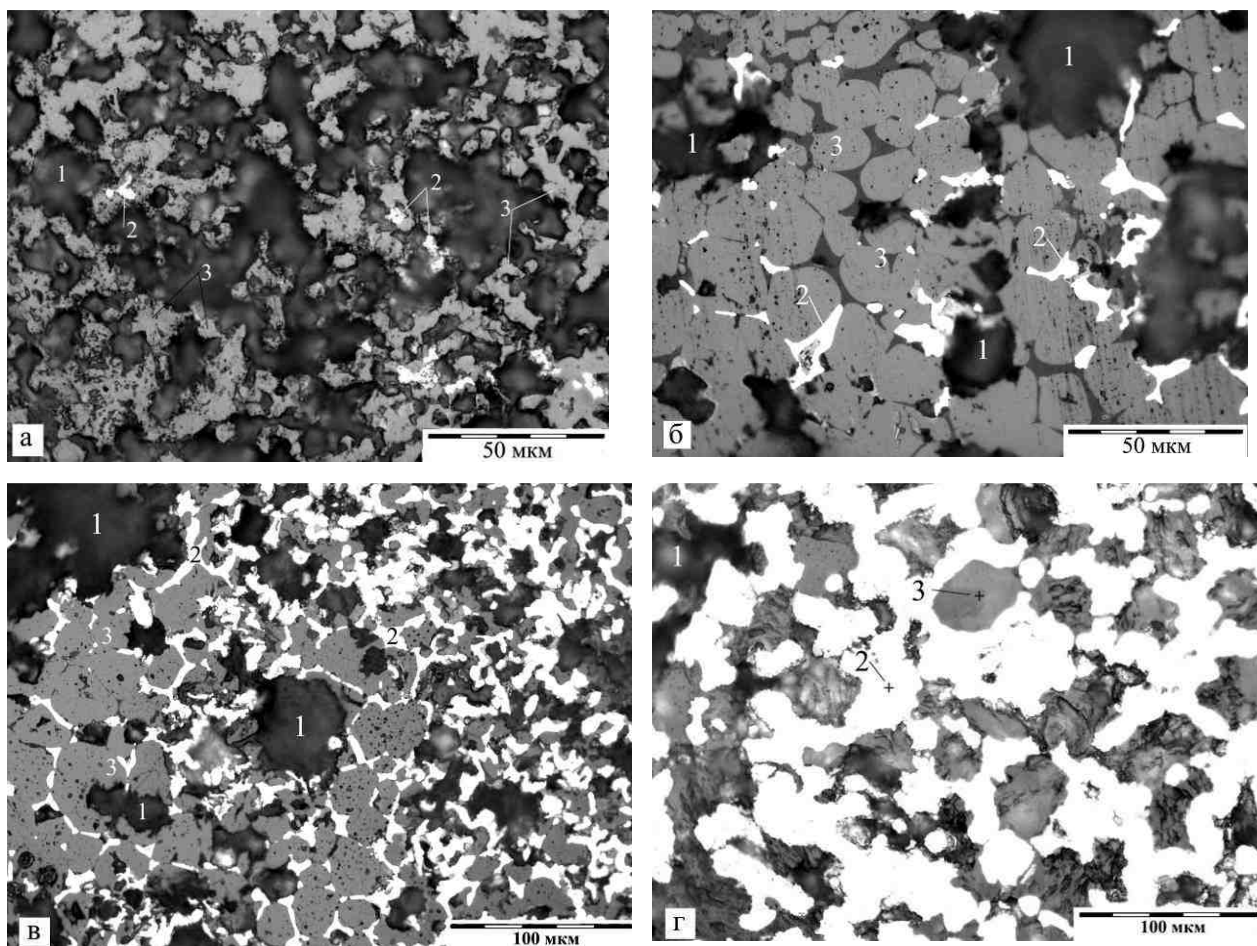


Рис. 25. Последовательность (а – г) выделения металлической фазы в куске сидеритовой руды: 1 – поры; 2 – металл; 3 – оксидная фаза; а – выделения металлической фазы в центре куска, б, в – выделения металлической фазы по прослойкам оксидной фазы, г – выделения металлической фазы у поверхности образца

В образцах из смеси порошков руды и восстановителя степень восстановления железа при температуре  $1200^{\circ}\text{C}$  достигает 95 %, шпинельные фазы отсутствуют, магний обнаруживается в виде магноюстита состава, отвечающего формуле  $(\text{MgO})_{0,91}(\text{FeO})_{0,09}$ , появляются карбиды  $\text{Fe}_3\text{C}$ ,  $\text{Fe}_{2,7}\text{Mn}_{0,3}\text{C}_3$  (табл. 14). Преобладающим из них является карбид  $\text{Fe}_3\text{C}$ .

Таблица 14. – Сопоставление рентгенометрических данных образца порошка руды, выдержанного в присутствии восстановителя при температуре  $1200^{\circ}\text{C}$  1 час и  $\text{Fe} + \text{Fe}_3\text{C} + \text{Fe}_{2,7}\text{Mn}_{0,3}\text{C}_3 + (\text{MgO})_{0,91}(\text{FeO})_{0,09}$

№	Образец		Fe [165]		Fe <sub>3</sub> C [168]		Fe <sub>2,7</sub> Mn <sub>0,3</sub> C <sub>3</sub> [169]		(MgO) <sub>0,91</sub> (FeO) <sub>0,09</sub> [149]	
	d	инт.	d	инт.	d	инт.	d	инт.	d	инт.
1	2,52	14,3	–	–	–	–	2,52	32	–	–
2	2,43	22,9	–	–	–	–	–	–	2,43	166
3	2,38	21,4	–	–	2,38	43	2,38	306	–	–
4	2,11	142	–	–	2,10	57	–	–	2,11	999
5	2,07	33	–	–	2,06	67	2,05	578	–	–

Продолжение таблицы 14										
6	2,02	210	2,02	100	2,01	100	2,01	999	–	–
7	1,97	20,4	–	–	1,97	53	1,96	497	–	–
8	1,87	13,7	–	–	1,87	32	1,86	335	–	–
9	1,85	18	–	–	1,85	43	–	–	–	–
10	1,76	12,1	–	–	1,76	19	1,75	180	–	–
11	1,58	15,8	–	–	1,58	19	–	–	–	–
12	1,49	72,7	–	–	–	–	1,50	70	1,49	448
13	1,43	31,4	1,43	20	–	–	–	–	–	–
14	1,32	10,4	–	–	1,32	17	1,32	148	–	–
15	1,27	13,5	–	–	–	–	1,25	128	1,27	61
16	1,21	40,9	–	–	1,21	16	1,21	128	1,21	110
17	1,17	58,4	1,17	30	–	–	–	–	–	–
18	1,16	14,8	–	–	1,16	20	1,15	99	–	–
19	1,12	16	–	–	1,12	12	1,12	77	–	–
20	1,10	14,4	–	–	1,10	11	1,10	107	–	–

При микрорентгеноспектральном анализе определён химический состав микрообластей по площадям частиц порошка (рис.26), результаты которого представлены в табл. 15.

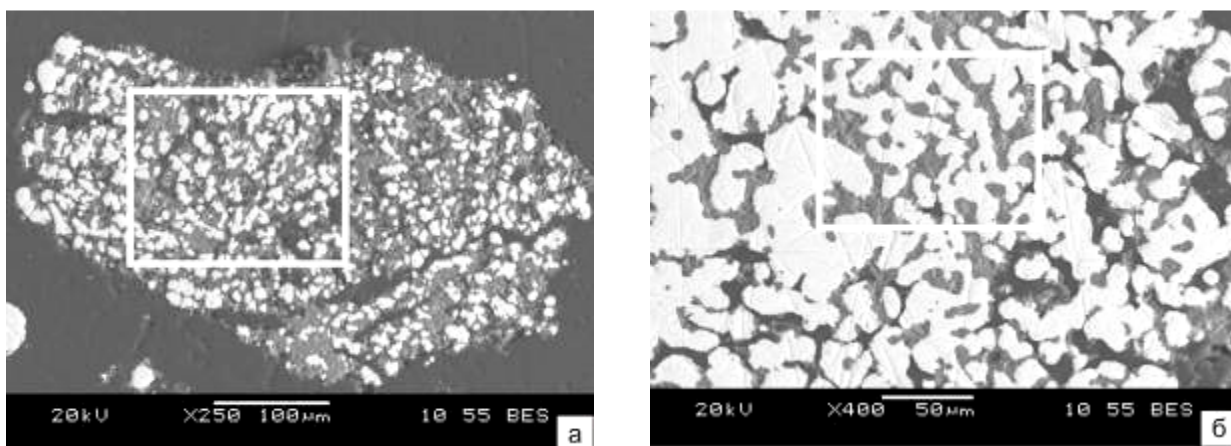


Рис. 26. Вид частиц (а – х250, б – х400) и состав фаз в образцах порошка руды, выдержанном в присутствии восстановителя при температуре 1200°С 1 час

Таблица 15. – Состав фаз в образце порошка руды, выдержанном в присутствии восстановителя при температуре 1200°С 1 час

Позиция	O		Mg		Si		Mn		Fe	
	масс. %	ат. %	масс. %	ат. %	масс. %	ат. %	масс. %	ат. %	масс. %	ат. %
Позиция а	15.2	28.8	34.3	42.8	1.7	1.9	2.9	1.6	45.9	24.9
Позиция б	10.7	24.5	18.3	27.6	2.0	2.6	2.4	1.6	66.6	43.7

На рис. 27. приведена фотография частицы чугуна, образовавшейся в процессе выдержки смеси порошков руды и восстановителя при температуре



1200°C в течение 1 часа. Подобных частиц в порошке обычно было немного, образовались они на поверхности контакта порошка со стенками тигля, где, по-видимому, был контакт металла с графитом тигля и более высокая температура, в результате чего и произошло науглероживание металла.

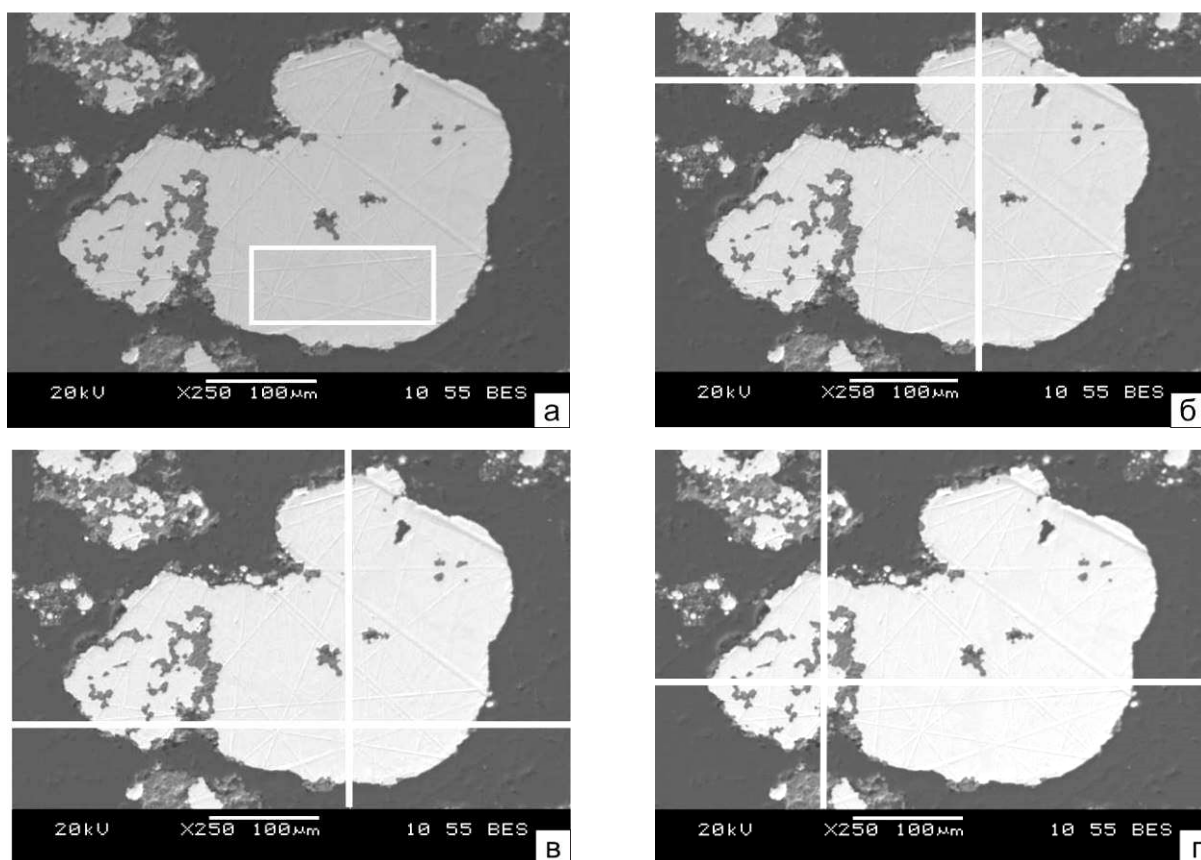


Рис. 27. Вид частицы чугуна (x250) и состав фаз в образцах порошка руды, выдержанном в присутствии восстановителя при температуре 1200°C 1 час

В составе металлической фазы, выделившейся в порошке руды, выдержанном в присутствии восстановителя при температуре 1200°C 1 час, преобладает железо, есть углерод (что подтверждается и рентгеноструктурным анализом), а также в небольшом количестве присутствует марганец (табл. 16).

Таблица 16. – Состав фаз образца порошка руды, выдержанного в присутствии восстановителя при температуре 1200°C 1 час

Позиция	C		Mn		Fe	
	масс. %	ат. %	масс. %	ат. %	масс. %	ат. %
Позиция а	6.2	23.9	1.7	1.4	92.1	74.8
Позиция б	6.3	22.7	1.7	1.1	92.0	75.7
Позиция в	6.0	23.0	1.3	1.4	92.7	75.9
Позиция г	6.0	23.9	1.7	1.4	92.3	74.8



### Заключение по главе 3

Проведен термодинамический расчет и анализ условий твердофазного восстановления железа при восстановительном обжиге концентрата сидероплезитовой руды Бакальских месторождений. На основе полученных в расчете данных можно сделать вывод, что для полного восстановления железа необходима температура не более 1100°C.

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 при контакте восстановленного железа с восстановителем возможно науглероживание и образование частиц чугуна уже при температуре выше 1250°C.

Восстановительные процессы в рудных материалах начинаются и достигают максимальной скорости при несколько более низкой температуре по сравнению с индивидуальными оксидами. При восстановительном обжиге исходной руды продуктом диссоциации является магнезиовюстит, в котором в дальнейшем протекает процесс твердофазного восстановления железа.

При восстановлении железа в образцах руды процесс восстановления распространяется по объёму всего куска с выделением безуглеродистой металлической фазы в объёме и без образования на поверхности сплошной металлической оболочки. Каналами распространения восстановительного процесса являются не поры, а прослойки нерудной оксидной фазы и остаточные оксиды невосстановленных металлов магния, марганца и железа.

При восстановлении железа в порошках при нагреве в печи Таммана процесс восстановления распространяется по объёму частиц, при этом на поверхности возможно образование частиц чугуна.

## ГЛАВА 4. РАЗДЕЛЕНИЕ ПРОДУКТОВ МЕТАЛЛИЗАЦИИ

### 4.1. Получение металлизированного материала

Для получения металлизированного материала из сидероплезитовой руды в количестве, достаточном для изучения возможности разделения железа и невосстановленных оксидов, провели серию восстановительных операций в печи Таммана. Для увеличения объёма восстанавливаемого материала изготовили специальные цельные графитовые нагреватели с широкой (примерно 10 см) зоной нагрева. Изготовили также графитовые тигли максимально возможных диаметра и высоты.

Для более лёгкого дробления куски исходной руды размером более 50 мм предварительно обжигали в муфельной печи при температуре 600°C 2 часа. В результате обжига и процесса диссоциации прочность образцов снизилась, и на дисковой мельнице их измельчили до фракции менее 0,5 мм. В качестве дешевого восстановителя, пригодного для металлизации, использовали энергетический каменный уголь Коркинского месторождения, измельченный до фракции 10...15 мм. Такое распределение шихтовых материалов по крупности обеспечило в дальнейшем простое разделение продуктов металлизации.

Шихтовые материалы помещали в тигель слоями и уплотняли. Восстановительная выдержка при температуре 1200°C составляла 1 час. Однако верхний слой материалов в тигле после такой выдержки был рыжего цвета, что свидетельствовало о неполном восстановлении железа. Поэтому в последующих экспериментах температуру в печи увеличили до 1250°C, но время выдержки при этом не изменили.

Спеченный металлизированный материал отделяли от золы угля ручным способом, что можно было легко осуществить благодаря послойному размещению и различию размеров исходных шихтовых материалов. После этого металлизированный продукт измельчали на дисковой мельнице до фракции менее 0,5 мм. Таким образом было получено около 5 кг металлизированного про-

дукта. Полученный порошок усреднили, отобрали пробу и изготовили шлиф, который исследовали на опическом микроскопе (рис. 28).

Восстановленный продукт содержит металл, связанный с невосстановленными оксидами. На поверхности частиц образовалась сплошная корка восстановленного железа.

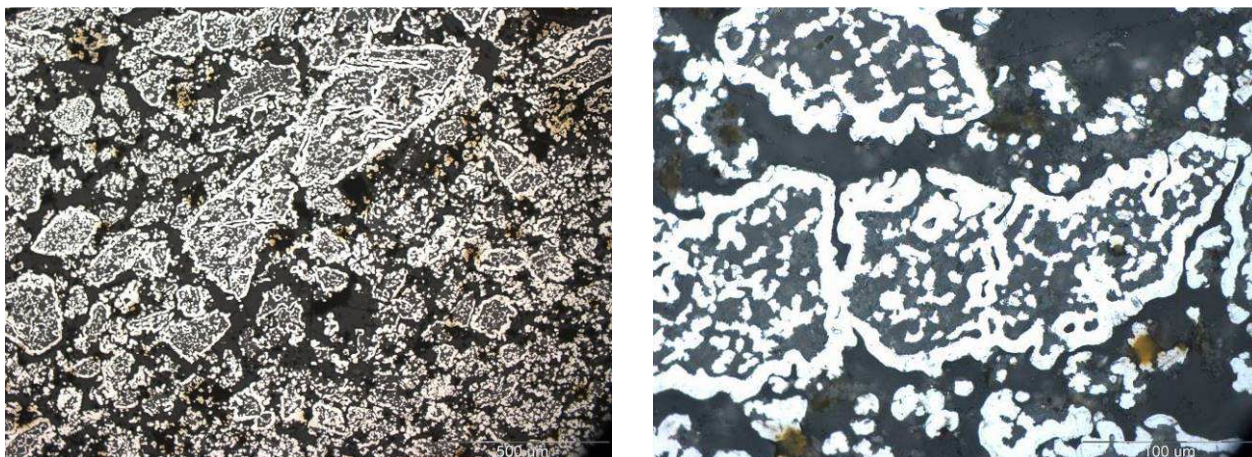


Рис. 28. Вид усредненного металлизированного продукта

Для уточнения содержания железа металлического в металлизированном продукте провели исследование по ГОСТ 18262.4-88 «Руды титаномагнетитовые, концентраты, агломераты и окатыши железованадиевые. Метод определения железа металлического» [157]. Металлизированный материал дополнительно исследован на спектрометрах Optima 210 DV и RIGAKU SuperMini. Результаты исследований представлены в табл. 17. Первая проба была дополнительно подвергнута дополнительному ручному обогащению с помощью постоянного магнита.

Таблица 17. – Результаты анализов измерения железа в металлизированных образцах

№ п/п	Содержание Fe <sub>мет</sub> , %	Содержание Fe <sub>общ</sub> , %	
	По ГОСТ 18262.4-88	Спектрометрически на приборе «Optima 210 DV»	Спектрометрически на приборе «RIGAKU SuperMini»
1	58,30;58,55	73,47	78,0
2	57,80;58,58	64,83	–

В дальнейшем металлизированный материал использовали для изучения возможности разделения восстановленного железа от невосстановленных оксидов.

## 4.2 Механическое разделение восстановленного железа и оксидов невосстановленных металлов<sup>1</sup>

### 4.2.1 Подготовка и исследование проб металлизированного материала

Для оценки свойств продуктов металлизации использована схема разделки пробы (рис. 29), включающая перемешивание, усреднение и квартование; классификацию отквартованной части (около 1 кг) исходного материала по крупности с седиментационным окончанием по классу  $-0,020$  мм и определением содержания железа общего в классах крупности.

Гранулометрический состав исходного материала определен мокрым ситовым анализом 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 (табл. 18).

Таблица 18. – Гранулометрический состав исходного материала пробы с распределением железа общего по классам крупности

Классы крупности, мм	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
-0,25+0,1	45,8	66,5	47,1
-0,1+0,074	7,6	67,3	7,9
-0,074+0,044	13,5	68,0	14,2
-0,044+0,020	11,1	69,1	11,8
-0,020+0	3,6	25,0	1,4
<b>Исх. проба</b>	<b>100,0</b>	<b>64,7</b>	<b>100,0</b>

<sup>1</sup> Выполнено в сотрудничестве с научно-внедренческим предприятием «Центр экспертных систем технологического аудита недропользования» (НВП Центр-ЭСТАгео)



Рис. 29. Схема разделки пробы

Как следует из результатов гранулометрической характеристики, материал в основном представлен крупностью  $-0,25+0,1$  мм, выход самого тонкого класса  $-0,020+0$  мм – минимальный и составляет 3,6 %. 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 %.

Далее классы крупности  $-0,5+0,25$ ;  $-0,25+0,1$ ;  $-0,1+0,074$ ;  $-0,074+0,044$  и  $-0,044+0,020$  мм подвергали гравитационному фракционированию с целью выделения тяжелой железосодержащей фракции (табл. 19).

Таблица 19. – Данные по выходу продуктов гравитационного фракционирования классов крупности

Классы крупности, мм; фракции плотности, г/см <sup>3</sup>	Выход, масс. %	
	от класса	от исходной пробы
<b>Класс <math>-0,5+0,25</math> мм, в т.ч.:</b>	<b>100,00</b>	<b>18,40</b>
- легкая фракция	0,42	0,08
- промежуточная фракция	99,50	18,31
- тяжелая фракция	0,08	0,01
<b>Класс <math>-0,25+0,1</math> мм, в т.ч.:</b>	<b>100,00</b>	<b>45,77</b>
- легкая фракция	0,48	0,22
- промежуточная фракция	99,23	45,42
- тяжелая фракция	0,29	0,13
<b>Класс <math>-0,1+0,074</math> мм, в т.ч.:</b>	<b>100,00</b>	<b>7,60</b>
- легкая фракция	0,54	0,04
- промежуточная фракция	99,23	7,54
- тяжелая фракция	0,23	0,02
<b>Класс <math>-0,074+0,044</math> мм, в т.ч.:</b>	<b>100,00</b>	<b>13,478</b>
- легкая фракция	1,27	0,171
- промежуточная фракция	98,70	13,303
- тяжелая фракция	0,03	0,004
<b>Класс <math>-0,044+0,020</math> мм, в т.ч.:</b>	<b>100,00</b>	<b>11,067</b>
- легкая фракция	0,50	0,055
- промежуточная фракция	99,48	11,009
- тяжелая фракция	0,02	0,003

Гравитационное фракционирование выполнено с использованием тяжелых жидкостей по плотности 2,9 и 3,6 г/см<sup>3</sup> и выделением легкой (плотностью менее 2,9 г/см<sup>3</sup>), промежуточной (плотностью 2,9-3,6 г/см<sup>3</sup>) и тяжелой (плотностью более 3,6 г/см<sup>3</sup>) фракций.

Как следует из представленных результатов гравитационного фракционирования, разделения материала по плотности не происходит – весь материал представлен промежуточной фракцией с выходом от 98,7 до 99,50 % от операции. Поскольку выход легкой и тяжелой фракций по классам крупности незначительный и составляет соответственно 0,42–1,27 % и 0,02–0,29 % от операции, определять содержание железа в них нецелесообразно.

#### **4.2.2 Исследования продуктов гравитационного фракционирования под стереомикроскопом**

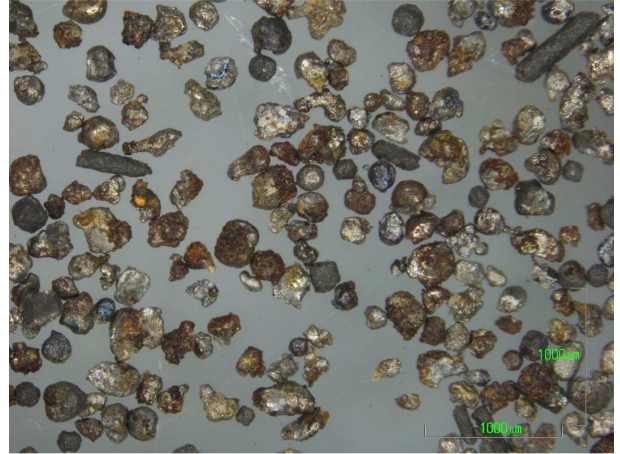
Исследование вещественного состава пробы проводили на классифицированном материале и продуктах его гравитационного фракционирования.

Изучение продуктов гравитационного фракционирования всех классов под стереомикроскопом показало, что тяжелые фракции представлены шаровидными, изометричными, каплевидными и реже удлиненными, хорошо окатанными частицами серого цвета с металлическим и реже матовым блеском, часто покрытых пленками и корками оксидов железа бурого цвета (рис. 30). Редко отмечаются агрегаты, представляющие собой сцементированные, вероятно, силикатной матрицей, шаровидные металлические частицы. С уменьшением крупности материала увеличивается доля частиц с чистой поверхностью, без оксидов железа, достигая максимального значения (97–99 %) в классах крупности менее 0,074 мм.

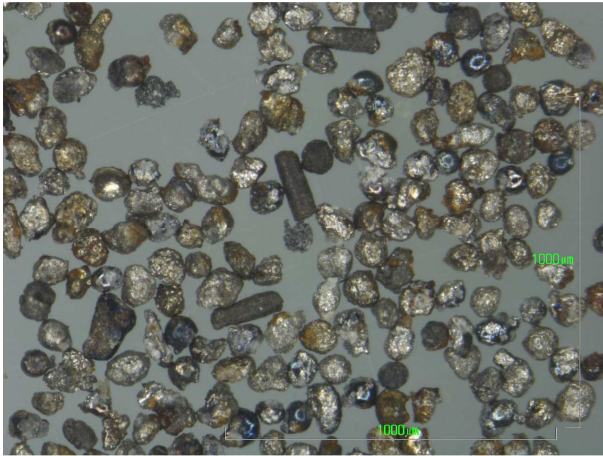




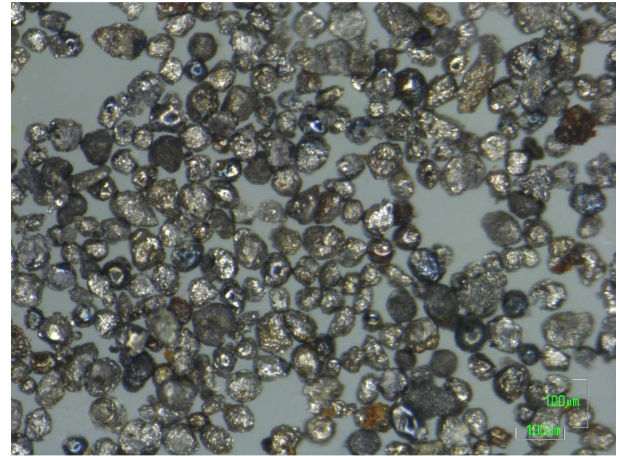
а)



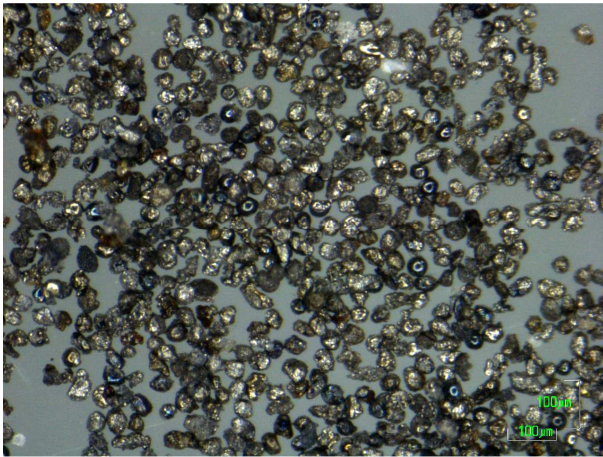
б)



в)



г)



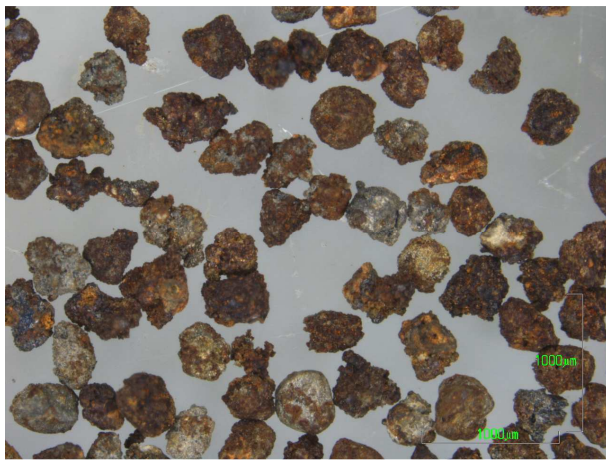
д)

Рис. 30. Шаровидные, изометричные, удлиненные металлические частицы, сконцентрированные в тяжелых фракциях классов крупности:

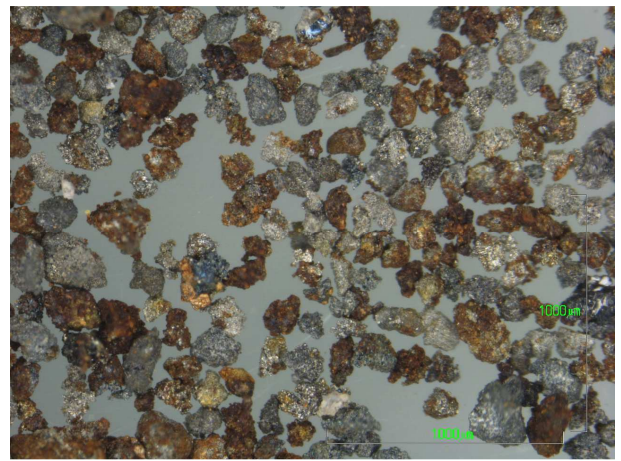
- а)  $-0,5+0,25$  мм;
- б)  $-0,25+0,1$  мм;
- в)  $-0,1+0,074$  мм;
- г)  $-0,074+0,044$  мм;
- д)  $-0,044+0,020$  мм.

Изображение под стереомикроскопом

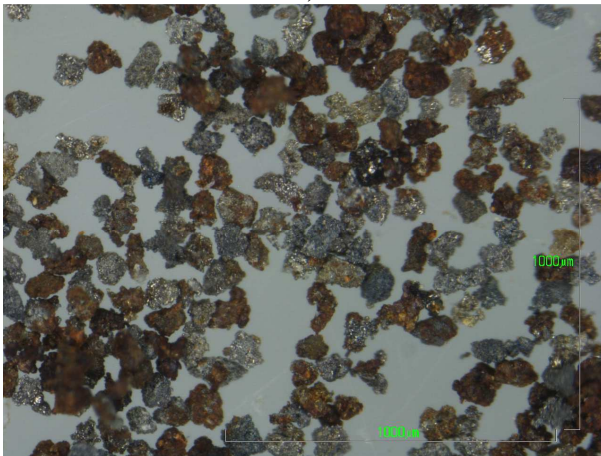




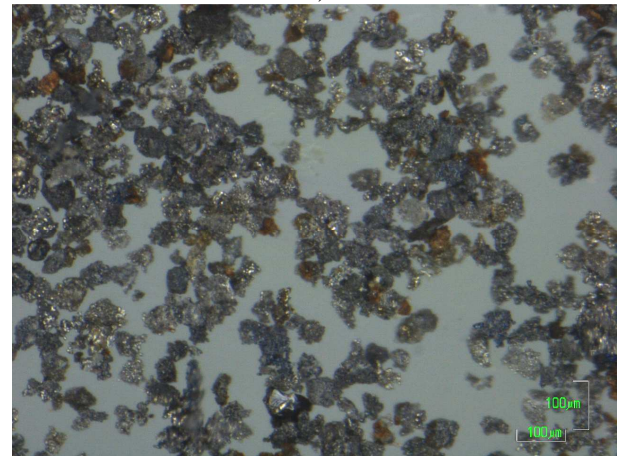
а)



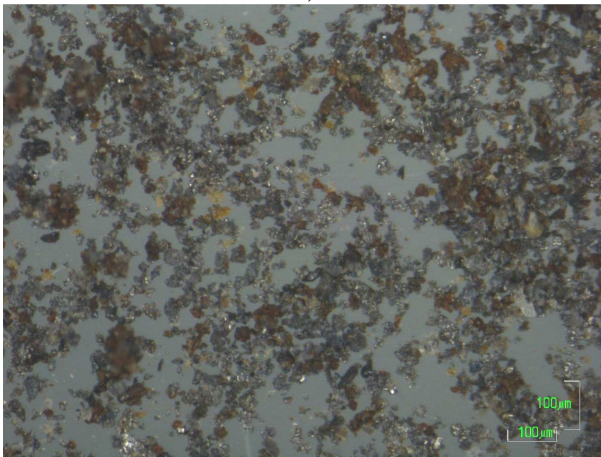
б)



в)



г)



д)

Рис. 31. «Губчатые», пористые агрегаты, сконцентрированные в промежуточных фракциях классов крупности:

а)  $-0,5+0,25$  мм;

б)  $-0,25+0,1$  мм;

в)  $-0,1+0,074$  мм;

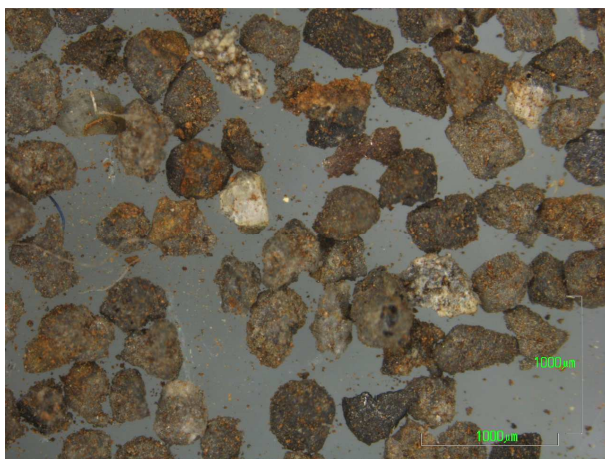
г)  $-0,074+0,044$  мм;

д)  $-0,044+0,020$  мм.

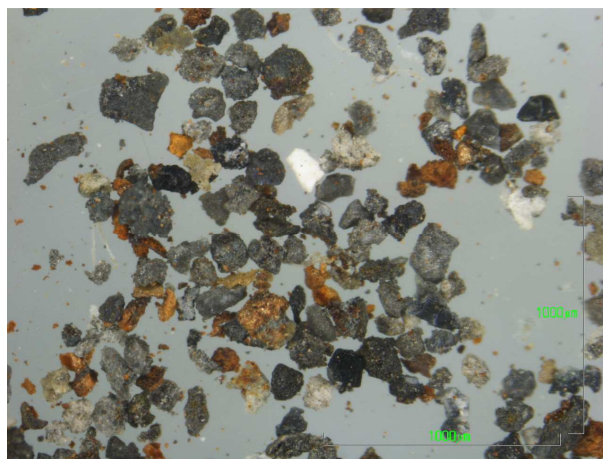
Изображение под стереомикроскопом

Промежуточные фракции всех классов крупности, имеющие наибольший выход (более 98,0 %), представлены «губчатыми», пористыми частицами светло-серого, темно-серого, бурого цвета с металлическим и реже матовым блеском (рис. 31). При механическом воздействии (надавливании) частицы разрушаются с образованием пластинчатых металлических выделений и хрупких мелкозернистых обломочных частиц, часто вдавленных в металлическую матрицу.

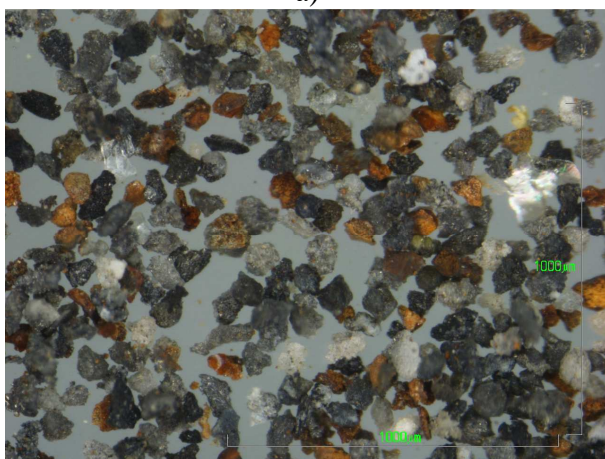




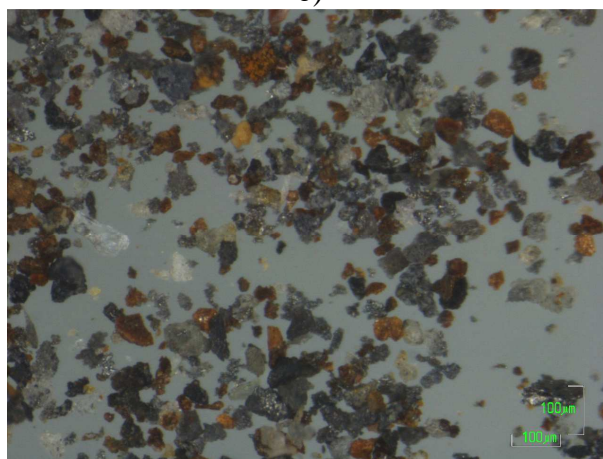
а)



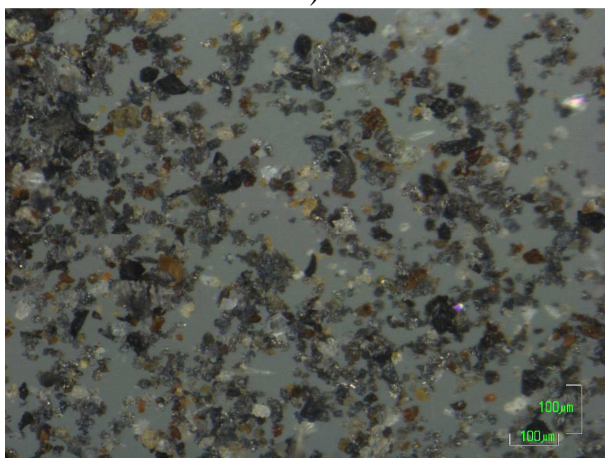
б)



в)



г)



д)

Рис. 32. Легкая фракция классов крупности:

- а)  $-0,5+0,25$  мм;
- б)  $-0,25+0,1$  мм;
- в)  $-0,1+0,074$  мм;
- г)  $-0,074+0,044$  мм;
- д)  $-0,044+0,020$  мм.

Изображение  
под стереомикроскопом

В легкие фракции концентрируются наиболее светлые частицы, являющиеся силикатной шлаковой составляющей, в которой заключено незначительное количество микроскопических металлических шаровидных частиц (рис. 32).

Таким образом, тяжелые промежуточные и легкие фракции всех классов по составу и морфологии концентрирующихся в них частиц аналогичны. Класс крупности  $-0,5+0,25$  мм отличается от более мелких классов преобладанием частиц бурого цвета окисленного с поверхности железа.

### 4.2.3 Микрорентгеноспектральные исследования продуктов металлизации

Для изучения химического состава металлических частиц и оксидной составляющей из материала классов крупности  $-0,5+0,25$  мм, как отличающегося по цвету,  $-0,25+0,1$  и  $-0,074+0,044$  мм, как наибольших по выходу, были изготовлены аншлифы-брикеты, исследовавшиеся оптическими методами, а также под электронным микроскопом с применением локального рентгеноспектрального анализа. Аншлифы-брикеты, изготовленные из продуктов классифицированного материала, исследовали под электронным микроскопом с получением изображений в обратно рассеянных электронах и в характеристическом излучении преобладающих элементов.

Исследованием аншлифов-брикетов оптическими методами установлено, что в тяжелых фракциях шаровидные и удлинённые частицы представлены металлическим железом (рис. 33-35). Выявлено, что в составе шаровидных частиц металлического железа могут присутствовать примеси серы, а также возможно присутствие в составе частиц углерода, который микрондовым анализом в соединениях металлов не определяется вследствие присутствия на поверхности аншлифов-брикетов токопроводящего углеродного напыления для достижения равномерной проводимости всей поверхности. Шаровидные частицы образованы, по-видимому, чугуном.

Преобладают частицы однородного строения, в подчиненных количествах присутствуют частицы с пустотами или включениями шлаковой составляющей. Металлические частицы покрыты коркой шлака, которая наиболее проявлена в классе крупности  $-0,5+0,25$  мм. В процессе изготовления аншлифов-брикетов шаровидные частицы металлического железа выкрашивались, а корки шлака оставались на месте, что отчетливо видно на изображениях в обратно рассеянных электронах. В тяжелой фракции класса крупности  $-0,5+0,25$  мм визуализирована единичная частица металлической меди.

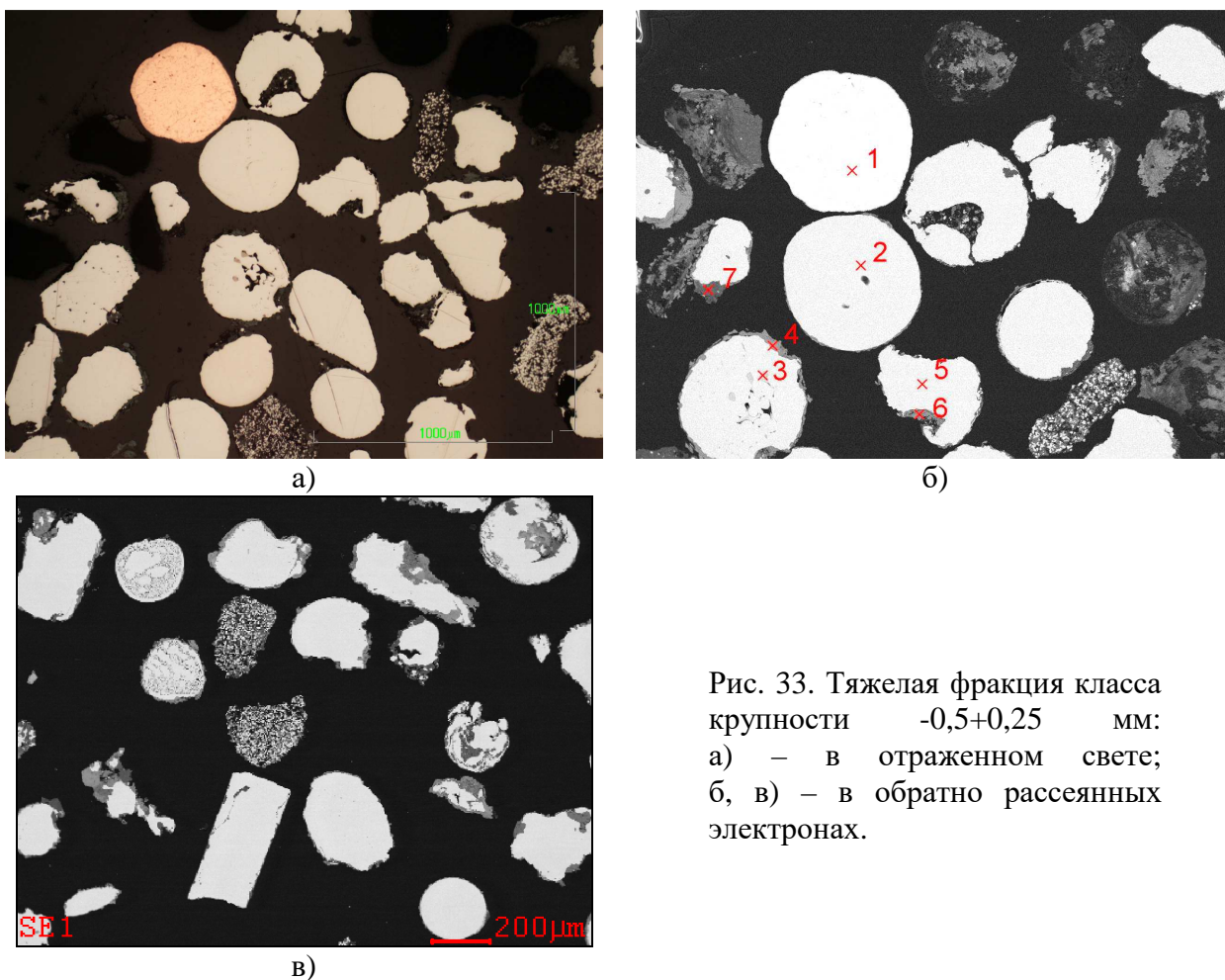


Рис. 33. Тяжелая фракция класса крупности  $-0,5+0,25$  мм: а) – в отраженном свете; б, в) – в обратно рассеянных электронах.

Спектр	Содержание, масс. %									
	O	Mg	Al	Si	S	Ca	Mn	Fe	Cu	Сумма
Спектр 1	0	0	0	0	0	0	0	0	100	100
Спектр 2	0	0	0	0	0	0	0	100	0	100
Спектр 3	0	0	0	0	34.4	0	3.6	62.0	0	100
Спектр 4	24.2	2.3	0	1.4	0	0.8	0	70.9	0	100
Спектр 5	0	0	0	0	0	0	0	100	0	100
Спектр 6	31.6	27.4	0.5	0.5	0	0.2	3.5	36.4	0	100
Спектр 7	39.1	26.7	0.2	13.0	0	0.9	4.3	15.9	0	100

Вторым по значимости компонентом после железа в корках на поверхности шаровидных частиц является оксид магния. Химический состав оксидной составляющей неоднороден, преобладают собственно железистая и железо-магниева разновидности, реже отмечаются кремний-магниева и кремний-железо-магниева.



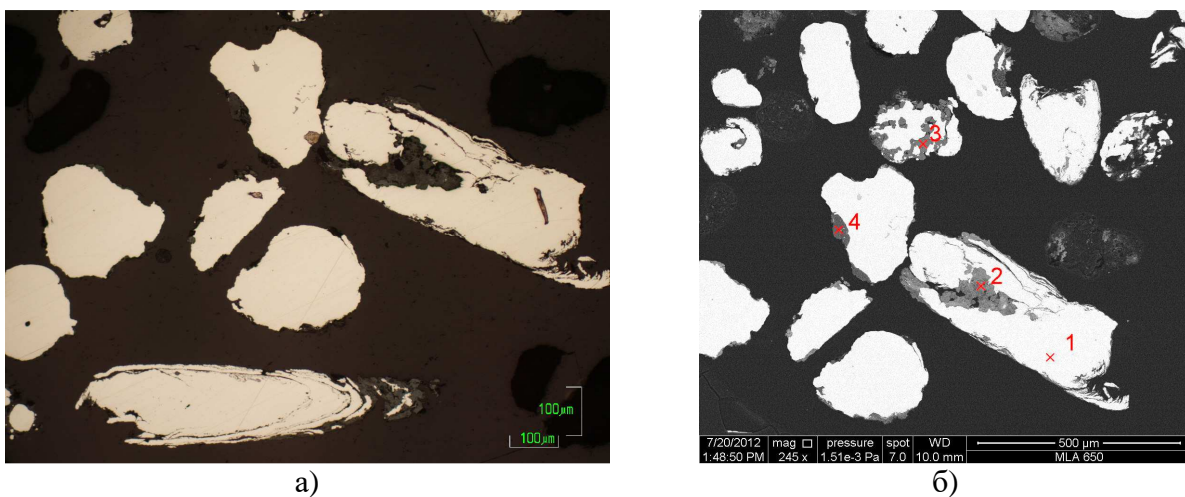


Рис. 34. Тяжелая фракция класса крупности  $-0,25+0,1$  мм. а) – в отраженном свете; б) – в обратно рассеянных электронах

Спектр	Содержание, масс. %							
	O	Mg	Al	Si	Ca	Mn	Fe	Сумма
Спектр 1	0	0	0	0	0	0	100	100
Спектр 2	24.8	1.4	0.4	0.7	2.1	0	70.6	100
Спектр 3	35.2	35.9	0	3.6	2	6.4	16.9	100
Спектр 4	43.9	37.1	0	16.4	0.7	1.2	0.8	100

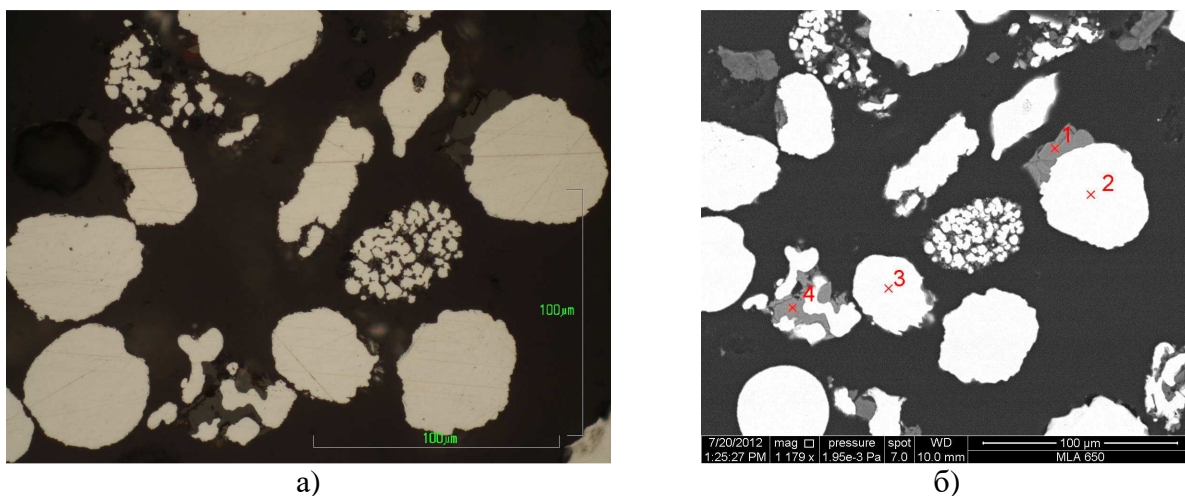


Рис. 35. Тяжелая фракция класса крупности  $-0,074+0,044$  мм. а) – в отраженном свете; б) – в обратно рассеянных электронах.

Спектр	Содержание, масс. %				
	O	Mg	Mn	Fe	Сумма
Спектр 1	32.8	36.5	6.6	24	100
Спектр 2	0	0	0	100	100
Спектр 3	0	0	0	100	100
Спектр 4	31.7	32.7	6.1	29.5	100

В промежуточных фракциях (см. рис. 36–38) концентрируются агрегаты, представляющие собой богатые сростки, состоящие из микроскопических выделений металлического железа, заключенные в матрице оксида.

В промежуточных фракциях четко выявлено неоднородное строение оксидной составляющей. Отмечаются сильнопористые участки, в составе которых преобладает магний, и плотные, одним из основных компонентов которых является кремний.

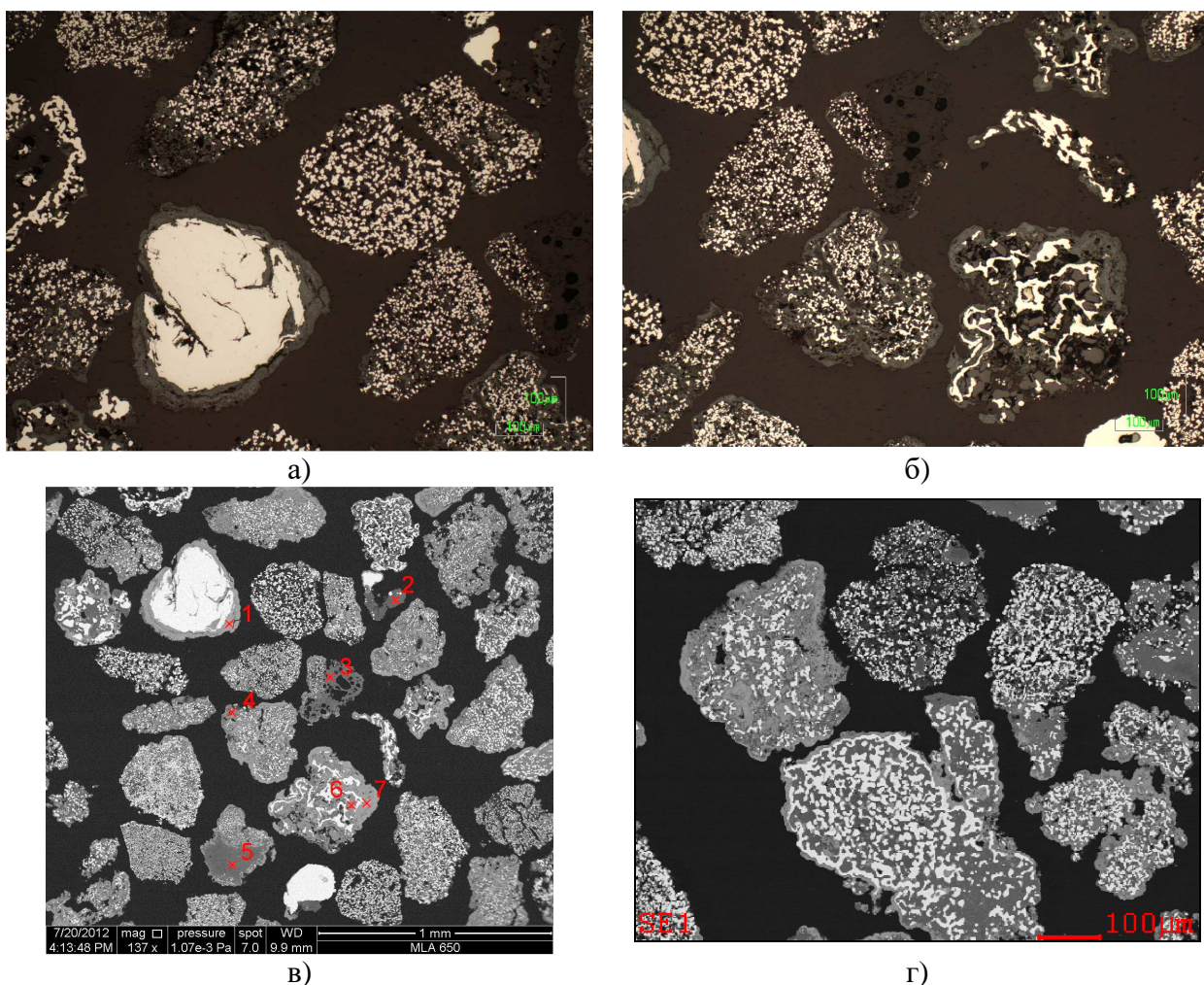


Рис. 36. Промежуточная фракция класса крупности  $-0,5+0,25$  мм: а, б) – в отраженном свете; в, г) – в обратно рассеянных электронах.

Спектр	Содержание, масс. %							Сумма
	O	Mg	Al	Si	Ca	Mn	Fe	
Спектр 1	26.9	5.5	0.7	2.4	0.6	2.1	61.8	100
Спектр 2	36.5	46.9	0	0.9	0	10.1	5.6	100
Спектр 3	62.1	0.4	7.3	28.8	0	0	1.3	100
Спектр 4	30.6	4.1	2.2	2.5	3.6	0.9	56.0	100
Спектр 5	61.7	1.1	7.1	28.3	0	0	1.9	100
Спектр 6	30.3	27.8	0	0	0	4.6	37.2	100
Спектр 7	24.3	2.3	0	1.4	0.8	0	71.2	100



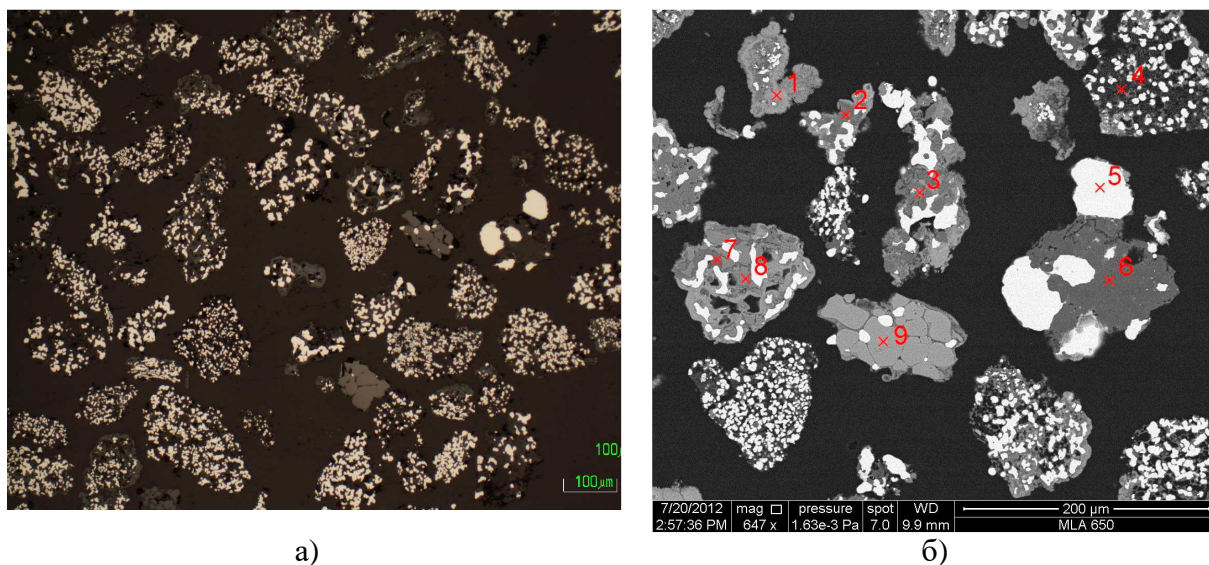


Рис. 37. Промежуточная фракция класса крупности  $-0,25+0,1$  мм: а) – в отраженном свете; б) – в обратно рассеянных электронах

Спектр	Содержание, масс. %							
	O	Mg	Al	Si	Ca	Mn	Fe	Сумма
Спектр 1	22.7	1.5	0	0	0	0	75.8	100
Спектр 2	45.3	18.5	3.7	12.3	6.0	5.9	8.2	100
Спектр 3	40.6	21.1	0.2	17.3	1.8	2.2	16.8	100
Спектр 4	29.3	24.3	0	0	0	1.7	44.7	100
Спектр 5	0	0	0	0	0	0	100	100
Спектр 6	44.7	29	0.6	19.3	0.8	4.1	1.5	100
Спектр 7	41.7	22.5	0.1	18.6	3.8	2.3	11	100
Спектр 8	31.4	31.5	0	0	0.3	5.5	31.3	100
Спектр 9	27.9	19.3	0	0	0	4.4	48.4	100

Основными элементами промежуточных фракций являются железо, магний и кремний, в некоторых участках фиксируются алюминий и кальций.

По химическому составу в промежуточной фракции выявляются несколько разновидностей оксидных фаз: железистая с содержанием Fe более 55 %, магний–железистая, часто с марганцем (Fe 35–55 %), марганецсодержащая железо–магний–кремнистая, железосодержащие магний–кремнистая и кремнисто–магниева, часто с алюминием, кальцием и калием. Среднее содержания железа и марганца несколько ниже, а магния значительно ниже, чем в оксидной части тяжелых фракций, однако средние содержания алюминия и кремния выше.

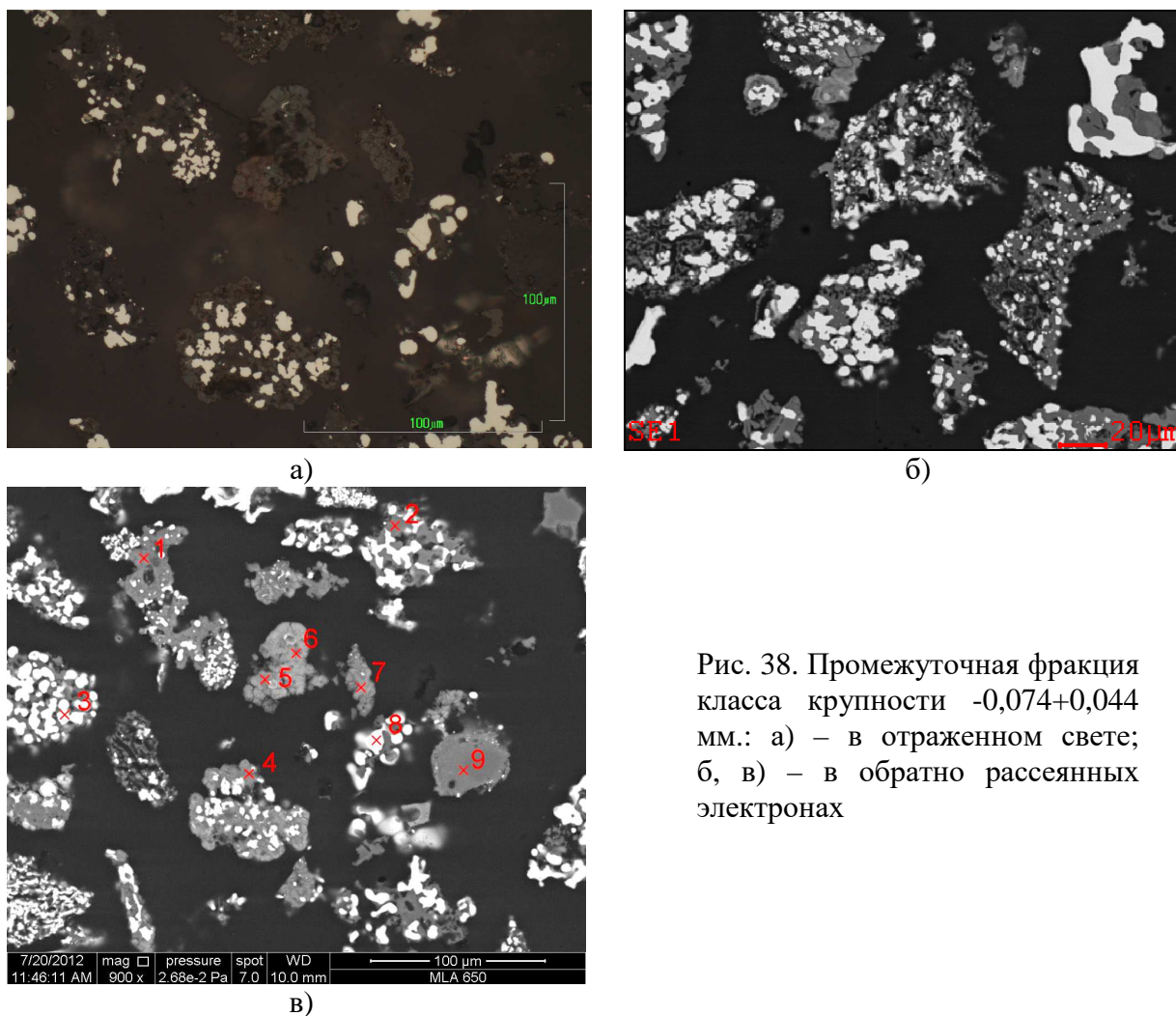
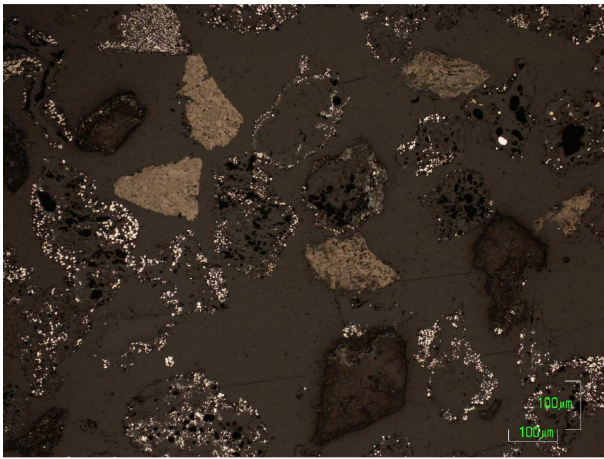


Рис. 38. Промежуточная фракция класса крупности  $-0,074+0,044$  мм.: а) – в отраженном свете; б, в) – в обратно рассеянных электронах

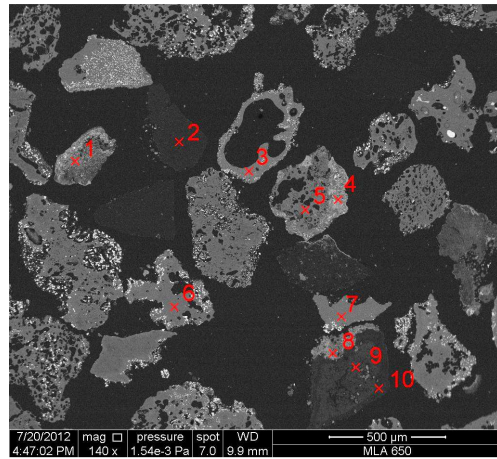
Спектр	Содержание, масс. %							Сумма
	O	Mg	Al	Si	Ca	Mn	Fe	
Спектр 1	45.6	16.1	1.9	19.6	0.7	9.3	6.8	100
Спектр 2	34.0	40.6	0	0	0	6.0	19.4	100
Спектр 3	0	0	0	0	0	0	100	100
Спектр 4	28.5	20.6	0.2	0	0	1.4	49.3	100
Спектр 5	33.1	18.9	1.8	2.3	4.6	3.6	35.7	100
Спектр 6	25.9	8.4	0	1.5	2.5	1.5	60.2	100
Спектр 7	22.6	1.2	0	0	0	0	76.3	100
Спектр 8	0	0	0	0	0	0	100	100
Спектр 9	64.9	0	9.0	24.6	0	0	1.6	100

В легких фракциях (рис. 39–41) сконцентрированы частицы углеродсодержащего материала, имеющие коричневую окраску в отраженном свете и невидимые в обратно рассеянных электронах, и шлаков, основными компонентами которых являются алюминий, кремний, калий, редко магний и железо, а также кальций, который преимущественно связан с серой в виде сульфида.





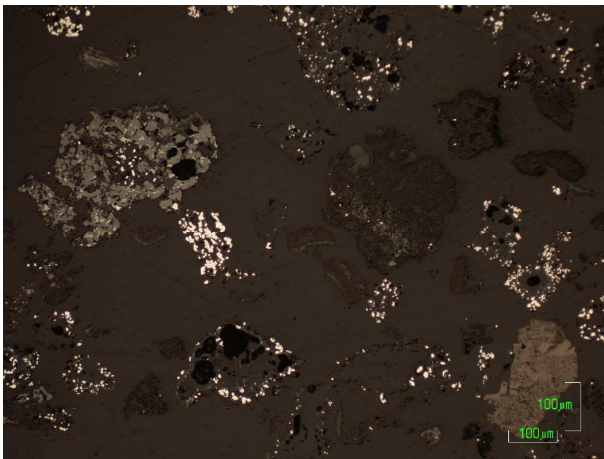
а)



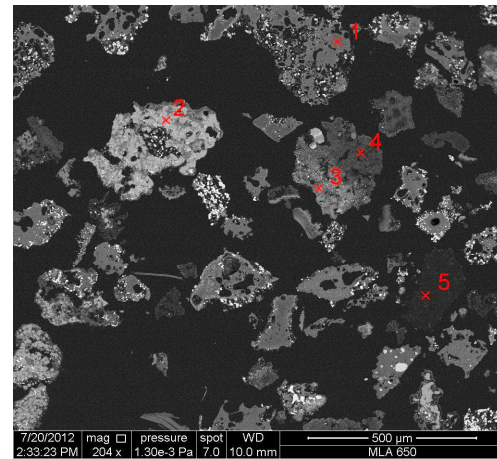
б)

Рис. 39. Легкая фракция класса крупности  $-0,5+0,25$  мм: а) – в отраженном свете; б) – в обратно рассеянных электронах.

Спектр	Содержание, масс. %							
	O	Mg	Al	Si	Ca	Mn	Fe	Сумма
Спектр 1	39.4	5.2	0.3	2.2	17.8	0.6	34.6	100
Спектр 2	Остатки угля и его зола							
Спектр 3	56.7	1.2	7.7	18.9	0	0	2.4	100
Спектр 4	29.0	5.8	0.6	1.5	0.6	1.9	60.6	100
Спектр 5	57.1	0.6	7.3	23.2	0	0	1.4	100
Спектр 6	58.0	0.6	8.4	23.2	0	0	0.5	100
Спектр 7	56.0	1.0	7.3	21.2	0	0.9	2.3	100
Спектр 8	28.9	4.5	0.6	1.2	5.1	1.0	58.8	100
Спектр 9	Остатки угля и его зола							
Спектр 10	Остатки угля и его зола							



а)



б)

Рис. 40. Легкая фракция класса крупности  $-0,25+0,1$  мм: а) – в отраженном свете; б) – в обратно рассеянных электронах.

Спектр	Содержание, масс. %							
	O	Mg	Al	Si	Ca	Mn	Fe	Сумма
Спектр 1	62.6	1.0	9.1	22.2			5.1	100
Спектр 2	13.7	12.6	0.4	3.8	29.0	4.6	36.0	100
Спектр 3	34.9	19.3	2.8	19.3	15.3	0	8.4	100
Спектр 4	62.2	0.8	8.4	25.4	0	0	3.2	100
Спектр 5	Остатки угля и его зола							

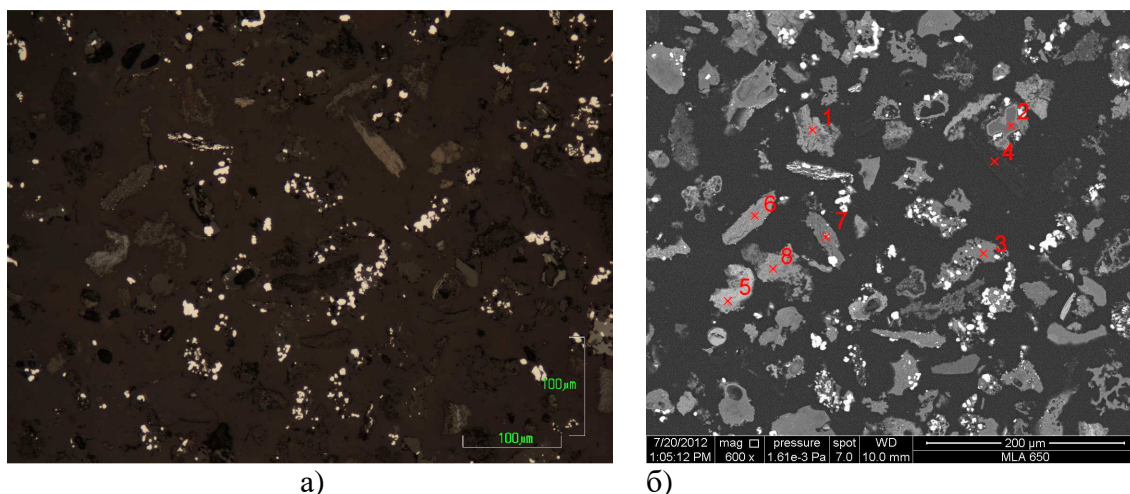


Рис. 41. Легкая фракция класса крупности  $-0,074+0,044$  мм: а) – в отраженном свете; б) – в обратно рассеянных электронах.

Спектр	Содержание, масс. %						Сумма
	O	Mg	Al	Si	Mn	Fe	
Спектр 1	22.8	1.8	0	0	0.3	75.2	100
Спектр 2	53.3	0	0	46.7	0	0	100
Спектр 3	62.3	1.2	8.6	25.5	0	2.4	100
Спектр 4	Остатки угля и его зола						
Спектр 5	24.0	1.7	0	0	0	74.3	100
Спектр 6	49.4	5.5	6.2	12.7	0	26.1	100
Спектр 7	24.1	3.0	0.3	0.6	0	72.0	100
Спектр 8	50.0	5.1	6.1	12.2	0.0	26.5	100

В легкой фракции преобладают частицы оксидов или бедные сростки оксидов с металлическим железом.

Оксидная составляющая по составу, так же, как и в тяжелой фракции неоднородная, выделяются магний–железистая и преобладающая алюминий–кремнистая разновидности с присутствием других компонентов. Оксидная составляющая легких фракций характеризуется наибольшими содержаниями алюминия, и кремния и наименьшими железа, магния и марганца.

#### 4.2.4 Изучение возможности повышения степени контрастности гравитационных свойств металлической и оксидной фаз

С целью повышения степени контрастности гравитационных свойств, разделяемых в процессе обогащения основных фаз, выполнено измельчение исходного материала на центробежно-ударной мельнице с последующей классификацией и определением железа в классах крупности (табл. 20).

Таблица 20. – Гранулометрический состав материала пробы после центробежно-ударного измельчения с распределением железа общего по классам крупности

Классы крупности, мм	Выход, масс. %	Содержание Fe <sub>общ.</sub> , масс. %	Распределение Fe <sub>общ.</sub> по фракциям
-0,5+0,25	2,6	57,7	2,7
-0,25+0,1	15,2	65,5	18,1
-0,1+0,074	5,0	63,9	5,8
-0,074+0,044	16,1	60,2	17,6
-0,044+0,020	36,0	66,2	43,3
-0,020+0	25,1	27,5	12,5
<b>Исх. проба</b>	<b>100,0</b>	<b>55,1</b>	<b>100,0</b>

Анализ гранулометрического состава материала пробы после центробежно-ударного измельчения показал, что при закономерном увеличении выхода тонких классов по сравнению с исходным неизмельченным материалом заметного перераспределения железа общего не произошло – максимальное содержание железа общего отмечено в самом тонком классе -0,044+0,020 мм – 66,2 % (69,1 % железа общего в исходном материале) с увеличением распределения железа общего до 43,3 % при выходе данного класса 36,0 % (в исходном материале распределение железа общего 11,8 %, при выходе данного класса 11,1 %).

Следующей попыткой достичь повышения степени контрастности гравитационных свойств, разделяемых в процессе обогащения фаз, был тест на дробление исходного материала в валковой дробилке.

В практике обогащения техногенного минерального сырья такая рудо-подготовительная операция как дробление на валковой дробилке используется и как обогатительная операция, когда раскатывание между валками металлической фазы, присутствующей в материале, увеличивает ее размеры и последующая классификация позволяет сконцентрировать их в плюсовом продукте. Поскольку исследуемая проба представляет собой продукт после восстановления, такая операция для данного вида продукта могла бы оказаться эффективной. Степень эффективности в данном случае может быть установ-

лена результатами ситового анализа после дробления в валковой дробилке (табл. 21).

Таблица 21. – Гранулометрический состав материала пробы 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	60,8	67,1	61,8
-0,1+0,074	17,3	65,6	17,2
-0,074+0	21,9	63,1	21,0
<b>Исх. проба</b>	<b>100,0</b>	<b>66,0</b>	<b>100,0</b>

Как следует из полученных результатов ситового анализа материала после валковой дробилки, лишь в незначительной степени происходит концентрация железа в крупном классе -0,25+0,1 мм – 67,1 % железа общего при содержании его в исходной пробе 66,0 %.

#### 4.2.5 Исследования продуктов металлизации после валковой дробилки под стереомикроскопом

Минералогическими исследованиями материала классов крупности -- 0,25+0,1, -0,1+0,074 и -0,074+0 мм пробы после измельчения на валковой дробилке какого-либо заметного разделения металлических частиц и оксидной матрицы не выявлено (рис. 42).

В классе -0,25+0,1 мм наиболее крупные частицы расплющены до толстотаблитчатых, а более мелкие частично слабо окатаны, что свидетельствует об относительно высокой пластичности металла. Оксидная матрица вдавлена в металлическую часть зерен.

В классе -0,1+0,074 мм агрегаты металлического железа и шлаковой матрицы аналогичны данному классу исходной пробы. Отмечается незначительное количество более мелких частиц, являющихся фрагментами крупных агрегатов (крупные частицы дезагрегировались).



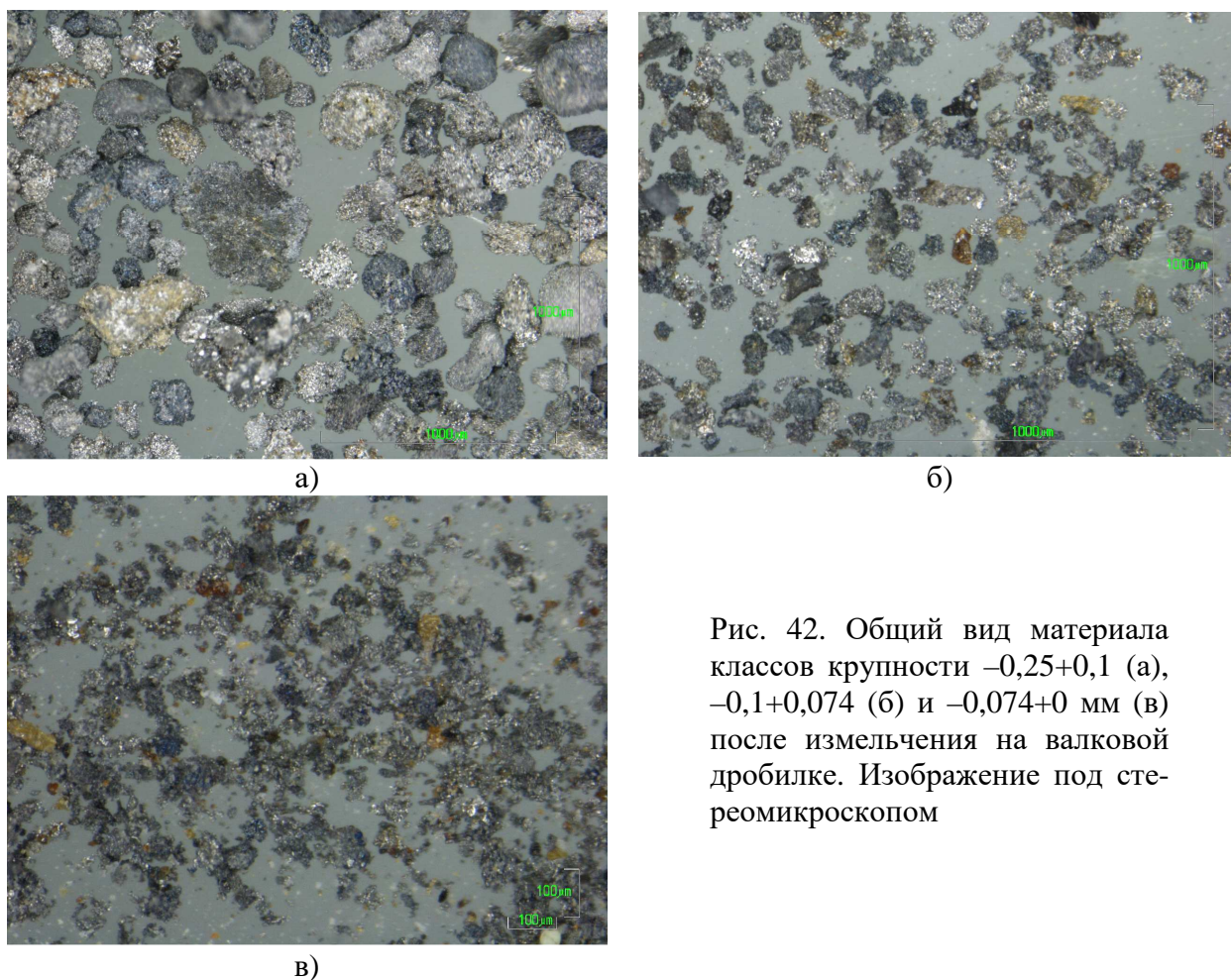


Рис. 42. Общий вид материала классов крупности  $-0,25+0,1$  (а),  $-0,1+0,074$  (б) и  $-0,074+0$  мм (в) после измельчения на валковой дробилке. Изображение под стереомикроскопом

В классе  $-0,074+0$  мм преобладают агрегаты металлического железа в матрице шлака, но также отмечаются микроскопические частицы шлака белого цвета. Вероятнее всего, что эти частицы образовались не в результате разрушения агрегатов, а в результате измельчения хрупких мономинеральных зерен шлака, которые в исходной пробе концентрировались в легкую фракцию.

В целом продукты после валкового дробления аналогичны исходной пробе (рис. 30).

#### **4.2.6 Заключение о результатах механического разделения продукта металлизации**

Одним из ценных компонентов металлизированного продукта является железо. По данным гранулометрического анализа наибольшим по выходу является класс крупности  $-0,25+0,1$  мм. Содержание в данном классе железа общего достигает 66,5 %.

По данным гравитационного фракционирования во всех классах крупно-

сти выход промежуточной фракции составляет более 98,0 %. Выход тяжелых фракций и легких фракций весьма незначителен.

По данным минералогического анализа продукты гравитационного фракционирования классифицированного материала – тяжелые, промежуточные и легкие фракции во всех классах крупности аналогичны.

В тяжелых фракциях концентрируются мономинеральные хорошо окатанные частицы металлического железа и реже агрегаты, в которых микроскопические частицы металлического железа заключены в шлаковой матрице различного состава.

В промежуточных фракциях концентрируются богатые сростки металлического железа и шлаковой составляющей. Преобладают «губчатые» пористые агрегаты, в которых в составе шлаковой составляющей значительная доля приходится на магний. В подчиненных количествах присутствуют плотные агрегаты, в шлаковой матрице которых одним из основных компонентов является кремний.

В легких фракциях концентрируются обломки шлаков, углерода и бедные сростки металлического железа и шлаковой матрицы. Основными компонентами оксидной составляющей данной фракции являются оксиды алюминия, кремния и железа. Во всех фракциях железо распределено как в металлические частицы, так и в шлаковую составляющую.

Результаты экспериментов приводят к выводу о нецелесообразности механического разделения на железо и невосстановленные оксиды. В результате измельчения на центробежно-ударной мельнице с последующей классификацией не происходит значительного перераспределения железа и оксидов в продуктах металлизации. Дробление металлизированного материала в валковой дробилке также не приводит к увеличению размеров металлической фазы, а последующая классификация не позволила сконцентрировать металл в плюсовом продукте.

Неэффективность дробления обусловлена тем, что мягкий безуглеродистый металл, выделяющийся в объеме оксида, при дроблении и в центробеж-

но-ударной и в валковой дробилках пластично деформируется, а твёрдые частицы оксидов вдавливаются в мягкий металл. Разделить такие слипшиеся агрегаты металла и оксидов обычными механическими приёмами невозможно.

### **4.3 Жидкофазное разделение продукта металлизации в расплавах металла**

Проведены попытки расплавить полученный в результате восстановительного обжига порошковый металлизированный материал. Для этого вручную с помощью постоянных магнитов произвели отбор магнитной части порошка, содержащей максимальное количество железа металлического. Но даже отобранный таким образом порошок с максимальным количеством железа не удалось расплавить ни в индукционной печи, ни в печи сопротивления.

В индукционной печи не получилось нагреть материал до необходимой температуры, т.к. для нагрева таких мелких частиц необходим, по-видимому, генератор очень высокой частоты (более 200 кГц). Неудачные попытки плавки порошка в печи Таммана могут быть объяснены тем, что вследствие низкой теплопроводности порошковых материалов нагрев порошка идёт с малой скоростью. При температуре 1600°C и длительном времени выдержки (2 часа) с порошком никаких видимых изменений не произошло, а при нагреве до температуры 1700°C произошло расплавление тигля (рис. 43). Но даже при этом выделения отдельной металлической фазы не произошло. Только при давлении на порошок колпачком термопары удалось выдавить несколько капель металла (рис. 44). Это обусловлено, по-видимому, тем, что вследствие малых размеров металлических частиц в металло-оксидном композите они не могут стекать на дно тигля под действием собственного веса, преодолевая силы сопротивления со стороны тугоплавкого, а потому твёрдого оксидного каркаса композита.



Рис. 43. Расплавление алундового тигля в печи Таммана при нагреве до 1700°С при разделении плавлением



Рис. 44. Капли металла, полученные при давлении колпачка термопары на металлизированный порошок

Результаты этих экспериментов привели к выводу о необходимости попыток растворения компонентов металлизированного металло-оксидного композита в расплавах железа или расплавах шлака.

В качестве металла, в котором пытались разделить металло-оксидный порошок, использовали сплав ЖЧК (железо чистое конверторное), поверхность которого перед плавкой очищали от ржавчины. Разделение проводили в индукционной печи. Магнитную часть дробленого порошка засыпали в кварцевую колбу, а сверху помещали куски ЖЧК. Разделения не происходило, а жидкий металл не взаимодействовал с порошком, причиной чему являлась, по-видимому, оксидная часть композита.

Аналогичные эксперименты провели в печи Таммана в алундовом тигле при температуре 1650°С. После расплавления ЖЧК и нагрева металла до 1650°С сверху небольшими порциями засыпали порошок металлизированного продукта, производили выдержку и перемешивание кварцевой трубкой металлического расплава с порошком. В результате было получено 3 слитка металла (рис. 45). Масса расплава ЖЧК, масса добавляемого порошка, его вид и масса слитка после эксперимента указаны в табл. 22.

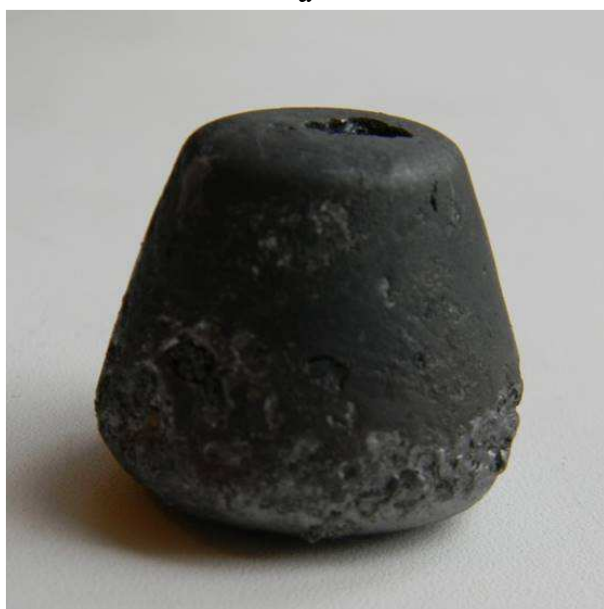




а



б



в

Рис. 45. Слитки железа, полученные в результате экспериментов по разделению восстановленного железа и невосстановленных оксидов в расплаве ЖЧК: а – слиток 1, б – слиток 2, в – слиток 3 (табл. 22)

Таблица 22. – Результаты экспериментов по растворению металлизированного порошка в расплаве ЖЧК

Слиток	Масса расплава ЖЧК, г	Вид порошка	Масса добавляемого порошка, г	Масса слитка после эксперимента, г
1	114,3	Порошок без дробления и отмагничивания	70	118,9
2	108,6	Немагнитная часть порошка	9,3	104,6
3	124,3	Магнитная часть порошка	20,4	129,1

На рис. 45 видно, что на качество поверхности слитка влияет количество невосстановленных оксидов в порошке. Относительно ровную поверхность

получили у слитка, в котором растворяли только магнитную часть порошка (рис. 45в). После введения порошка, содержащего большее количество невосстановленных оксидов отделение восстановленного металла в расплав ЖЧК не происходит или происходит неполно (рис. 45а, б).

#### **4.4 Разделение продукта металлизации в шлаковом расплаве**

Исследована возможность использования металлизированного продукта в неразделенном виде в качестве железофлюса. Для искусственного введения оксида магния в шлак с целью повышения стойкости огнеупорной футеровки сталеплавильных агрегатов разработаны и специально изготавливают магнезиальные флюсы: флюс ожелезнённый магнезиальный (ФОМ), магнезиально-глиноземистый флюс (МГФ), известково-магнезиальный флюс (ИМФ), самораспадающиеся магнезиальные гранулы (СМГ) и другие [170-173]. Флюсы получают спеканием (ИМФ), обжигом (ФОМ), брикетированием (МГФ) или грануляцией (СМГ) магнезита, каустического магнезита или доломита. Для ускорения процесса растворения во флюсы добавляют железосодержащие материалы – руду, окалину, агломерат (ИМФ, ФОМ). Их введение позволяет получать во флюсе относительно легкоплавкие железистые фазы. В некоторые флюсы (МГФ, СМГ) вводят углеродсодержащие материалы, которые при попадании в шлаковый расплав сгорают с выделением газообразных веществ, в результате чего брикет или гранула флюса распадается. Поэтому высокая скорость растворения характерна лишь для углеродсодержащих флюсов с высокими потерями при прокаливании и прессованных флюсов, в которых в качестве связки используется лигносульфонат, содержащий серу [174]. Основные характеристики магнезиальных флюсов, выпускаемых комбинатом «Магнезит», представлены в табл. 23.

Учитывая высокие содержания чистого железа и оксида магния в получаемом металло-оксидном композите оценили возможность его применения в качестве металлофлюса. Использование такого материала позволяет вво-

дить в металлический расплав чистое по примесям первородное железо и увеличивать концентрацию оксида магния в шлаке.

Таблица 23. – Основные характеристики материалов, выпускаемых комбинатом «Магнезит»

Марка	Содержание, масс. %					Изменение массы при прокаливании, %	Размер гранул, мм	Характеристика
	MgO	C	CaO	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			
ФОМ	≥ 70,0	–	–	≤ 5,0	6–12	–	4–40	Флюс ожелезненный магнезиальный. Поставляется в сухом виде, готовый к применению. Применяется в ходе плавки для повышения содержания MgO в шлаке.
ФМБУЖД	≥ 70,0	4–8	–	≤ 5,0	4–8	–	4–40	Флюс магнезиальный брикетированный с углеродом и железосодержащими добавками.
ФОМИ	≥ 66	–	12–22	≤ 5	4–8	–	–	Ожелезненный магнезиально – известковый флюс
СМГ	45,0–65,0	0–12,0	–	≤ 3,0	7–7,5	25–55	10–40	Материал представляет собой самораспадающиеся магнезиальные гранулы и применяется для повышения содержания MgO в конечном шлаке, что повышает стойкость периклазоуглеродистой футеровки. Поставляется в сухом виде, готовый к применению.
DALSLAG PC65	≥ 68,0	20,0–25,0	1,5–2,5	≤ 2,5	–	–	~ 30×35×30	Легкообожженный магнезиальный материал применяется для повышения содержания MgO в конечном шлаке, что повышает стойкость периклазоуглеродистой футеровки. Поставляется в сухом виде, готовый к применению.
DALSLAG PC45	45,0–65,0	0–12,0	1,5–2,5	≤ 3,0	–	25–55	10–40	Материал представляет собой самораспадающиеся магнезиальные гранулы и применяется для повышения содержания MgO в конечном шлаке, что повышает стойкость периклазоуглеродистой футеровки. Поставляется в сухом виде, готовый к применению.
DALSLAG P70	≥ 70,0	–	≤ 12,0	≤ 5,0	4–8	–	4–40	Материал представляет собой флюс из ожелезненного магнезита. Данный тип материалов рекомендуется для повышения вязкости шлака. Поставляется в сухом виде, готовый к применению.

Оценили результат растворения металло-оксидного композита в электросталеплавильном шлаке. Для этого в графитовом тигле расплавили отвальный сталеплавильный шлак и опустили в расплав кусочек (порошок) металлизированного продукта. При этом намораживанием на молибденовый пруток отбирали пробы шлака. Из этих проб изготавливали аншлифы и изучали их на оптическом и электронном микроскопах.

В результате удалось выявить и проследить процесс растворения магнийсодержащей оксидной фазы композита в шлаке, плавление, образование капель и оседание капель железа на дно тигля (рис. 46).

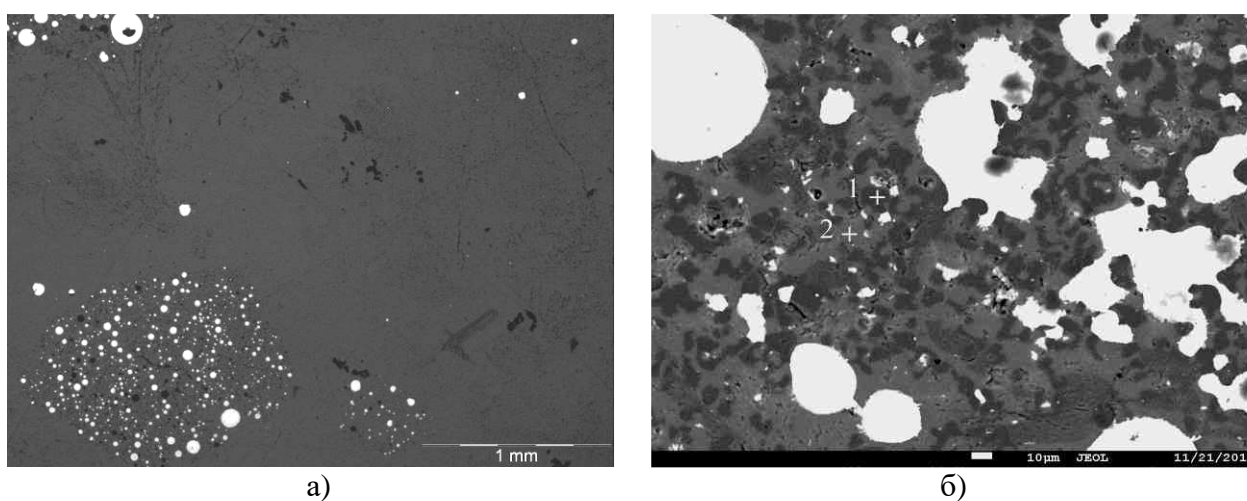


Рис. 46. Растворение металло-оксидного композита в шлаке: а – сфероидизация металлических частиц; б – состав оксидных фаз в объеме растворяющегося композита.

Химический состав фаз, представленных на рис. 46 приведен в табл. 24.

Таблица 24. – Состав (масс. %) оксидных фаз на рис. 46

	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO	MnO	FeO
Спектр 1	25,00	0,38	35,57	26,04	3,36	3,21
Спектр 2	86,68	0,78	1,31	0,71	5,79	4,72

Таким образом, эти эксперименты показали возможность растворения высокомагнезиальной оксидной фазы металло-оксидного композита в шлаке с высвобождением и оседанием в шлаке капель железа. Тем самым, появляется возможность использования продукта металлизации сидеритовой руды в сталеплавильном производстве в неразделённом виде в качестве источника чистого первородного железа для разбавления примесей, вносимых металли-

ческим ломом, и магнезиального флюса, применяющегося для повышения стойкости огнеупорной футеровки.

#### **4.5 Заключение по главе 4**

Установлена неэффективность механического разделения продукта металлизации сидероплезита на железо и остаточные оксиды. Измельчение композиционного металло-оксидного продукта и в центробежно-ударной мельнице и дробление металлизированного материала в валковой дробилке не привело к укрупнению и выделению металлической фазы, а последующая классификация не позволила сконцентрировать металл в продукте.

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

Неудачными оказались и попытки разделения продуктов восстановления железа в сидероплезите плавлением. Металл в композите удаётся расплавить, но мелкие частицы металла образуют мелкие капли, которые в каркасе из тугоплавких оксидов не коагулируют и из него не вытекают. По той же причине не происходит жидкофазного разделения компонентов композита при погружении его в металлический расплав.

Жидкофазный процесс разделения легко и быстро осуществляется в сталеплавильном шлаке, в котором тугоплавкие оксиды растворяются, а железо плавится, капли железа коагулируют и оседают в шлаке. Тем самым, выявлена возможность использования неразделённого металлофлюса в сталеплавильном производстве как источника чистого первородного железа для разбавления примесей, вносимых металлоломом, и оксида магния, уменьшающего скорость растворения футеровки агрегата в шлаке.

## ГЛАВА 5. ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ

### 5.1 Теоретический анализ результатов твёрдофазного восстановления

Полученные результаты селективного восстановления железа в сидероплезите бакальских руд полностью соответствуют развиваемым на кафедре пиromеталлургических процессов ЮУрГУ теоретическим представлениям о механизме восстановления металлов в комплексных и бедных рудах [175-200].

Проанализированные в главе 1 диссертации современные представления о механизме восстановления металлов, излагаемые в учебной и специальной научной литературе, основываются на предположении о химическом взаимодействии молекул оксида восстанавливаемого металла, в частности молекул оксида железа, с молекулой или атомом восстановителя, в частности углерода, с образованием атома металла и молекулы монооксида углерода согласно реакции  $MeO + C = Me + CO$ . Однако, как уже отмечалось, такое взаимодействие может происходить только в газовой фазе, в которой возможно существование отдельных атомов и молекул.

В твёрдых телах нет отдельных атомов и молекул. Кроме того, в комплексных и бедных рудах, в том числе в обожженном концентрате сидероплезитовой руды, катионы восстанавливаемых металлов находятся в тетра- и октопорах плотнейшей анионной упаковки комплексных оксидов (рис. 47).

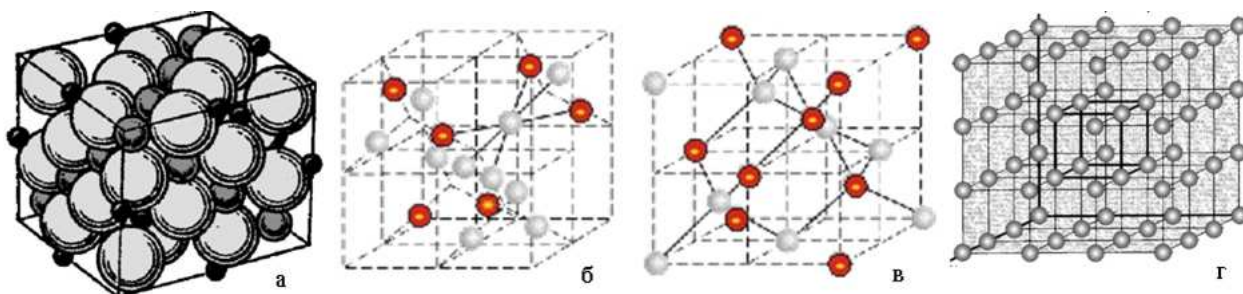


Рис. 47. Кристаллическая решётка комплексного оксида (а – плотнейшая упаковка анионов кислорода и разделение катионов по порам анионной подрешётки, б – трёхзарядные катионы в тетрапо-рах анионной подрешётки, в – двухзарядные катионы в октапорах анионной подрешётки) и кри-сталлическая решётка металла (г)

В этом случае контакт атома или молекулы восстановителя с «молекулой» восстанавливаемого металла в принципе невозможен, поскольку катионы восстанавливаемых металлов (железа, марганца) отделены от восстановителя кислородом, связанным, в том числе, в оксиды восстанавливаемых металлов – кремния и магния.

Поэтому восстановитель взаимодействует не с молекулой оксида восстанавливаемого металла, а с кислородом кристаллической решётки, то есть с анионом кислорода, например, по реакции  $C + (O^{2-}) = \{CO\} + (Va) + (2e^-)$ . Здесь круглые скобки относятся к компонентам оксидной фазы, фигурные – к газовой. В результате извлечения кислорода из решётки оксида на месте покинувшего свое место аниона образуется анионная вакансия, а также остаются два ставших «лишними» электрона (рис. 48).

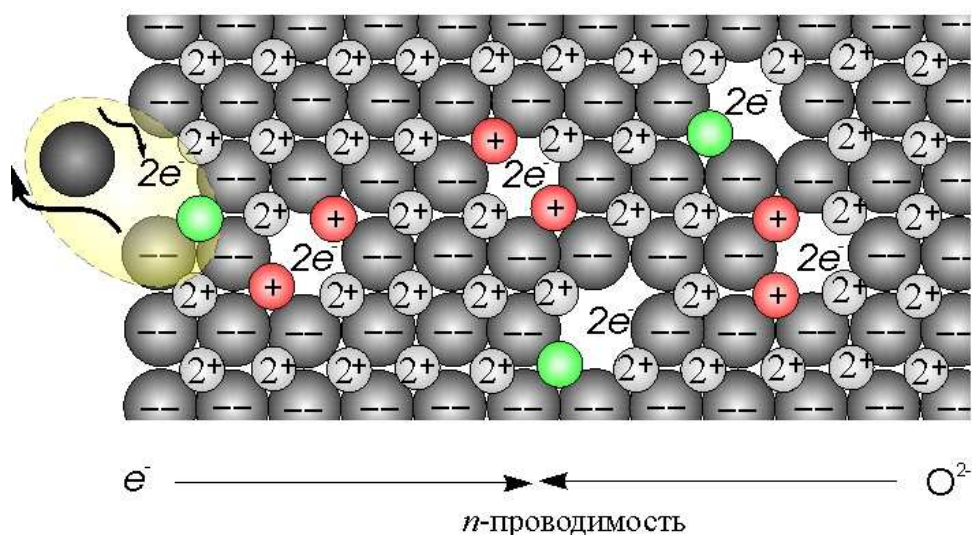


Рис. 48. Плоская схема образования вакансий и появления *n*-проводимости вследствие рассеивания анионных вакансий и «лишних» электронов

Появление «лишних» электронов является обязательным условием сохранения электронейтральности – равенства числа электронов и протонов не только в оксидной фазе в районе вакансии, но и в оксиде в целом, а также в образовавшейся молекуле CO. Соблюдение электронейтральности требует появления «лишних» или «свободных» электронов при удалении кислорода из кристаллической решётки оксида любым способом и независимо от при-

чин удаления – извлечения восстановителем, диссоциации оксида при повышении температуры или вследствие уменьшения парциального давления.

Образовавшиеся единичные анионные вакансии вследствие развитого теплового движения при температуре восстановления рассеиваются в объёме оксида. Рассеивание вакансий осуществляется путём перехода в вакансию любого из окружающих её анионов, вследствие чего движение вакансий происходит несоизмеримо быстрее самодиффузии анионов. При перемещении вакансии вместе с ней обязательно должны перемещаться и «лишние» электроны, что необходимо для соблюдения локальной электронейтральности, поскольку перемещение любой ионной (анионной или катионной) вакансии без соответствующего заряда приводило бы к локальному нарушению баланса положительных и отрицательных зарядов. Локальное нарушение баланса зарядов привело бы к появлению электрического потенциала, который воспрепятствовал бы занятию вакансии соответствующим ионом, вследствие чего движение вакансии должно было бы прекратиться.

Перемещение «лишних» электронов возможно путём их перескока из окружения одного катиона в окружение другого, то есть, по сути, по механизму электрической проводимости металлов. Временное понижение заряда катионов в окружении перемещающейся анионной вакансии можно рассматривать как эстафетное перемещение в решётке оксида восстановительного процесса. При этом движение комплекса «анионная вакансия – электроны» тождественно движению комплекса «анионная вакансия – два катиона уменьшенного заряда» или комплекса «анионная вакансия – атом металла», но без движения самих катионов и атомов.

В первой же анионной вакансии, образовавшейся при извлечении кислорода, «лишние» электроны равновероятно могут быть локализованы любым ближайшим катионом (рис. 49, 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 вакансии появляются признаки металлической связи, а ближайšie к вакансии катионы обладают одновременно и ионной и металлической связью (рис. 49, б).

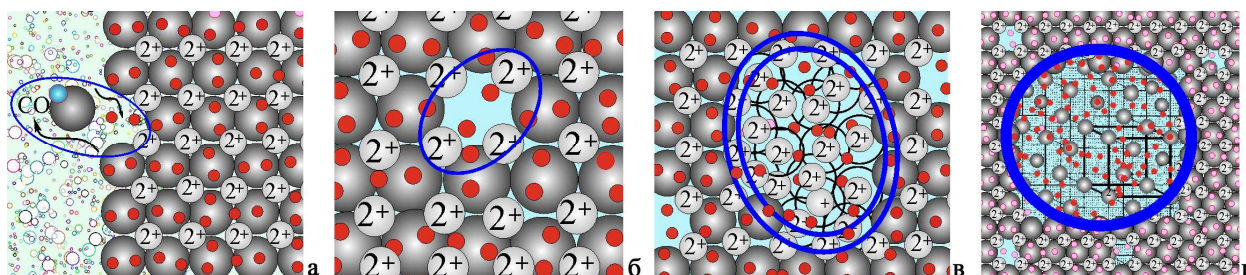


Рис. 49. Появление металлической связи и металлической фазы в оксидах

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. 49, в). При накоплении в местах стока вакансий достаточно большого количества связанных металлической связью катионов они упорядочиваются, образуя кристаллическую решётку металла (рис. 49, 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 материнской оксидной фазе путём изменения координации «лишних» электронов в пустотах атомного масштаба – анионных вакансиях.

В восстановительных условиях «лишние» электроны, формирующие металлическую связь, не могут быть локализованы анионами, а металлические зародыши не могут раствориться в оксидной фазе, так как это должно сопровождаться либо увеличением заряда анионов, либо образованием новых анионов, что невозможно без поступления дополнительного количества кислорода или другого окислителя. Поэтому образующийся при восстановлении металлический зародыш устойчив при любых размерах. Другими словами, при восстановлении металлов в оксидной фазе отсутствует критический размер зародыша, а это означает отсутствие термодинамических затруднений

образования зародыша металла, обусловленных межфазным натяжением материнской (оксидной) и новой (металлической) фаз.

Из изложенного следует также, что место изъятия кислорода из решётки оксида и место выделения металлической фазы могут не совпадать: изъятие кислорода всегда происходит на поверхности оксида, а выделение металлического зародыша может происходить как на поверхности, так и в местах стока вакансий в объёме оксида. При интенсивном образовании кислородных вакансий их слияние (следовательно, и выделение металла) происходит на месте образования, то есть на поверхности. Такой вариант обычно реализуется в случае восстановления металлов из «чистых» оксидов или монометаллических руд, например, железа из богатых железных руд. При восстановлении металлов из бедных и комплексных руд, особенно при высокой температуре и развитом тепловом движении, одиночные вакансии успевают уходить с поверхности в объём оксида.

Как уже отмечалось, движение вакансий сопровождается перемещением электронов от одного катиона к другому, что тождественно перемещению катионов уменьшенного заряда или даже атомов, но без перемещения самих катионов и атомов. Но это происходит лишь в том случае, когда все катионы обладают одинаковой энергией взаимодействия с электронами. Если же на пути движения вакансии встречается катион с более сильным взаимодействием, то между ним и вакансией возникает более сильная связь, и вакансия увлекает за собой такой катион [194-198]. Движение вакансии в этом случае замедляется, её могут догонять другие вакансии, которые также могут буксировать аналогичные катионы, а при слиянии вакансий может образоваться металлическая фаза, образованная рассеянными в оксиде примесными катионами с относительно высоким сродством к электрону. Происходит селективное восстановление катионов в соответствии с величиной их энергии связи с электронами. В нашем случае происходит селективное восстановление железа, а магний, кремний, марганец и другие металлы не восстанавливаются.

## 5.2 Электрохимическая природа механизма восстановления

Из изложенного выше следует, что между оксидом и восстановительной средой на поверхности контакта оксида с восстановителем возникает концентрационный по кислороду гальванический элемент (рис. 50) [199-200].



Рис. 50. Схема концентрационного гальванического элемента, образующегося в восстановительных условиях

В качестве твёрдоэлектролитной мембраны в этом гальваническом элементе выступают растворы остаточных оксидов невосстановленных металлов – магния, марганца, кремния и частично железа. В этих оксидных растворах присутствуют катионы с разным зарядом, что вызывает образование примесных анионных вакансий, а в восстановительных условиях к этим вакансиям добавляются анионные вакансии, образовавшиеся под влиянием восстановителя. Результатом этого является высокая анионно-электронная проводимость (*n*-проводимость) мембраны.

Для подтверждения электрохимической природы процесса восстановления решили осуществить одновременно в одном образце два противоположных процесса – восстановление и окисление. С этой целью провели следующий эксперимент (рис. 51). На поверхность куска обожженной бакальской сидеритовой руды при помощи водного раствора жидкого стекла нанесли силикатную оболочку из молотого кварца, кусок руды уложили на слой угольного порошка, насыпанного на подину муфельной печи. Печь нагрели до

температуры 1200°C, при этой температуре кусок руды выдержали 1 час в атмосфере воздуха. После охлаждения образца с печью образец разрезали, изготовили аншлиф и исследовали на оптическом и электронном микроскопах.

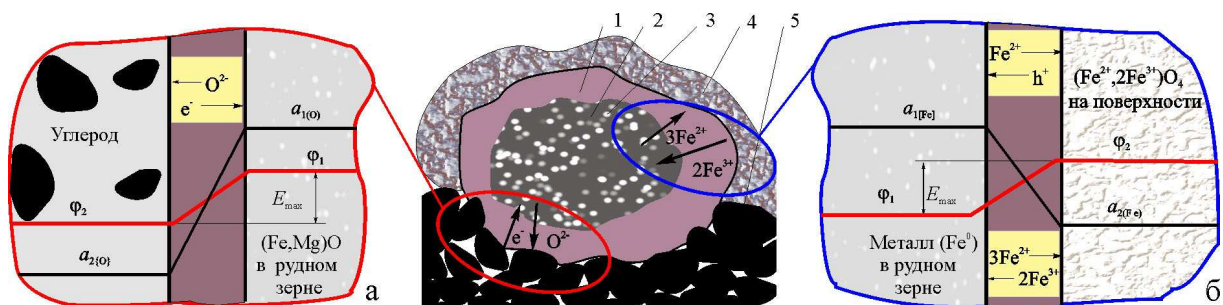


Рис. 51. Схема эксперимента по одновременному восстановлению и окислению железа при работе двух электрохимических элементов – восстановительного (а) и окислительного (б): 1 – силикатная оболочка, 2 – восстановленные оксиды, 3 – выделившийся металл, 4 – слой вюстита, 5 – восстановитель

В результате эксперимента внутри куса 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. 52), что свидетельствует об окислении железа. В объёме куса присутствуют металлическое железо, остатки зёрен магновюстита  $(Fe,Mg,Mn)O$  и силикатная (шлаковая) фаза, являющаяся продуктом взаимодействия силикатов оболочки с оксидами руды. Поскольку процессу восстановления железа предшествовал процесс доразложения карбонатов сидерита, под силикатной оболочкой присутствуют поры, являющиеся, по-видимому, пузырьками  $CO_2$ . К слою вюстита на поверхности примыкает зона, в которой присутствуют частицы не полностью растворившегося металлического железа.

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



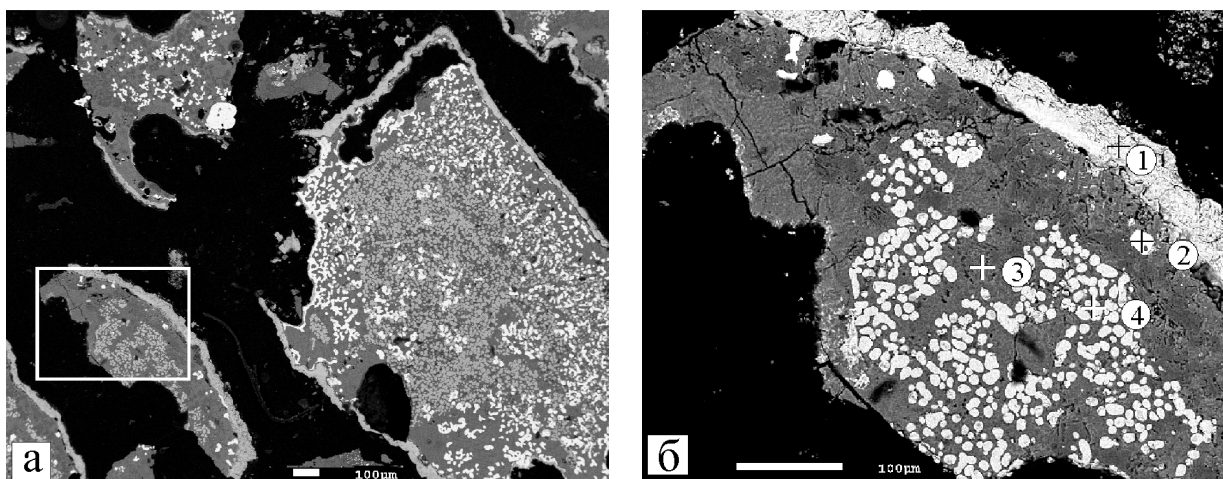


Рис. 52. Образование оксидов на поверхности силикатной оболочки при одновременном восстановлении и окислении железа сидеритовой руды. Содержание элементов (ат. %) в точках анализа:

	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

По аналогии с описанными выше актами восстановления окисление металла при наличии на его поверхности оксидного слоя можно представить, как внедрение атома кислорода в решётку оксида или, что равносильно, как извлечение катиона из решётки оксида (рис. 53). Поскольку в оксиде кислород находится в виде аниона, то преобразование поступающего атома кислорода в анион требует двух дополнительных электронов. Но так как в оксиде свободных электронов нет, то источником дополнительных электронов для кислорода могут быть только катионы оксида, а внедрение кислорода в решётку оксида можно описать реакцией  $\{O\} + (2e) = (O^{2-}) + (2h^+)$ .

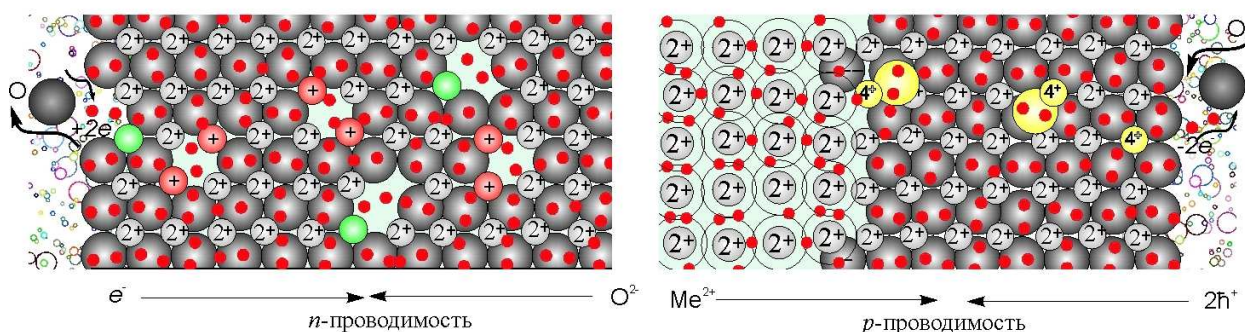


Рис. 53. Разрыхление решётки оксида и анионно-электронная проводимость в оксиде при восстановлении (а), уплотнение решётки и катионно-дырочная проводимость в оксиде при окислении (б)

Внедрение кислорода в решётку оксида ведёт к образованию лишнего аниона и двух связанных с ним электронных пустот – электронных дырок, причём электронные дырки физически могут быть представлены катионами с более высоким положительным зарядом (рис. 53, б).

Извлечение катиона из решётки оксида на поверхность помимо образования катионной вакансии для соблюдения равенства числа электронов и протонов во всех фазах должно сопровождаться также извлечением электронов с образованием в объёме оксида электронных дырок, например, по реакции  $\{O\} + (Me^{2+}) + (2e) = \{MeO\} + (Vk) + (2h)$ . Поэтому независимо от того, внедряется ли кислород в оксидную фазу или извлекает катион металла из объёма оксида с образованием на его поверхности нового соединения у поверхности оксид–окислительная среда образуется две электронные дырки, связанные в кристаллической решётке оксида в первом случае с «лишним» анионом или с катионной вакансией – во втором.

Как и дефектные комплексы, образующиеся при извлечении кислорода из решётки в восстановительных условиях, дефектные комплексы «лишний анион – две электронных дырки» или, что тоже самое, «лишний анион – два катиона повышенного заряда», или, то же самое, «катионная вакансия – электронная дырка» могут рассеиваться в объёме оксида. Местами стока окислительных комплексов может быть только поверхность металла, на которой электронные дырки могут быть заполнены электронами металлической связи при условии одновременного перехода из металлической фазы в оксидную катиона и заполнения им катионной вакансии в оксиде по реакции  $(2h^+) + (Vk) + [2e] + [Me^{2+}] = (Me^{2+})$ . Необходимость одновременного перехода электронов и катионов из металлической фазы в оксидную также обусловлена требованием локальной и общей электронейтральности фаз.

Таким образом, восстановление металлов в оксидной фазе и окисление металла через оксидную фазу заключаются в изменении ионной химической связи на металлическую при восстановлении и металлической на ионную при окислении. Они реализуются ионными смещениями при движении в кри-

сталлической решётке заряженных анионных (при восстановлении) или катионных (при окислении) вакансий.

Несмотря на явную аналогию этих процессов, осуществляются они в принципиально разных условиях, в первую очередь вследствие неодинакового влияния анионных и катионных вакансий на условия массо- и электропереноса. В результате извлечения кислорода образующимися анионными вакансиями плотноупакованная анионная подрешётка разрыхляется, что в сильной степени усиливает массоперенос в решётке оксида (рис. 53, а). При определённой концентрации вакансий может возникнуть даже псевдожидкое состояние, при котором решётка в целом сохраняет устойчивость благодаря связующей роли катионов, а вследствие большого количества анионных вакансий условия массопереноса становятся даже лучше, чем в расплавленном оксиде [201]. В то же время при окислении и в результате внедрения атома кислорода в решётку оксида и в результате извлечения атома металла с образованием катионной вакансии условия массопереноса не только не улучшаются, а наоборот, существенно ухудшаются (рис. 53, б).

Это обусловлено тем, что катионы в оксидах располагаются в тетра- и октапорах плотной или даже плотнейшей (определяется координационным числом) упаковки более крупных анионов, занимая лишь часть пор. Так, элементарная ячейка шпинели содержит 32 аниона кислорода, 64 тетраэдрические и 32 октаэдрические поры. Из 96 пор катионами заполнено всего 24, а 72 поры остаются пустыми. Поэтому появление ещё одной свободной поры лишь уплотняет анионную упаковку вследствие образования более сильных катионов, связанных с катионной вакансией. Следовательно, кристаллическая решётка одного и того же оксида в восстановительных условиях является рыхлой, а в окислительных – плотной. Наиболее плотной является упаковка анионов в решётке высшего стехиометрического оксида.

Кроме того, перемещение и катионов и анионов в решётке оксидов происходит по иным, разным и более сложным траекториям по сравнению с диффузией катионов в решётке металлов, а при анализе условий перемеще-

ния частиц и зарядов необходимо учитывать не только размеры частиц, но и их заряд, а также структуру электрического поля [155-156]. При отсутствии дефектов в решётке диффузия катионов сильно затруднена плотной упаковкой более крупных анионов и наличием у всех частиц электрических зарядов. Даже при наличии большого числа незанятых катионных узлов (тетра- и октапор) катиону для перехода в новую позицию необходимо проскочить через узкое окно между плотно упакованными анионами, размеры которого существенно меньше размеров катиона.

Поэтому условия диффузии катионов определяются количеством не катионных, а анионных вакансий. Диффузия анионов, и катионов существенно облегчается и ускоряется лишь при наличии анионных вакансий.

Существенно различаются при окислении и восстановлении также условия электропереноса. В восстановительных условиях электроперенос осуществляется внешними по отношению к ядру атома электронами, которые легко могут перескочить от одного катиона к другому вследствие малой величины связи с ядром (малого потенциала ионизации). В окислительных условиях дырочная проводимость предполагает на каждом этапе перехода электронной дырки от одного катиона к другому отрыв от ядра атома более глубоко расположенных и более сильно связанных с ядром электронов. Скорость сопряжённого массо- и электропереноса в окислительных условиях в значительной степени определяется потенциалом дальнейшей ионизации уже ионизированных кристаллообразующих катионов. После образования высшего оксида появление электронных дырок, то есть дальнейшая ионизация катионов, уже находящихся в высшей степени окисления, представляется маловероятной. Кроме того, высшие оксиды характеризуются и максимально плотной упаковкой анионов. Поэтому очевидно, что в одинаковых температурных условиях восстановление металлов происходит со значительно большей скоростью по сравнению с окислением. [134-136]



## 5.3 Практические рекомендации по использованию

### железо-магнезиального композита

Как было изложено ранее, получаемый при селективном 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. Металлическая и оксидная фазы представлены смесью очень мелких (порядка 1 мкм) частиц, перемешанных друг с другом и весьма плотно упакованных. Разделить такой композит на железо и оксидный концентрат механическим путём не удалось. Не увенчались успехом и попытки расплавить этот материал.

В продукте металлизации сидероплезита остаточные оксидные частицы представлены преимущественно магнезией. Вследствие высокой (2800°C) температуры плавления магнезии продукт восстановления практически невозможно не только расплавить, но и растворить даже в перегретом металлическом расплаве. Однако продукты селективного восстановления можно и не разделять, так как и восстановленное железо и остаточные оксиды представляют собой ценные компоненты шихты сталеплавильного процесса. Восстановленное первородное железо не содержит примесей цветных металлов и может использоваться вместо чугуна для разбавления этих примесей, вносимых металлическим ломом, а также как основной металлоноситель шихты при производстве стали специального назначения. Оксидная часть продукта представлена преимущественно оксидом магния, который специально вводят в сталеплавильные шлаки с целью уменьшения эрозии магнезиальной футеровки шлаками, а также для нанесения на футеровку тугоплавкого гарнисажа.

Экспериментально показано, что кусочки размером 10...20 мм получаемого при селективном восстановлении железа из сидероплезита металло-оксидного композита очень быстро растворяются в перегретом сталеплавильном шлаке с образованием капель металла и взвеси твёрдых частиц маг-

незии. Высокая скорость растворения обусловлена, по-видимому, интенсивным взаимодействием оксидных компонентов композита с компонентами шлака, в результате которого образуются сложные легкоплавкие шлаковые фазы (см. рис. 46). Металлические капли оседают в шлаке, а твёрдые частицы магнезии слипаются с образованием в шлаке твёрдых конгломератов.

По результатам исследования процессов селективного восстановления железа в сидероплезите, свойств получаемого при этом продукта восстановления и его поведения в сталеплавильной ванне разработаны металлизированный флюсующий шихтовый материал (МФШМ), безотходный способ его получения и технологическое оборудование для производства [198, 202-207].

Как следует из результатов экспериментов, для восстановления железа не требуется тонкое измельчение руды и изготовление рудно-угольных окатышей или брикетов. Селективное восстановление успешно реализуется в кусочках руды размером 10...20 мм. Поэтому для изготовления МФШМ можно использовать рудную мелочь, образующуюся при грохочении сидеритовой руды, селективное восстановление производить на уже хорошо зарекомендовавших себя установках обжига материалов с использованием газообразного и низкокачественного твёрдого топлива. Затраты на производство нового продукта будут сопоставимы с затратами на производство сидеритового концентрата или магнезиальных флюсов при его несравненно более высокой ценности.

Металло-оксидный композит является хорошим шихтовым материалом для использования в сталеплавильном производстве не только в качестве заменителя одновременно магнезиальных флюсов и части металлоносителей для разбавления цветных металлических примесей металлолома. Его целесообразно также использовать в дуговой сталеплавильной печи в виде самостоятельного шихтового материала для получения качественного стального полупродукта и товарных магнезиальных флюсов.

В металлургическом производстве наиболее ощутимый эффект достигается при совмещении разных процессов в непрерывной технологической ли-

нии [208-214]. Для рассматриваемого случая селективного восстановления и извлечения железа из сидеритовой руды с получением двух продуктов – стали и магнезиального флюса процессы удачно объединяются в один технологический цикл путём организации непрерывной последовательной работы восстановительного и плавильного агрегатов, например наклонной трубчатой печи и дуговой сталеплавильной печи (рис. 54).

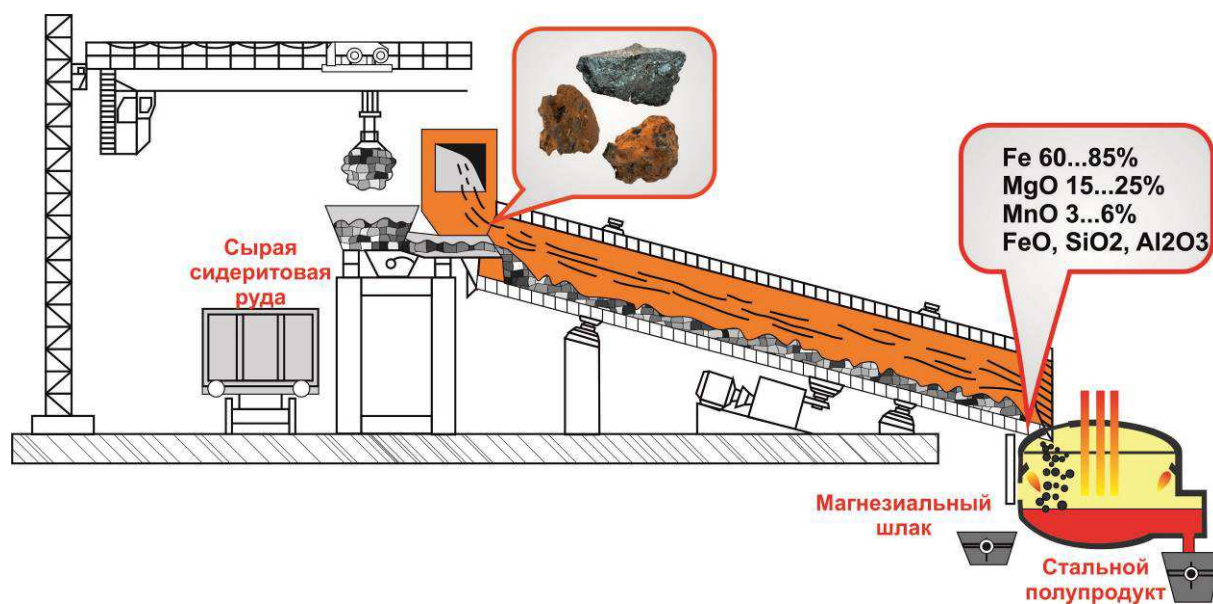


Рис. 54. Схема совмещения процессов восстановления в трубчатой печи и разделения продукта восстановления в ванне дуговой сталеплавильной печи

При этом значительная часть тепла, необходимого для нагрева и разложения сидероплезита, в трубчатую печь будет поступать от выделяющихся из сталеплавильной печи газов, а тепло нагретого в трубчатой печи продукта восстановления возвращаться в ванну дуговой сталеплавильной печи с продуктами металлизации.

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 периодически осуществляется выпуск металла и принудительное удаление кусков конгломерата периклаза, которые могут быть использованы в качестве сырья для производства периклазовых огнеупоров.

Возможность такого совмещения работы трубчатой восстановительной печи и дуговой сталеплавильной подтверждается, в частности, практикой работы по технологии Consteel дуговой сталеплавильной печи Ашинского металлургического завода, в которой тепло отходящих газов используется в тоннельном подогревателе лома при его непрерывной загрузке и периодическом выпуске металла.

Выделяющийся при твёрдофазном восстановлении внутри оксидной фазы металл не загрязняется примесями из восстановителя. Поэтому, несмотря на использование низкокачественного энергетического угля, он не загрязняется серой, фосфором и не насыщается углеродом. После удаления остатков восстановителя и золы, например, простым рассевом горячего продукта на решётке, кусочки продукта восстановления состоят из чистого малоуглеродистого железа и практически чистой магнезии. Стальной полупродукт, получаемый из такого железа, целесообразно использовать для производства наиболее дорогой металлопродукции, например, железного порошка для получения деталей по 3-D модели методом послойного лазерного спекания, или тонкого листа, получаемого по технологии производства полосы по концепции ISP на тонкослябовом литейно-прокатном агрегате или двухвалковой машине по технологии Krupp Thyssen Nirosta GmbH.

Железо-магнезиальный композит, получаемый твёрдофазной металлизацией сидеритовой руды, можно использовать в неразделённом состоянии в электросталеплавильном производстве в качестве заменителя чугуна с целью разбавления примесей, вносимых металлическим ломом, и как источник поступления в шлак MgO, тормозящего эрозию футеровки. В конвертерном производстве он может применяться вместо магнезиальных флюсов, используемых для повышения содержания MgO в шлаках с той же целью, а также как дополнительный источник первородного железа. Таким образом, использование железо-магнезиального композита хорошо вписывается и в схему получения стали из чугуна в конвертерах на интегрированных металлургических комбинатах (рис. 55).

Селективное восстановление железа в сидеритовой руде не требует её предварительного обжига, тонкого измельчения, агломерации или изготовления окатышей, может осуществляться в рудных кусках дешёвыми восстановителями, в том числе низкокачественным энергетическим углем, на уже существующем оборудовании. При отработке технологических параметров восстановления и плавления продукта предлагаемая технология получения стали может оказаться выгодной альтернативой существующей двухстадийной технологии производства стали из чугуна, производимого с добавлением сидеритовой руды доменным процессом. При относительно небольших капитальных вложениях она позволит эффективно производить высококачественную продукцию из руды, используемой в настоящее время в ограниченных масштабах.

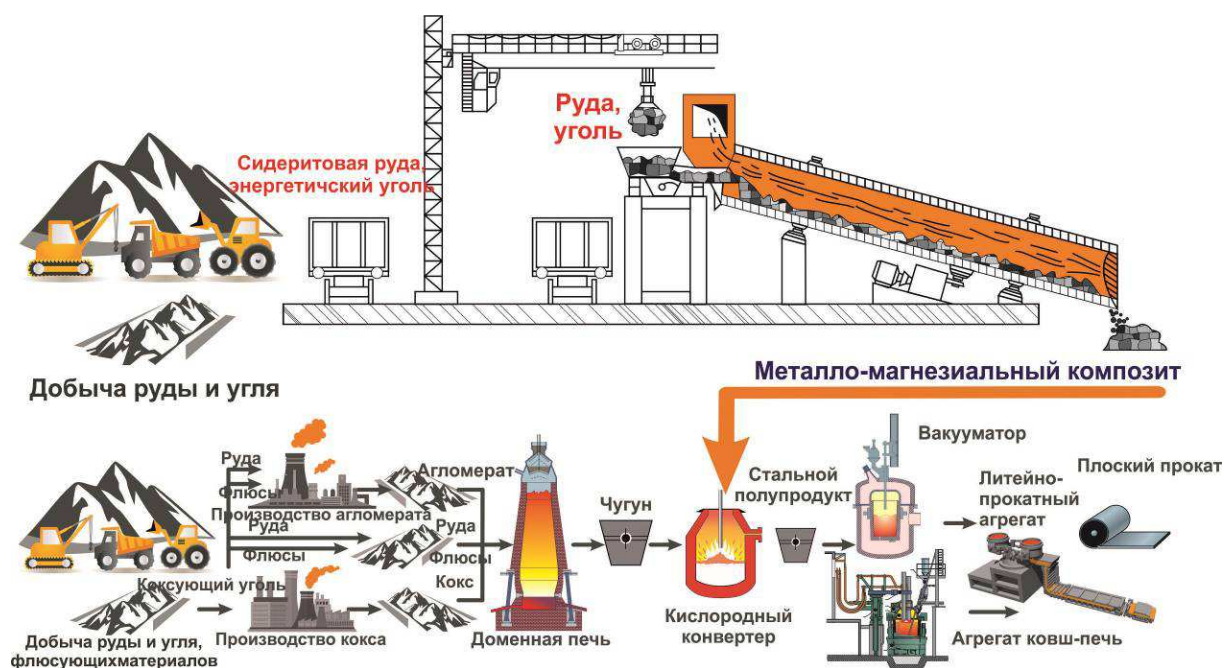


Рис. 55. Схема использования неразделённого композита в конвертерном производстве

Сквозная совмещённая технология переработки сидеритовой руды в высококачественный продукт, основанная на селективном восстановлении железа в кристаллической решётке комплексных оксидов, не только позволит вовлечь в переработку огромные сырьевые ресурсы в регионе с развитой инфраструктурой, но и организовать безотходное эффективное производство высококачественной продукции, соответствующее современному уровню науки и техники.

Безотходная технология переработки комплексных железосодержащих руд с извлечением не только железа, но и других ценных компонентов без глубокой подготовки рудного сырья, использования кокса, производства агломерата, окатышей или брикетов, позволяющая получать чистое первородное железо и концентраты ценных оксидов в уже разработанных, изготавливаемых и используемых в промышленных масштабах агрегатах в полной мере отвечает всем современным требованиям, соответствует уровню науки и техники XXI века.

#### **5.4 Расчет экономического эффекта при использовании продукта металлизации в качестве железо-магнезиального флюса**

Годовое потребление магнезиальных флюсов в России превышает 300 тыс. т. Для замены такого количества содержащегося во флюсах оксида магния потребовалось бы получить и переработать более 1 млн. т разработанного нами металлофлюса, в котором будет содержаться более 0,8 млн. т чистого первородного железа и 200 тыс. т концентрата оксида магния. С учётом потерь газов ( $\text{CO}_2$ ) при разложении карбонатов сидероплезита и кислорода при селективном восстановлении железа для этого потребуется переработать порядка 1,8 млн.т сидероплезита.

При использовании в качестве материала, повышающего содержание оксида магния в сталеплавильных шлаках, в зависимости от шлакового режима расход разработанного нами материала может достигать 3 % от массы стали, выплавляемой в электропечах, и 7 % от массы стали, обрабатываемой в конвертерах. Производство стали в Российской Федерации в 2016 году составило порядка 70 млн. т, а соотношение количества стали, выплавляемой в электропечах, и стали, производимой кислородно-конвертерным процессом, составляет примерно 1:3. При этом в электросталеплавильном производстве возможно использование до 0,5 млн. т материала (375 тыс. т первородного железа и 125 тыс. т магнезиального концентрата), а предприятия полного металлургического цикла смогут переработать 3,7 млн. т материала. В конвертеры с этим материалом будет внесено 2,7 млн. т первородного железа и

примерно 1 млн. т магнезиального концентрата. Для получения такого количества композиционного материала потребуется порядка 9 млн. т сидероплезита в год. Это примерно в 3 раза выше существующего годового уровня добычи Бакальского рудоуправления. Расчет себестоимости металлофлюса при обжиге во вращающейся печи представлен в табл. 25. В ней указана стоимость исходных материалов и пересчет на стоимость готовой продукции. Получаемый из 1 т руды металлофлюс может быть реализован не менее чем на 20 % дороже своей себестоимости.

Таблица 25. – Расчет себестоимости железо-магнезиального композита

Приход материалов	кг	Цена за ед.	Итого	Получено материалов	кг	Цена за т.	Итого
Руда	1000	1500	1500	Железо-магнезиальный композит: Железо Флюс			
Уголь	300	3500	1050		525		4200
Природный газ, м <sup>3</sup>	100	4	400		400	8000	3200
Оборудование			500	125	8000	1000	
<b>Итого</b>			<b>3450</b>	<b>Итого</b>			<b>4200</b>

Отсюда следует, что стоимость материалов, используемых для наведения высокомагнезиальных шлаков, значительно выше стоимости предлагаемого нами материала.

Основные характеристики материала, получаемого из сидероплезита Бакальских месторождений, представлены в табл. 26. В зависимости от состава руды материал может иметь различные составы, примеры расчетов которых представлены в Приложении 1.

Таблица 26. – Состав КМФШМ (на основе данных о составе концентрата, поставляемого Бакальским рудоуправлением)

Компонент	Fe	MgO	SiO <sub>2</sub>	MnO	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Примесные оксиды	S	P
Количество, масс. %	<b>63.60</b>	<b>17.62</b>	9.25	2.79	2.76	2.59	1.02	0.21	0.15

## 5.5 Выводы по главе 5

1. 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.
2. Показано, что селективное твердофазное восстановление и выделение металлического железа происходит в объёме комплексного оксида в окружении анионов кислорода по электрохимическому механизму.
3. Установлено, что восстановление осуществляется посредством передачи электронов от восстановителя к восстанавливаемым катионам в объёме оксида по остаточным оксидам, образованным катионами невосстанавливаемых металлов.
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.
5. Показано, что превращение катионов железа оксидной фазы в катионы металлической фазы происходит минуя стадию образования атомов и без термодинамических затруднений, обусловленных межфазным натяжением новой фазы.
6. Предложена технологическая схема и набор технологического оборудования для безотходной малозатратной ресурсосберегающей технологии переработки кусковой сидероплезитовой руды с получением комплексного материала – железо-магнезиального флюса.



## 6. 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 объёме комплексного оксида в окружении анионов кислорода.

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

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 высокомагнезильного флюса для повышения стойкости футеровки сталеплавильных агрегатов.

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

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ветошкина, О.С. Сидерит мезозойских отложений нижневычегодской впадины: автореферат дис. ... канд. геол.-мин. наук / О.С. Ветошкина. – Сыктывкар. Изд-во Института геологии Коми НЦ УрО РАН, 2006. – 21 с.
2. Паффенгольц, К. Н. Геологический словарь в 2-х томах / Под редакцией К.Н. Паффенгольца и др. // Недра. – М 1978.
3. Горная энциклопедия. – М.: Советская энциклопедия. Под редакцией Е.А. Козловского. 1984–1991.
4. Бетехтин А.Г. Минералогия – М.: Государственное издательство геологической литературы, 1950. — 956 с
5. Леонтьев, Л.И. Пирометаллургическая переработка комплексных руд: Л.И. Леонтьев, Н.А. Ватолин. – Москва: Изд-во Металлургия, 1997. – 432 с.
6. Оолитовые бурые железняки Кустанайской области и пути их использования, М., 1956. В. М. Григорьев.
7. Горный энциклопедический словарь, т. 3. / Под ред. В. С. Белецкого. – Донецк: Восточный издательский дом, 2004. – 752 с. ISBN 966-7804-78-X
8. Яницкий Я.Л., Сергеев О.П. Бакальские железорудные месторождения и их генезис. – М., изд-во АН СССР, 1962, 111 с.
9. М.Т. Крупенин. Условия формирования сидеритоносной бакальской свиты нижнего рифея (Южный Урал). Екатеринбург. УрО РАН, 1999, 258 с.
10. Производственные технологии. Системность производственных технологий / К.К. Бубен. – Мн.: ООО «БИП-С Плюс», 2005 – 97 с.
11. Юсфин Ю. С., Пашков Н. Ф. Metallургия железа. – М.: Академкнига, 2007.
12. Князев В. Ф., Гиммельфарб А. И., Неменов А. М. Бескоксовая металлургия железа. – 1972.
13. <http://www.worldsteel.org/>
14. Несообразности металлургии: научная монография / В. В. Павлов; Урал. гос. горный университет. третье изд., переработанное и дополненное. Екатеринбург: Изд-во УГГУ, – 2013. – 212 с.
15. Кудрин В. А. Теория и технология производства стали: Учебник для вузов. – М.: «Мир», ООО «Издательство АСТ», – 2003. – 528с.
16. Pre-reduction and characteristics of Kazakhstan ore samples / S. McCullough, S. Hockaday, C. Johnson, N.A. Barcza. // XII INFACON. – 2010. –Р. 249–257.
17. Предварительное восстановление хромовой руды с использованием отечественного восстановителя и различных связующих / А.Е. Шотанов, М.С. Досекенов, М.С. Алмагамбетов, А.М. Акуов // МНТК АО «ТНК «Казхром». – 2012. – С. 71–83.

18. Рошин А. В., Шотанов А. Е. Влияние технологических параметров подготовки шихты на степень восстановления хрома из рудоугольных брикетов //Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Metallургия. – 2014. – Т. 14. – №. 4.
19. Курунов И. Ф. Прямое получение железа и бездоменная металлургия чугуна в XXI веке //Металлург. – 2010. – №. 6. – С. 27–31.
20. Асанов А. В. Твердофазная металлизация и жидкофазное разделение продуктов восстановления титаномагнетитовых руд и концентратов: дис. – Челябинск: диссертация кандидата технических наук: 05.16. 02/Асанов Антон Викторович, 2010.
21. Байсанов А. и др. Исследование обогатимости железомарганцевой руды Жайремского ГОКа. – 2006.
22. Рошин В.Е., Асанов А.В., Рошин А.В. Возможности двухстадийной переработки концентратов титаномагнетитовых руд. Электрометаллургия. – 2010. – № 6. – С. 15–25.
23. Рошин В. Е., Потапов К. О. Селективное восстановление и пирометаллургическое извлечение железа из шламов медеплавильного производства //Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Metallургия. – 2014. – Т. 14. – №. 3.
24. Cheeley R. Gasification and the Midrex Direct Reduction Process // Gasification Technologies Conference, San Francisco, California. – 1999.
25. Atsushi M., Uemura H., Sakaguchi T. MIDREX® processes //Kobe Steel Eng. Rep. – 2010. – Т. 60. – №. 1. – С. 5–11.
26. Honeyands T., Varcoe D., Trotter D. Optimizing the Continuous Feeding of HBI to Produce Quality Steel from the EAF //SEAFSI Japan Conference. – 2002.
27. Caffer G. et al. Understanding the Melting Characteristics of HBI in Iron and Steel Melts //SEAFSI Quarterly. – 2005. – Т. 34. – №. 1. – С. 16–28.
28. Панычев А. А. Оптимизация и автоматизация управления ходом вращающейся трубчатой печи при переработке железосодержащего сырья //Черные металлы. – 2006. – №. 10. – С. 7–13.
29. Kumar P. P. et al. Factors affecting fuel rate in Corex process //Ironmaking & steelmaking. – 2013.
30. Hasanbeigi A., Arens M., Price L. Alternative emerging ironmaking technologies for energy-efficiency and carbon dioxide emissions reduction: a technical review //Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2014. – Т. 33. – P. 645–658.
31. Witt P. J., Feng Y., Davis M. P. Modelling thermal effects in the molten iron bath of the hismelt reduction vessel //Progress in Applied CFD. – 2015. – P. 169.

32. Fruehan R. J. New steelmaking processes: drivers, requirements and potential impact // *Ironmaking & Steelmaking*. – 2013.
33. Tanaka H., Miyagawa K., Harada T. FASTMET®, FASTMELT®, and ITmk3: Development of new coal-based ironmaking processes // *direct from midrex from the hearth*, Winter. – 2007. – Т. 2008. – Р. 8–13.
34. Tateishi M. et al. Development of EAF Dust Recycling and Melting Technology Using the Coal-based FASTMELT® Process // *Direct from Midrex*. – 2008.
35. Joyner K. E. FASTMET/FASTMELT: the final steps in waste recovery // *Revue de Metallurgie, Cahiers d'Informations Techniques (France)*. – 2000. – Т. 97. – №. 4. – Р. 461–469.
36. Роменец В. А. Процесс Ромелт // М.: МИСИС, Издательский дом «Руда и Металлы». – 2005.
37. Технологическая оценка реализации процесса РОМЕЛТ в классическом и двухзонном вариантах. Роменец В.А., Валавин В.С., Похвиснев Ю.В. *Металлург*. – 2014. – № 1. – С. 45–50.
38. Шостак М. Н. Синтиком – материал, альтернативный чугуну. – 2013.
39. Дорофеев Г. А. и др. Синтиком – первородная металлошихта для электросталеплавильного производства при выплавке качественной стали // *Электрометаллургия*. – 2008. – №. 7. – С. 28–33.
40. Дорофеев Г. А. Перспективы применения синтетических композиционных материалов в электродуговых печах // *Сталь*. 2015. – № 10. – С. 13–16.
41. J. Zhang, O. Ostrovski, Cementite Formation in CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>-Ar Gas Mixture and Cementite Stability, *ISIJ International*, 41 (2001) 333–339.
42. J. Zhang, A. Schneider, G. Inden, Effect of Gas Composition on Cementite Decomposition and Coke Formation on Iron, *Corrosion Science*, 45 (2003) 281–299.
43. Вусихис А.С., Гуляков В.С., Кудинов Д.З. Анализ эффективности использования бакальских сидеритов в металлургических процессах. *Металлургические процессы и оборудование*. 2013. № 2 (32). С. 16–24.
44. Бигеев В.А., Колесников Ю.А., Сергеев Д.С. Состояние и перспективы использования сидеритовых руд бакальского месторождения в черной металлургии. *Теория и технология металлургического производства*. 2013. № 1 (13). С. 6–8.
45. Вусихис А.С., Леонтьев Л.И., Кудинов Д.З., Шешуков О.Ю. Анализ современных методов переработки сидеритовых руд. *Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова*. 2011. № 3. С. 49–52.
46. Запарнюк М.Н., Нешпоренко Е.Г. Определение термодинамических условий энергоэффективной переработки сидеритовых руд. *Наука и производство Урала*. 2015. № 11. С. 2–3.

47. Ключковский С.П., Савченко И.А., Смирнов А.Н., Сысоев В.И. Комплексный подход к переработке сидеритовых руд Бакальского месторождения. Наука и производство Урала. 2014. № 10. С. 28–31.
48. Шешуков О.Ю., Некрасов И.В., Метелкин А.А. Сидерит как охладитель конвертерной плавки стали из углеродистого полупродукта. Сталь. 2014. № 3. С. 22–24.
49. Шешуков О.Ю., Некрасов И.В., Метелкин А.А., Егиазарьян Д.К., Кудинов Д.З., Сапожникова Т.В. Подготовленные сидериты и их использование в конвертерном процессе. Теория и технология металлургического производства. 2014. № 2 (15). С. 38–42.
50. Бигеев В.А., Колесников Ю.А. Прогнозирование технологических параметров выплавки стали в конвертере с использованием сидерита. Теория и технология металлургического производства. 2011. № 11. С. 30–36.
51. Михеенков М.А., Шешуков О.Ю., Вязникова Е.А., Овчинникова Л.А. Новая технология переработки бакальских сидеритов с получением железосодержащих материалов. Черная металлургия. 2016. № 6 (1398). С. 39–42.
52. Вусихис А.С., Кудинов Д.З., Леонтьев Л.И. Восстановительный обжиг рудоугольных окатышей из бакальских сидеритов. Теория и технология металлургического производства. 2011. № 11. С. 21–24.
53. Вусихис А.С., Леонтьев Л.И., Шешуков О.Ю. Анализ процессов металлизации и их применимость к бакальским сидеритам. Теория и технология металлургического производства. 2011. № 11. С. 8–12.
54. Жунев А.Г., Юрьев Б.П., Бланк М.Э. Интенсификация процессов обжига и агломерации сидеритовых руд // Бюл. ЦНИИ информ. и техн.-экон. исслед. черной металлургии. – 1988. – № 3. – С. 2–13.
55. Muhl O. Erfahrungsbericht uber die Scwertube – Lyklonge an Steirishen Erzberg // Berg und Hutten – mannische. – 1981. – Bd. 126. – № 8. – P. 344–348.
56. Жунев А.Г. Исследования высокотемпературного обжига бакальских сидеритов и применение обожженных сидеритов в доменной плавке. Автореф. дис. канд. техн. наук. – Челябинск, 1965. – 28с.
57. Шинкоренко С.Ф., Белецкий Е.П., Ширяев А.А. Справочник по обжиганию руд черных металлов. – М.: Недра, – 1980. – 527 с.
58. Жунев А.Г. Колесанов Ф.Ф. К вопросу об удалении серы при обжиге сидеритов Бакальского месторождения // Сталь. – 1965, – №9. – С. 791–794.
59. Колесанов Ф.Ф., Гаврин Э.Г., Шумаков Н.С. Подготовка к плавке железных руд Южного Урала // Доменный процесс по новейшим исследованиям. – М.: Металлургиздат, – 1963. – С. 46–71.

60. Подготовка бакальских сидеритов к доменной плавке путем обжига / А.Г. Жунев, Б.А. Савельев, Ф.Ф. Колесанов и др. // Теория и практика металлургии. Труды НИИМ. Вып. 4 – Челябинск: Металлургиздат, – 1961, – С. 38–43.
61. Опытные доменные плавки подготовленных бакальских сидеритов с получением высокомагнезиальных шлаков / Г.П. Вяткин, Л.Я. Гаврилюк, А.Г. Жунев и др. // Сталь. – 1966. – № 3. – С. 17–21.
62. Использование подготовленных бакальских сидеритов к доменной плавке / Вяткин Г.П., Гаврилюк Л.Я., Жунев А.Г. // Теория и практика металлургии: тр. НИИМ. Челябинск, – 1966. – № 8. – С. 10–19.
63. Жунев А.Г., Федоренко Н.В., Шумаков Н.С. Подготовка сидеритовых руд к плавке в доменных печах // Бюллетень ЦНИИ и ТЭИ ЧМ. – 1967. – № 4. – С. 1–4.
64. Жунев А.Г., Шумаков Н.С., Братченко Л.Н. К вопросу об использовании бакальских сидеритов и их подготовки к доменной плавке // Сталь. – 1966. – № 3. – С. 137–149.
65. Опытные плавки с участием в шихте бакальских сидеритов / В.П. Вяткин, Л.Я. Гаврилюк, М.Я. Остроухов др. // Шлаковый режим доменных печей. М.: Металлургия, – 1961. – 350 с.
66. Вязкость высокомагнезиальных шлаков / Вяткин Г.П., Жило Н.Л., Остроухов М.Я // Теория и практика металлургии: тр. НИИМ. Челябинск, – 1961. – № 4. – С. 26–32.
67. Жунев А.Г., Федоренко Н.В. Магнитная сепарация кусковых бакальских сидеритов, обожженных в шахтной печи // Теория и практика металлургии. Труды НИИМ. Челябинск, – 1970. – №2 – С. 10–15.
68. Ахлюстина А.И. Подготовка сидеритовых руд Бакальского месторождения к доменной плавке // Горный журнал. – 1965. – № 7. – С. 32–37.
69. Окислительный обжиг сидеритовых руд в шахтных печах / А.Г. Жунев, Н.В. Федоренко, В.В. Червоткин и др. // Окускование железных руд и концентратов: тр. Уралмеханобра. Свердловск, – 1976. – № 3. – С. 28–38.
70. Обогащение обожженных бакальских сидеритовых руд / Н.В. Федоренко, А.Г. Жунев, Е.С. Гусев, Л.В. Суркова // Горный журнал. – 1976. – № 7. – С. 58–61.
71. Совершенствование процесса окислительного обжига сидеритовой руды и конструкции шахтных печей / М.Э. Бланк, А.Г. Жунев, Т.А. Пермяков и др. // Интенсификация процессов окускования железорудного сырья. Труды Уралмеханобра. – Свердловск, – 1985. – С. 64–75.
72. Колокольцев В.М., Бигеев В.А., Ключковский С.П., Смирнов А.Н., Бесмертных А.С. Применение методов пиро- и гидрометаллургии для перера-

- ботки сидеритовых руд. Горный журнал. Черные металлы Специальный выпуск. – 2012. – 22–24 с.
73. Медведев А.С. Выщелачивание и способы его интенсификации. – М.: МИСИС, 2005. – 240 с.
74. Комплексная переработка сидеритовых руд с высоким содержанием оксида магния / Бессмертных А.С., Бигеев В.А, Ключковский С.П., Смирнов А.Н. // Сб. материалов VIII конгресса обогатителей стран СНГ. – М.: МИСИС, – 2011. – Т.1. – С.70–72
75. Смирнов, А.Н. Подготовка высокомагнезиальных сидеритов Бакальского рудного поля к металлургическому производству методами пиро- и гидрометаллургии / А.Н. Смирнов, И.А. Савченко, М.Ю. Турчин // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия «Металлургия». – 2016. – Т. 16. – № 3. – С. 63–69.
76. Ключковский, С.П. Разработка физико-химических основ комплексного использования высокомагнезиальных сидеритов / С.П. Ключковский, А.Н. Смирнов, И.А. Савченко // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. – 2015. – № 1 (49). – С. 26–31.
77. Савченко И. А. Подготовка высокомагнезиальных бакальских сидеритовых руд к металлургическому производству методами пиро- и гидрометаллургии: дис. – Магнитогорск, диссертация кандидата технических наук: 05.16.02 – Металлургия черных, цветных и редких металлов, 2016
78. К вопросу использования бакальских сидеритов в доменной плавке / В.В. Михайлов, Б.З. Кудинов, В.И. Жучков, А.В. Ченцов // Передовой опыт горнорудной промышленности Южного Урала. – Челябинск, – 1958. – С. 27–33.
79. Оценка и перспективы развития сырьевой базы черной металлургии Челябинского района / М.В. Васильев, А.С. Вьюхина, Е.П. Дороненко и др. – Свердловск. – 1964. – 112 с.
80. Мальков, Н.В. Оценка возможности использования высокомагнезиальных бакальских сидеритовых руд для получения чугуна в электрической рудовосстановительной печи/ Н.В. Мальков, А.В. Роцин, В.Е. Роцин // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия "Металлургия". – Челябинск: Изд. ЮУрГУ, 2003. – №2 (18). – С. 20–24.
81. Вяткин Г.П., Морозов А.Н., Поволоцкий Д.Я., Роцин В.Е., Мальков Н.В. Перспективы производства стали по классической схеме заводами Челябинской области / Современные проблемы электрометаллургии стали // Тезисы докладов IX Международной конференции. – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 1995. – С.4–5.



82. Роббит А. Дж. Е. Практика электроплавки. М.: Metallurgizdat, 1960 – 400 с.
83. Толстогузов Н.В. Теоретические основы и технология плавки кремнистых и марганцевых сплавов. – М.: металлургия, 1992. – 239 с.
84. Allibert M., Gaye H. Slag Atlas. 2nd edition. – Dusseldorf: Stahleisen, 1995. – 634 p.
85. Naiker O. The development and advantages of Xstrata Premus process / O. Naiker // INFACON XI. – Delhi, India. – 2007. – 112–119 pp.
86. Хитрик С.И. Электрометаллургия ферросплавов / С.И. Хитрик, Б.И. Емлин, М.И. Гасик, А.В. Рабинович – М.: Металлургия, 1984. – 148 с.
87. Y. Xiao. Solid state reduction of chromite with CO / Y. Xiao, C. Schuffeneger, M. Reuter, L. Holappa // INFACON 6. – Cape Town, South Africa, 2004. – 26–35 pp.
88. O.Tsuge, Sh.Kikuchi, k.Tokuda, Sh.Ito, I.Kobayashi, A.Uragami. Successful iron nugget production at ITmk3 pilot plant. 61-st Ironmaking Conference Proceeding. 2002, Nashvill, Tenn., USA, – p.511–519.
89. Пат. 2483118 Российская Федерация, МПК С21В11/06, С21В13/08. Способ металлизации сидеритового сырья с получением гранулированного чугуна и железистомагнезиального шлака / В.Ф. Рашников, Б.А. Дубровский, В.В. Галкин, Н.В. Панишев, Э.В. Князев, В.А. Авраменко, В.И. Гладских, А.Н. Кошкалда, В.А. Борисенко, А.В. Гаврилов. – № 2011149499/02; заявл. 05.12.2011; опубл. 27.05.2013, Бюл. № 15. – 6 с.
90. Пат. 2490332 Российская Федерация, МПК С21В11/06, С21В13/08. Способ металлизации железорудного сырья с получением гранулированного чугуна / В.Ф. Рашников, Б.А. Дубровский, В.В. Галкин, Н.В. Панишев, Э.В. Князев, В.А. Авраменко, В.И. Гладских, А.Н. Кошкалда, В.А. Борисенко, А.В. Гаврилов. – № 2011149500/02; заявл. 05.12.2011; опубл. 20.08.2013, Бюл. № 23. – 5 с.
91. Пат. 2087542 Российская Федерация, МПК7 С21В13/00. Способ пирометаллургического обогащения комплексных железосодержащих материалов / Н.А. Ватолин; А.С. Вусихис; В.И. Двинин; Л.И. Леонтьев; С.Г. Майзель; С.В. Шаврин. – № 94041489/02; заявл. 16.11.1994; опубл. 20.08.1997.
92. Вусихис, А. С. Термообработка и пирометаллургическое обогащение сидеритовой руды: диссертация ... кандидата технических наук: 05.16.02. – Екатеринбург, 1994. – 113 с.
93. Костромитин П.Ю. Разработка технологической схемы и оборудования для производства металлизированного полупродукта и переработка его в ДСП. – Челябинск: ЮУрГУ, кафедра ПМП, 2010, – 123 с.

94. Технология выплавки стали в ДСП-135 ПАО "Северский трубный завод" под магнезиальными шлаками рационального состава. Ушаков М.В., Бабенко А.А., Спиринов С.А., Степанов А.И., Кузьякин В.Г., Белев А.А. В сборнике: Перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершенных фундаментальных исследований и НИОКР Труды научно-практической конференции с международным участием и элементами школ молодых ученых. 2015. С. 191–195.
95. Влияние химического и фазового состава магнезиальных шлаков на эффективность их вспенивания в процессе выплавки в ДСП. Ушаков М.В., Бабенко А.А., Кузьякин В.Г., Степанов А.И., Цикарев В.Г. В сборнике: Современные проблемы электрометаллургии стали Материалы XVI Международной конференции. В 2-х частях. 2015. С. 50–56.
96. Повышение стойкости футеровки конвертеров при переделе углеродистого полупродукта на сталь. Бабенко А.А., Смирнов Л.А., Фомичев М.С., Данилин Ю.А., Кривых Л.Ю., Мухранов Н.В., Левчук В.В., Савельев М.В., Ремиго С.А. Черная металлургия. 2013. № 8 (1364). С. 59–63.
97. Phase composition of magnesia converter slag and improved wear resistance of the linings slag coating. Babenko A.A., Krivykh L.Y., Mukhranov N.V., Levchuk V.V., Remigo S.A., Savelev M.V. Steel in Translation. 2012. T. 42. № 2. С. 114–117.
98. Освоение комплекса технологических приемов повышения стойкости футеровки конвертеров при переделе углеродистого полупродукта на сталь. Бабенко А.А., Смирнов Л.А., Фомичев М.С. Сталь. 2012. № 11. С. 15.
99. Кожухов А. А. Развитие научных основ вспенивания сталеплавильных шлаков с целью повышения энерготехнологических показателей производства стали в дуговых сталеплавильных печах: дис. Москва: диссертации на соискание учёной степени доктора технических наук: Специальность 05.16.02 – «Металлургия чёрных, цветных и редких металлов», 2016 г.
100. Kim H.S. Foaming behavior of  $\text{CaO-SiO}_2\text{-FeO-MgO}_{\text{satd-X}}$  ( $X = \text{Al}_2\text{O}_3, \text{MnO}, \text{P}_2\text{O}_5, \text{and CaF}_2$ ) slags at high temperatures /H.S. Kim, D.J. Min, J.H. Park //ISIJ International, Vol. 41 (2001). – № 4. – Pp. 317–324.
101. Шалимов А.Г. Формирование вспененных шлаков в дуговой сталеплавильной печи. //Электрометаллургия, №9, 2013, с. 8–13.
102. Аксельрод, Л.М. Повышение стойкости футеровки ДСП путем использования  $\text{MgO-CaO}$ -флюса / Л.М. Аксельрод, М.Б. Оржих, И.В. Кушнерев // Электрометаллургия. – 2009. – №11. – С. 9–13.
103. Gruner L. Traité de métallurgie. – Dunod, 1875. – Т. 1.

104. Механизм взаимодействия оксидов металлов с углеродом. Рябчиков И.В., Пашнёв В.А., Пименов Д.Ю., Феколин П.В., Ердаков И.Н. // *Металлург.* – 2016. – № 7. – С. 25–28.
105. Химизм восстановления железа и хрома из оксидов углеродом. Рябчиков И.В., Мизин В.Г., Яровой К.И. // *Сталь.* – 2013. – № 6. – С. 30.
106. Дигонский С.В. Карботермическое восстановление металлов из неокискованного сырья. Автореф. дис. докт. техн. наук. – Челябинск, 2008. – 43с.
107. Хауффе К. Реакции в твердых телах и на их поверхности. Т.1. – М.:, 1961. – 415 с.
108. Есин О.А., Гельд П.В. Физическая химия пирометаллургических процессов. Свердловск: Metallurgizdat, 1962. – 671 с.
109. Воронцов Е.С. К вопросу о механизме восстановления железа из его окислов // *Известия ВУЗов. Черная металлургия.* – 1964, №2. – С. 13–18.
110. Елютин В.П., Павлов Ю.А. Высокотемпературные материалы. – М.: Металлургия, 1972. – 264 с.
111. Ростовцев С.Т., Симонов В.К., Ашин А.К., Костелов О.Л. Механизм углетермического восстановления окислов металлов // *Механизм и кинетика восстановления металлов: Сб. науч. тр.* – М.: Наука, – 1970. –С.24–31.
112. Гельд П.В., Есин О.А. Процессы высокотемпературного восстановления. – Свердловск: Metallurgizdat, 1957. – 375 с.
113. Львов Б.В., Савин А.С. Автокаталитический механизм карботермического восстановления труднолетучих оксидов в графитовых печах для атомно абсорбционного анализа // *Журнал аналитической химии.* Том XXXVIII. Вып. 11. – 1983. – С. 1925–1932.
114. Любимов В.Д., Швейкии Г.П., Афонин Ю.Д. и др. Исследование газообразных продуктов реакций восстановления оксидов переходных металлов углеродом // *Известия АН СССР. Металлы.* 1984. – №2. – С. 57–65.
115. Кинетические особенности карботермического восстановления уральских хромовых руд / И.Ю. Пашкеев, Г.Г. Михайлов, А.В. Сенин, М.В. и др. // *Современные проблемы электрометаллургии стали: Материалы XI Международной конференции.* – Челябинск. Изд. ЮУрГУ, – 2001. – 243 с.
116. Carbon in solidphase reduction of oxides. Senin A.V. // *Solid State Phenomena.* – 2016. – Т. 870. – Pp. 578–583.
117. «Газофазно-твердофазная» схема карботермического восстановления оксидов. Сенин А.В. // в сборнике: *Современные проблемы электрометаллургии стали Материалы XVI Международной конференции.* В 2-х частях. – 2015. – С. 133–138.

118. Твердофазное карботермическое восстановление оксидов с участием газообразных частиц. Сенин А.В. // в сборнике: *Металлургия: технологии, инновации, качество* под общей редакцией Е.В. Протопопова. – 2015. – С. 36–41.
119. Welty J. R. et al. *Fundamentals of momentum, heat, and mass transfer*. – John Wiley & Sons, – 2009
120. On a new ironmaking process to produce hydrogen and reduce energy consumption. – ProQuest, – 2008.
121. Роцин В. Е., Роцин А. В., Мальков Н. В. Электрохимический механизм пирометаллургического восстановления вкрапленных хромитовых руд // *Электromеталлургия*. – 2000. – №. 6. – С. 38–44.
122. Роцин А. В., Роцин В. Е. Кристаллохимические превращения в рудах при твердофазном восстановлении // *Вестник ЮУрГУ. Сер. Metallургия*. – 2004. – №. 4. – С. 37–45.
123. Роцин А. В. и др. Последовательность кристаллохимических превращений при твердофазном восстановлении титаномагнетитовой руды // *Вестник ЮУрГУ. Сер. Metallургия*. – 2003. – С. 14–19.
124. Роцин В. Е., Роцин А. В., Мальков Н. В. Механизм химического взаимодействия и превращения оксида в металл при твердофазном восстановлении вкрапленных хромитов // *Актюбинск: Изд-во «Нобель»*. – 2003. – С. 410–417.
125. Роцин В. Е. и др. Твердофазное восстановление хрома из бедных хромовых руд // *Электromеталлургия*. – 1999. – №. 11. – С. 22–30.
126. Роцин А. В., Грибанов В. П., Асанов А. В. Селективное восстановление и пирометаллургическое разделение металлов титаномагнетитовых руд // *Вестник ЮУрГУ. Серия: Metallургия*. – 2006. – №. 10 (65).
127. Volmer, M., A. Weber: *Z. phys. Chem.* 119 (1926) – P. 277–301.
128. Volmer, M.: *Die kinetic der phasenbildung*. Dresden u. Leipzig 1939.
129. Богданди Л. Ф., Энгель Г. Ю. Восстановление железных руд. – 1971.
130. Кристаллохимические преобразования в оксидах при металлизации бедных и комплексных железосодержащих руд. Роцин А.В. диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук / Южно-Уральский государственный университет. – Челябинск, – 2007.
131. Роцин В. Е., Роцин А. В., Рябухин А. Г. Электрическая проводимость и перенос массы в кристаллических оксидах // *Металлы*. – 2006. – №. 3. – С. 8–16.
132. Бондаренко Б. И., Шаповалов В. А., Гармаш Н. И. Теория и технология бескоксовой металлургии. – Киев: Наук. думка, 2003. – 508 с.
133. Кофстад, П. Отклонение от стехиометрии, диффузия и электропроводность в простых оксидах металлов / П. Кофстад. – М.: Мир, 1975. 396 с.

134. Воронцов Е.С. О механизме и кинетике топохимических реакций, протекающих с уменьшением объема твердых фаз // Успехи химии. – 1965. Т. – С. 2020–2037.
135. Воронцов Е.С. Явления автокатализа, импеданса. Влияние физического состояния твердого продукта на ускорение и замедление обратимых топохимических реакций с участием твердых и газообразных реагентов // Успехи химии. – 1968. Т. 37. – С. 167–190.
136. Воронцов Е.С. Элементарные акты и механизм образования металлической фазы при взаимодействии окислов с газообразными восстановителями // Механизм и кинетика восстановления металлов: Сб. научн. тр. – М.: Наука, – 1970. – С.56–59.
137. Powder Diffraction File International Centre for Diffraction Data (PDF – 2, ICPDS, 29–696).
138. Powder Diffraction File International Centre for Diffraction Data (PDF – 2, ICPDS, 36–383).
139. Powder Diffraction File International Centre for Diffraction Data (PDF – 2, ICPDS, 41–586).
140. Салихов С.П. Термическое разложение и твердофазная металлизация бакальских сидеритов / С.П. Салихов, А.В. Рощин, В.Е. Рощин, В.А. Лазуков // Современные проблемы электрометаллургии стали: материалы XIV Международ. конф. – Челябинск: Издат. центр ЮУрГУ, 2010. – Ч. 1. – С. 122–127.
141. Казачков Е. А. Расчеты по теории металлургических процессов //М.: Металлургия. – 1988. – Т. 3.
142. Лидин Р. А., Андреева Л. А., Молочко В. А. Константы неорганических веществ //М.: Дрофа. – 2006.
143. Пономарева А. М. и др. Краткий справочник физико-химических величин. – СПб.: Иван Федоров, 2003.
144. Равдель А. А., Мищенко К. П. (ред.). Краткий справочник физико-химических величин. – Химия. Ленингр. отд-ние, 1974.
145. Конспект лекций по дисциплине «Теория металлургических процессов» / Авт. Зборщик А.М. – Донецк: ГВУЗ «ДонНТУ», 2008. – 101 с.
146. Ватолин Н. А., Мойсеев Г. К., Трусов Б. Г. Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах // Металлургия. – 1994. – Т. 4.
147. Powder Diffraction File International Centre for Diffraction Data (PDF – 2, ICPDS, 75–33).

148. Powder Diffraction File International Centre for Diffraction Data (PDF – 2, ICPDS, 17–464).
149. Powder Diffraction File International Centre for Diffraction Data (PDF – 2, ICPDS, 77–2365).
150. Powder Diffraction File International Centre for Diffraction Data (PDF – 2, ICPDS, 72–2303).
151. Powder Diffraction File International Centre for Diffraction Data (PDF – 2, ICPDS, 36–398).
152. Powder Diffraction File International Centre for Diffraction Data (PDF – 2, ICPDS, 77–2367).
153. Байков, А. А. Восстановление и окисление материалов / А. А. Байков // *Металлургия*. – 1926. – №. 3.
154. Ростовцев С.Т. Теория металлургических процессов. – М.: Государственное научно-техническое издательство литературы по черной и цветной металлургии, 1956. – 515 с.
155. Рошин А. В., Рошин В. Е. Электрическая проводимость и кристаллическая разупорядоченность в оксидах при восстановлении и окислении металлов // *Металлы*. – 2003. – №. 2. – С. 3–9.
156. Рошин А. В., Рошин В. Е. Диффузия анионов и катионов в кристаллических решетках оксидов при восстановлении и окислении металлов // *Металлы*. – 2003. – №. 1. – С. 3–8.
157. ГОСТ 18262.4–88 «Руды титаномагнетитовые, концентраты, агломераты и окатыши железованадиевые. Метод определения железа металлического». – М.: Изд-во стандартов, 1988.
158. Салихов, С.П. Термодинамический анализ восстановления компонентов концентрата бакальской железной руды / С.П. Салихов, А.В. Рошин, В.Е. Рошин // *Современные проблемы электрометаллургии стали: Материалы XV международной научной конференции*. – Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2013. – С. 102–108.
159. Мальков, Н.В. Термодинамический анализ восстановления компонентов из титаномагнетитов Суроямского месторождения / Н.В. Мальков, П.А. Гамов, В.Е. Рошин // *Современные проблемы электрометаллургии стали: Материалы XV международной научной конференции*. – Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2013. – С. 98–102.

160. Акимов, Е.Н. Термодинамический анализ получения низкоуглеродистого феррохрома с применением модели ассоциированных растворов / Е.Н. Акимов, А.В. Сенин, В.Е. Рошин // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: «Металлургия». – 2013. – Т. 13. – № 1. – С. 182–185.
161. Асанов, А.В. Термодинамический анализ химических превращений при твердофазной металлизации титаномагнетитовых концентратов / А.В. Асанов, В.Е. Рошин, А.В. Сенин, А.В. Рошин // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. – 2010. – № 4. – С. 12–15.
162. Powder Diffraction File International Centre for Diffraction Data (PDF – 2, ICPDS, 72–2303).
163. Powder Diffraction File International Centre for Diffraction Data (PDF – 2, ICPDS, 77–2368).
164. Powder Diffraction File International Centre for Diffraction Data (PDF – 2, ICPDS, 46–1312).
165. Powder Diffraction File International Centre for Diffraction Data (PDF – 2, ICPDS, 35–529).
166. Powder Diffraction File International Centre for Diffraction Data (PDF – 2, ICPDS, 77–2355).
167. Powder Diffraction File International Centre for Diffraction Data (PDF – 2, ICPDS, 80–1629).
168. Powder Diffraction File International Centre for Diffraction Data (PDF – 2, ICPDS, 36–1248).
169. Powder Diffraction File International Centre for Diffraction Data (PDF – 2, ICPDS, 73–1341).
170. Оржех М.Б., Спиринов С.А., Аксельрод Л.М. и др. Опыт использования магнезиальных флюсов для повышения стойкости футеровки ДСП. / В кн.: Современные проблемы электрометаллургии стали: материалы XIII Международной конференции. Челябинск: Издательство ЮУрГУ. 2007. Часть 2. С. 200 – 201.
171. Демидов К.Н., Смирнов Л.А., Возчиков А.П. и др. Технология производства высокомагнезиальных флюсов и повышение стойкости футеровки при их использовании в конвертерной плавке (сообщение 1). // Сталь. 2011. – № 11. – С. 21 – 25.
172. Аксельрод Л.М., Лаптев А.П., Устинов В.А., Геращук Ю.Д. Повышение стойкости футеровки конвертеров: огнеупоры, технологические приемы. // Металл и литье Украины. 2009. – № 1 – С. 9 – 15.
173. <http://magnezit.lgg.ru/ru/products/iron-and-steel/basic-oxygen-furnace/data/?tab=3|4>

174. Алексеев Б.А., Смирнов Л.А., Буксеев В.В., Чумаков С.М. и др. Способ получения известково-магнезиального флюса. // Патент РФ № 2141535. Опубликовано 20.11.1999.
175. 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: Metallургия. – 2012. – № 39 (298). – С. 118–121.
176. 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.
177. Роцин В.Е., Роцин А.В. Развитие теории восстановления металлов. Современные проблемы электрометаллургии стали: Материалы XVI Международной конференции: в 2-х частях. – 2015. – С. 26–35.
178. Роцин В.Е., Роцин А.В., Ахметов К.Т. Механизм и последовательность восстановления металлов в решетке хромшпинелидов. Металлы. – 2014. – № 2. С. 3–9.
179. Роцин А.В., Роцин В.Е., Рябухин А.Г., Гойхенберг Ю.Н. Роль силикатной фазы вмещающей породы в процессе металлизации вкрапленных хромовых руд. Металлы. – 2007. – № 4. – С. 3–10.
180. Роцин А.В., Роцин В.Е., Рябухин А.Г., Гойхенберг Ю.Н. Взаимодействие рудного и нерудного компонентов при твердофазной металлизации вкрапленных хромовых руд. Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Metallургия. – 2005. – № 10 (50). – С. 56–64.
181. Роцин А.В., Роцин В.Е., Салихов С.П. Трансформация ионной химической связи в металлическую при восстановлении металлов в комплексных оксидах. XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии Тезисы докладов. – 2016. С. – 109.
182. Роцин В.Е., Роцин А.В., Ахметов К.Т., Поволоцкий В.Д., Гойхенберг Ю.Н. Формирование металлической и карбидных фаз при получении углеродистого феррохрома: теория и эксперимент. Проблемы черной металлургии и материаловедения. – 2015. – № 1. – С. 5–18.
183. Роцин В.Е., Гойхенберг Ю.Н., Галимов Д.М. Самородный металл Челябинского метеорита. Металлы. – 2014. – № 3. – С. 84.



184. Роцин В.Е., Роцин А.В. Элементарные акты восстановления и превращения кристаллической решётки оксидов в металлическую. Современные проблемы электрометаллургии стали: Материалы XV международной научной конференции. – 2013. – С. 13.
185. Роцин В.Е., Гойхенберг Ю.Н. Самородный металл Челябинского метеорита и восстановленный из земных аналогов метеоритного вещества. Современные проблемы электрометаллургии стали: Материалы XV международной научной конференции. – 2013. – С. 202–209.
186. Роцин А.В., Роцин В.Е. Физические аспекты твердофазного восстановления металлов. Электрометаллургия. – 2009. – № 1. – С. 13–23.
187. Роцин В.Е., Роцин А.В., Бердников А.А., Гойхенберг Ю.Н. Образование и сублимация промежуточных продуктов восстановления кремния из его диоксида. Металлы. – 2008. – № 4. – С. 14–28.
188. Роцин А.В., Роцин В.Е. Термовосстановительные диссоциация и сублимация – этапы перестройки решетки оксидов в решетку металлов. Металлы. – 2006. – № 1. – С. 3–10.
189. Роцин А.В., Бердников А.А., Гойхенберг Ю.Н., Рябухин А.Г., Роцин В.Е. Состав и структура продуктов частичного восстановления кремния из кремнезема. Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Металлургия. – 2006. – № 10 (65). – С. 38–42.
190. Рябухин А.Г., Роцин В.Е., Роцин А.В. Расчет структурных и термодинамических констант низших оксидов алюминия. Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Металлургия. – 2005. – № 10 (50). – С. 27–33.
191. Роцин В.Е., Роцин А.В., Ахметов К.Т., Салихов С.П. Роль силикатной фазы в процессах восстановления железа и хрома и их окисления с образованием карбидов при производстве углеродистого феррохрома. Металлы. – 2016. – № 5. – С. 11–21.
192. Роцин В.Е., Роцин А.В., Ахметов К.Т. Углерод – восстановитель и окислитель хрома. Современные проблемы электрометаллургии стали Материалы XVI Международной конференции. В 2-х частях. – 2015. – С. 138–146.
193. Роцин В.Е., Роцин А.В. Развитие теории карботермического восстановления и высокотемпературного окисления железа в кристаллической решётке оксидов. В сборнике: Металлургия: технологии, инновации, качество. – 2015. – С. 155–160.
194. Смирнов К.И. Селективное извлечение железа из комплексных железотитановых оксидов. В сборнике: Энергетики и металлургии настоящему и бу-

дущему России Материалы 17-й Всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов и специалистов. – 2016. – С. 76–78.

195. Капелюшин Ю.Е., Рошин В.Е., Рошин А.В. Селективное извлечение железа из малотитанистых магнетитовых концентратов для увеличения содержания оксидов ванадия и титана. В сборнике: Наука ЮУрГУ. Секции технических наук Материалы 67-й научной конференции. – 2015. – С. 875–885.

196. Рошин В.Е., Рошин А.В. Физические основы селективного восстановления металлов в кристаллической решетке комплексных оксидов. Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. – 2013. – № 5. – С. 44–54.

197. Рошин В.Е., Рошин А.В. Селективное восстановление металлов в решетке комплексных оксидов. Металлы. – 2013. – № 2. – С. 12–20.

198. Рошин В.Е., Рошин А.В., Рошин Е.В. Способ селективного извлечения металлов из комплексных руд. патент на изобретение RUS 2460813 16.06.2011

199. Рошин В.Е., Рошин А.В. Физика процессов окисления и восстановления металлов в твердой фазе. Металлы. – 2015. – № 3. – С. 19–25.

200. Рошин В.Е., Рошин А.В. Развитие теории углеродотермического восстановления и окисления железа в твердой фазе. В сборнике: Металлургия: технологии, управление, инновации, качество труда XVIII Всероссийской научно-практической конференции. – 2014. – С. 99–105.

201. Бокштейн Б.С., Ярославцев А.Б. Диффузия атомов и ионов в твердых телах. – М.: МИСиС. – 2005. – 362 с.

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

203. Брындин, С.А. Оценка возможности использования комплексного металлофлюса в сталеплавильном производстве / С.А. Брындин, А.В. Рошин // Современные металлические материалы и технологии (СММТ'2013): труды международной научно-технической конференции. – СПб.: Изд-во Политехн. Ун-та. 2013. – С. 146–148.

204. Рошин В.Е., Рошин А.В. Способ селективного извлечения металлов из комплексных руд, образованных твердыми оксидными растворами или оксидными химическими соединениями. // Патент РФ № 2507277. Опубликовано 20.02.2014. Бюл. № 5.

205. Брындин С.А., Мальков Н.В., Рошин А.В., Рошин В.Е., Салихов С.П. Металлизированный флюсующий шихтовый материал для производства стали. // Патент РФ № 2509161. Опубликовано 10.03.2014. Бюл. 7

206. 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.
207. Роцин В.Е., Салихов С.П., Роцин А.В., Брындин С.А. Получение ожелезненного магнизального флюса и первородного железа путём металлизации кусковой сидеритовой руды. Новые огнеупоры. – 2016. – № S3. – С. 24–25.
208. Носов С.К., Роцин А.В., Роцин В.Е., Черняховский Б.П. Теоретическая база, современные технологии и инновации черной металлургии. Электрoметаллургия. – 2012. – № 4. – С. 2–10.
209. Роцин В.Е., Роцин А.В. Концепция микро-завода по селективному извлечению железа из комплексных руд. Вестник горно-металлургической секции Российской академии естественных наук. Отделение металлургии. – 2016. – № 36. – С. 9–18.
210. Роцин А.В., Роцин В.Е., Салихов С.П. Теоретические основы пирометаллургических технологий извлечения металлов из комплексных руд. 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. – 2016. – С. 299–301.
211. Роцин В.Е. Технология и оборудование для прямой комплексной переработки кусковой сидеритовой руды при производстве стали / В.Е. Роцин, С.А. Брындин, С.П. Салихов, А.В. Роцин // Проблемы черной металлургии и материаловедения. – 2016. – № 1. – С. 22–27.
212. Роцин В.Е. Твердофазное предвосстановление железа – основа безотходных технологий переработки комплексных руд и техногенных отходов / В.Е. Роцин, С.П. Салихов, А.Д. Поволоцкий // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Металлургия. – 2016. – Т. 16. – № 4. – С. 78–86.
213. Роцин В.Е. Получение ожелезненного магнизального флюса и первородного железа путём металлизации кусковой сидеритовой руды / В.Е. Роцин, С.П. Салихов, А.В. Роцин, С.А. Брындин // Новые огнеупоры. – 2016. – № S3. – С. 24–25.
214. 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.

## ПРИЛОЖЕНИЯ

### ПРИЛОЖЕНИЕ 1

#### Композиционный металлизированный флюсующий шихтовый материал (КМФШМ)

##### Состав КМФШМ (на основе патента и наших исследований):

Компонент	Fe <sub>мет</sub>	MgO	MnO	Примесные оксиды
Количество, масс. %	60...85	15...25	3...6	ост.

##### Расчет состава КМФШМ (на основе данных состава руды, поставляемого Бакальским Рудоуправлением):

Компонент	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	п.п.п.	Сумма
Количество (исходное)	7.78	0.11	2.41	1.17	39.92	1.22	9.55	3.3	0.08	0.68	0.08	0.55	31.94	98,79
Количество (пересчет на 100%)	7.88	0.11	2.44	1.18	40.41	1.23	9.67	3.34	0.08	0.69	0.08	0.56	32.33	100
Состав после декарбонизации	7.88	0.11	2.44	1.18	40.41	1.23	9.67	3.34	0.08	0.69	0.08	0.56	0	67.67
Состав после декарбонизации (пересчет на 100%)	11.64	0.16	3.61	1.75	59.72	1.82	14.29	4.94	0.12	1.02	0.12	0.82	0	100
Состав после восстановительного обжига*	11.64	0.16	3.61	1.23(Fe)	46.45(Fe)	1.82	14.29	4.94	0.12	1.02	0.04 (P)	0.33 (S)	0	85.65
Состав после восстановительного обжига (пересчет на 100%)	13.59	0.19	4.21	55.67(Fe)		2.12	16.68	5.77	0.14	1.19	0.05(P)	0.39(S)	0	100

\*Степень восстановления железа из FeO и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 100 %, степень восстановления серы и фосфора 100%.

Потери при декарбонизации 32.33%. Потери при восстановительном обжиге 14.35%. Общие потери при обжиге 46.68%.

Выход КМФШМ 53,32 кг/ на 100 кг руды.

##### Расчетный состав КМФШМ (на основе данных состава руды, поставляемого Бакальским Рудоуправлением):

Компонент	Fe <sub>мет</sub>	MgO	SiO <sub>2</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	Примесные оксиды	S	P
Количество, масс. %	<b>55.67</b>	<b>16.68</b>	13.59	5.77	4.21	2.12	1.52	0.39	0.05

Особенности КМФШМ:

- Сыпучий материал фракцией 5-30 мм.
- Материал можно хранить на воздухе;
- Возможно наличие остатков золы угля (не более 1 масс. %).

Присутствие в составе КМФШМ металлического железа обеспечивает введение чистого железа. Присутствие в составе КМФШМ оксида магния обеспечивает его поступление в сталеплавильную ванну. Оксид магния растворяется в шлаке, что способствует увеличению его концентрации, уменьшению скорости разрушения магнезиальной футеровки и исключает необходимость присадки специально приготовленных магнезиальных флюсов, стоимость которых в настоящее время достаточно высока.

#### Расчет состава КМФШМ (на основе данных состава концентрата, поставляемого Бакальским Рудоуправлением)

Компонент	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	п.п.п.	Сумма
Состав концентрата (исходный)	6.56	0.1	1.84	68.3	1.98	12.5	1.96	0.1	0.52	0.08	0.41	4.4	98.75
Состав концентрата (без п.п.п.)	6.56	0.1	1.84	68.3	1.98	12.5	1.96	0.1	0.52	0.08	0.41	0	94.35
Состав концентрата (пересчет на 100% без п.п.п.)	6.95	0.11	1.95	72.39	2.10	13.25	2.08	0.11	0.55	0.08	0.43	0	100
Состав КМФШМ после восстановительного обжига*	7.37	0.11	2.07	50.67(Fe)	2.22	14.04	2.20	0.11	0.58	0.12(P)	0.17(S)	0	79.67
Состав КМФШМ после восстановительного обжига (пересчет на 100%)	9.25	0.14	2.59	63.60(Fe)	2.79	17.62	2.76	0.14	0.73	0.15(P)	0.21(S)	0	100

\*Степень восстановления железа из Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 100 %, степень восстановления серы и фосфора 100%.

Общие потери при обжиге 25.98 %.

Выход КМФШМ 74.02 кг/ на 100 кг концентрата.

#### Состав КМФШМ (на основе данных состава концентрата, поставляемого Бакальским Рудоуправлением)

Компонент	Fe	MgO	SiO <sub>2</sub>	MnO	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Примесные оксиды	S	P
Количество, масс. %	<b>63.60</b>	<b>17.62</b>	9.25	2.79	2.76	2.59	1.02	0.21	0.15

УТВЕРЖДАЮ



Проректор по учебной работе  
д.т.н., профессор  
А.А. Радионов  
\_\_\_\_\_ 2017 г.

**АКТ**

**внедрения результатов кандидатской диссертационной работы  
Салихова Семёна Павловича в учебный процесс**

Настоящий акт подтверждает использование в учебном процессе результатов кандидатской диссертационной работы С.П. Салихова, выполненной на тему «Теоретические и технологические основы безотходной пиromеталлургической переработки сидероплезитовой руды».

Представленные в диссертационной работе материалы используются в курсе лекций по дисциплинам «Металлургия черных металлов», «Извлечение черных металлов из техногенного сырья», и «НИР пиromеталлургических процессов», входящих в учебный план подготовки студентов, обучающихся по направлению 22.03.02 – Metallургия (бакалавр), и включены в курсы лекций дисциплин «Механизм и кинетика восстановления элементов из оксидов», «Бескоксовая металлургия железа», «Перспективы развития металлургии» обучающихся по направлению 22.03.02 – Metallургия (магистр) Южно-Уральского государственного университета (НИУ).

Декан факультета материаловедения  
и металлургических технологий,  
к.т.н., доцент

М.А. Иванов

Заведующий кафедрой  
«Пиromеталлургические и литейные  
технологий», д.т.н., профессор

Б.А. Кулаков





АДМИНИСТРАЦИЯ  
ГОРОДА ЧЕЛЯБИНСКА

# ДИПЛОМ

победителя конкурса

*«Лучшая инновационная идея года»*

награждается

**Салихов  
Семён Павлович**

за техническое решение

**«Технология селективного восстановления железа из бакальских сидеритов с целью получения первородного шихтового материала для сталеплавильных агрегатов»**

Глава Администрации города

С.В. Давыдов

2013 год  
г. Челябинск





Девятый международный промышленный форум  
«Реконструкция промышленных предприятий – прорывные  
технологии в металлургии и машиностроении»

17-я МЕЖДУНАРОДНАЯ ВЫСТАВКА  
«УРАЛЬСКАЯ ПРОМЫШЛЕННО-ЭКОНОМИЧЕСКАЯ НЕДЕЛЯ»

# ДИПЛОМ

Награждается

**ЮЖНО-УРАЛЬСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**  
(национальный исследовательский университет)

За разработку теории и технологий селективного  
восстановления и извлечения металлов из  
комплексных руд и техногенных отходов  
металлургических предприятий

С.Г. ОВЧИННИКОВ  
Президент Центра Международной Торговли Челябинск



Организатор:  ЦЕНТР МЕЖДУНАРОДНОЙ ТОРГОВЛИ  
ЧЕЛЯБИНСК

Официальная поддержка:  Правительство  
Челябинской области

Генеральный спонсор:  SMS group

Официальный партнер:  PRIMETALS  
TECHNOLOGIES

11-14 апреля 2017г.

г. Челябинск





**ВОСЬМОЙ МЕЖДУНАРОДНЫЙ ПРОМЫШЛЕННЫЙ ФОРУМ  
«РЕКОНСТРУКЦИЯ ПРОМЫШЛЕННЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ-  
ПРОРЫВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ  
В МЕТАЛЛУРГИИ И МАШИНОСТРОЕНИИ»**

**16-ая МЕЖДУНАРОДНАЯ ВЫСТАВКА  
«УРАЛЬСКАЯ ПРОМЫШЛЕННО-ЭКОНОМИЧЕСКАЯ НЕДЕЛЯ»**

# **ДИПЛОМ**

**НАГРАЖДАЕТСЯ**

**ЮЖНО-УРАЛЬСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
(национальный исследовательский университет)**

**ЗА РАЗРАБОТКУ НАУЧНЫХ ОСНОВ  
ИННОВАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ПЕРЕРАБОТКИ  
ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ КОМПЛЕКСНЫХ РУД  
И ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ**

Министр экономического развития  
Челябинской области

Смольников С.А.

Директор Центра Международной  
Торговли Челябинск

Степанова Т.А.

