

УДК 669.053.2

СЕЛЕКТИВНОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА И ФОСФОРА ИЗ ООЛИТОВОЙ РУДЫ

Салихов С.П., к.т.н., доцент кафедры пирометаллургических процессов (salikhovsp@susu.ru)

Сулеймен Б., аспирант кафедры пирометаллургических процессов (bakysuleimen@mail.ru)

Роцин В.Е., д.т.н., профессор кафедры пирометаллургических процессов (oshchinve@susu.ru)

Южно-Уральский государственный университет
(454080, Россия, Челябинск, пр. Ленина, 76)

Аннотация. Экспериментально подтверждена возможность селективного твердофазного восстановления железа из оолитовой руды. Твердофазное восстановление проводили при температурах 850 и 1000 °С в атмосфере оксида углерода СО и в смеси с твердым углеродом. Распределение железа и фосфора исследовано с помощью электронного сканирующего микроскопа. Установлено, что при температуре 1000 °С минимальное количество фосфора (до 0,3 %) переходит в металлическую фазу при восстановлении оксидом углерода СО. При восстановлении в смеси руды с углеродом содержание фосфора в металлической фазе достигает 1,0 – 1,3 % даже при 850 °С. Проведено термодинамическое моделирование процессов при восстановительном обжиге оолитовой руды в зависимости от температуры (1000 – 1400 К) и количества углерода в системе. Показано, что температура восстановления и степень восстановления фосфора меняются в зависимости от соотношения СО и СО₂ в газовой фазе. При температуре меньше 892 °С фосфор не восстанавливается, а все железо находится в металлической фазе. С увеличением количества углерода в системе в металлической фазе появляется фосфор. При избытке углерода в системе весь фосфор находится в металлической фазе уже при 892 °С. Таким образом, при определенном количестве углерода в системе и, соответственно, при определенном соотношении СО и СО₂ в составе газовой фазы возможно селективное восстановление железа без восстановления фосфора даже при температуре 1100 °С. Сравнение экспериментальных результатов с результатами термодинамического расчета подтверждает возможность селективного восстановления железа без восстановления фосфора только оксидом углерода СО.

Ключевые слова: оолитовая руда, селективное восстановление, металлизация, восстановление фосфора, степень восстановления, температура восстановления, термодинамическое моделирование.

DOI: 10.17073/0368-0797-2020-7-560-567

ВВЕДЕНИЕ

Разработка технологии извлечения железа из оолитовых фосфористых руд является актуальной задачей в связи с их колоссальными мировыми запасами [1]. Так, в Казахстане имеются Лисаковское (1,6 млрд т) и Айтское (более 10 млрд т) месторождения [2, 3]. В Китае разведанные запасы оолитовых руд составляют примерно 10 % от общих запасов железной руды [4]. Одним из крупнейших месторождений железной руды в России и мире является Бакcharское (28,7 млрд т) [5].

Генезис большинства таких руд обуславливает высокое (до 0,9 % и более (по массе)) содержание фосфора в оолитах. В условиях доменной плавки фосфор практически полностью переходит в чугун. Удаление фосфора из чугуна в ковшах или в сталеплавильных агрегатах требует повышенного расхода материалов, времени. Существующими стандартами верхний предел содержания фосфора в железорудном концентрате для передела руд в доменной печи ограничен 0,3 % (по массе) [1 – 5].

Известно несколько способов обесфосфоривания оолитовой руды и ее концентрата, основанных на физических, химических и комбинированных методах воздействия на частицы рудного материала оолитового

строения. Предлагаются способы обогащения оолитовых руд путем восстановительного обжига с получением концентратов и их последующего магнитного разделения [6, 7]. Но при восстановительном обжиге фосфор переходит в металлическую фазу, а при последующем магнитном разделении попадает в магнитную фракцию [8]. Поэтому удалить фосфор из концентрата этими методами обогащения не удастся.

В работах [9, 10] представлены результаты исследований процесса магнетизирующего обжига фосфористой оолитовой руды в смеси с различными добавками, влияющими на распределение фосфора между металлической и оксидной фазами. Однако такие методы требуют использования дополнительных материалов, которые увеличивают стоимость обработки. Кроме того, добавки не всегда положительно влияют на процесс металлизации, и, в конечном счете, приводят к значимым результатам только на лабораторном уровне.

Помимо пирометаллургических способов известны гидрометаллургические процессы обесфосфоривания оолитовых руд [11, 12]. Предлагаются также совмещенные пиро-гидрометаллургические способы переработки [13]. Однако использование химических реагентов для отделения фосфора гидрометаллургическими процессами экологически неблагоприятно и экономически

невыгодно. Предлагаются даже биологические методы воздействия на частицы рудного материала оолитового строения [14].

Все рассмотренные способы удаления фосфора из железорудного сырья по отмеченным выше причинам пока не получили практического применения. Между тем в работе [15] приведены экспериментальные результаты относительно успешного селективного восстановления железа при косвенном восстановлении газообразными восстановителями. Такие процессы могут быть использованы при разработке технологии переработки оолитовых высокофосфористых руд в агрегатах бескоксовой металлургии. В работе [16] выполнен термодинамический анализ карботермического восстановления железа и фосфора в высокофосфористой оолитовой железной руде, однако результаты анализа не позволяют оценить влияние состава газовой фазы на металлизацию. Именно поэтому целесообразно провести экспериментальное исследование и термодинамический анализ селективного восстановления железа и фосфора в оолитовых рудах.

Целью настоящей работы является экспериментальное исследование и термодинамическое моделирование условий селективного восстановления железа и фосфора при твердофазной металлизации оолитовой руды.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

В качестве исходных образцов использовали руду Аятского месторождения (Республика Казахстан) следующего состава [1], % (по массе): Fe – 37,1; Mn – 0,88; P – 0,37; S – 0,35; SiO₂ – 16,4; Al₂O₃ – 8,6; CaO – 1,6; MgO – 0,8; п.п.п. – 17,3. Руда представляет собой порошкообразный материал из частиц размером менее 1 мм.

Восстановительный обжиг проводили в закрытой печи сопротивления с графитовым нагревателем (печи Таммана) без контроля состава газовой фазы рабочего пространства. Но использование в печи графитового нагревателя гарантировало наличие в объеме рабочего пространства печи восстановительной атмосферы, состоящей из азота и оксида углерода CO. В рабочее пространство печи устанавливали два корундовых тигля с рудой, в одном из которых руда была смешана с измельченным графитом из отходов графитированных электродов. Благодаря этому железо и фосфор восстанавливали в одном тигле газообразным оксидом углерода CO атмосферы печи, а в другом – одновременно газообразным оксидом углерода CO и твердым углеродом. Печь нагревали до требуемой температуры (850 и 1000 °C) и выдерживали в течение 3 ч. После выдержки печь отключали, образцы охлаждали вместе с печью до комнатной температуры.

После экспериментов образцы делили на магнитную и немагнитную части. Магнитную часть заливали эпоксидной смолой, после шлифовки исследовали с помощью электронного сканирующего микроскопа. Хи-

мический состав фаз определяли микрорентгеноспектральным методом.

С учетом полученных экспериментальных данных провели термодинамический анализ процесса восстановления. Моделирование проводили с использованием программы ТЕРРА [17, 18]. Для проведения расчета пересчитывали исходный состав руды с учетом максимальной степени окисленности железа и марганца после обжига, а также с учетом отсутствия в прокаленной руде потерь при прокаливании, % (по массе): Fe₂O₃ – 65,64; Mn₂O₃ – 1,47; P – 0,43; S – 0,41; SiO₂ – 19,18; Al₂O₃ – 10,06; CaO – 1,87; MgO – 0,94. Расчет проведен на 100 г обожженной руды.

Для выполнения расчетов в базу данных термохимических констант веществ программы ТЕРРА были введены недостающие данные для фосфида железа Fe₃P. Использованные в расчете данные: $\Delta_f H_{298}^\circ = -172,41$ кДж; $S_{298}^\circ = 114,22$ Дж/моль·К; уравнение теплоемкости $C_p = 117,11 + 13,067T \cdot 10^{-3} - 17,78T^{-2} \cdot 10^5$ в интервале температуры 298 – 1439 К [19, 20]. Величину изменения стандартной энтальпии $H_{298}^\circ - H_0^\circ$ рассчитали, исходя из допущения линейной зависимости теплоемкости от температуры в интервале значений температуры 0 – 298 К, в результате получили $H_{298}^\circ - H_0^\circ = 15\,076$ Дж/моль·К.

Расчет процесса восстановления выполнили для интервала температуры 1000 – 1400 К. В качестве восстановителя при термодинамическом моделировании использовали углерод, количество которого в системе согласно предварительным расчетам должно быть в интервале 14,05 – 14,64 г на 100 г руды.

Состав фаз выбран с учетом полученных экспериментальных данных. В металлической фазе согласно результатам проведенных экспериментов отсутствует карбид железа, поэтому при термодинамическом моделировании карбид железа не учитывали. Принятый в расчетах состав оксидной фазы соответствует существующим в программе соединениям.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Результаты экспериментов свидетельствуют о том, что даже при температуре 850 °C в образцах руды восстанавливаются и железо, и фосфор (рис. 1). Содержание элементов после восстановительного обжига при температуре 850 °C приведено ниже:

Участок анализа	Содержание, % (ат.)				
	O	Al	Si	P	Fe
1a	–	–	–	1,0	99,0
2a	–	–	–	1,3	98,7
3a	57,4	9,7	15,8	1,0	16,2
4a	45,2	11,4	18,1	0,1	25,2
1б	59,9	0,8	5,5	0,4	33,4
2б	–	–	–	0,2	99,8
3б	59,5	2,4	4,0	0,8	33,4

В металлической фазе образца руды, смешанного с порошком графита, содержание фосфора составляет 1,0–1,3 % (ат.) (рис. 1, спектры 1а и 2а), что значительно больше, чем при восстановлении в атмосфере оксида углерода CO (рис. 1, спектр 2б). Однако восстановление в этих условиях неполное, так как железо и фосфор присутствуют и в оксидной фазе.

При температуре 850 °С и восстановлении оксидом углерода CO металлическая фаза выделилась не во всех оолитовых структурах. В одной оолитовой структуре железо и фосфор находятся в оксидной фазе (рис. 1, спектры 1б и 3б), в другой – часть железа и фосфора находятся в металлической фазе (рис. 1, спектр 2б).

При температуре 1000 °С восстановление железа углеродом и оксидом углерода CO происходит во всех образцах. На рис. 2 видно, что при контакте с твердым углеродом железо практически полностью восстановлено, а в оксидной фазе железо осталось в количестве 8,2 % (ат.) (рис. 2, а). В образцах, выдержанных только

в атмосфере оксида углерода CO, восстановленное железо также занимает основную часть площади, но количество остаточной оксидной фазы больше, чем в образцах, контактировавших с твердым углеродом (рис. 2, б).

Содержание элементов после восстановительного обжига при температуре 1000 °С приведено ниже:

Участок анализа	Содержание, % (ат.)				
	O	Al	Si	P	Fe
1а	–	–	–	1,5	98,5
2а	64,6	15,3	10,9	0,9	8,2
1б	–	–	–	0,1	99,9
2б	60,8	12,2	5,8	0,3	19,9

При восстановлении только газообразным оксидом углерода CO содержание фосфора в металле меньше по сравнению с восстановлением твердым углеродом (спектры 1а и 2а). В то же время в оксидной фазе при

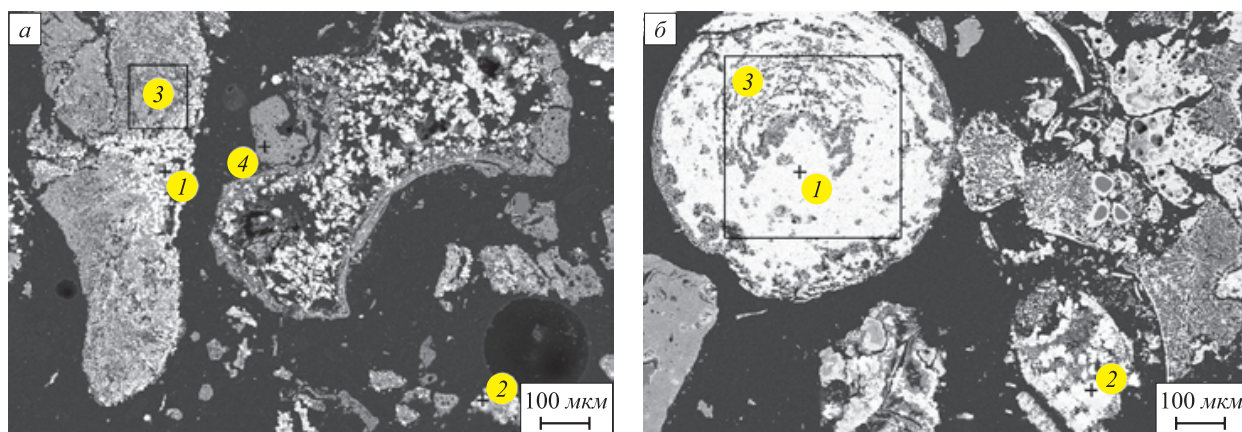


Рис. 1. Участки и точки анализа руды после восстановительного обжига при температуре 850 °С в контакте с графитом (а) и в атмосфере оксида углерода CO (б)

Fig. 1. Sections and points of analysis of the ore after reduction roasting at temperature of 850 °С in contact with graphite (а) and in atmosphere of CO (б)

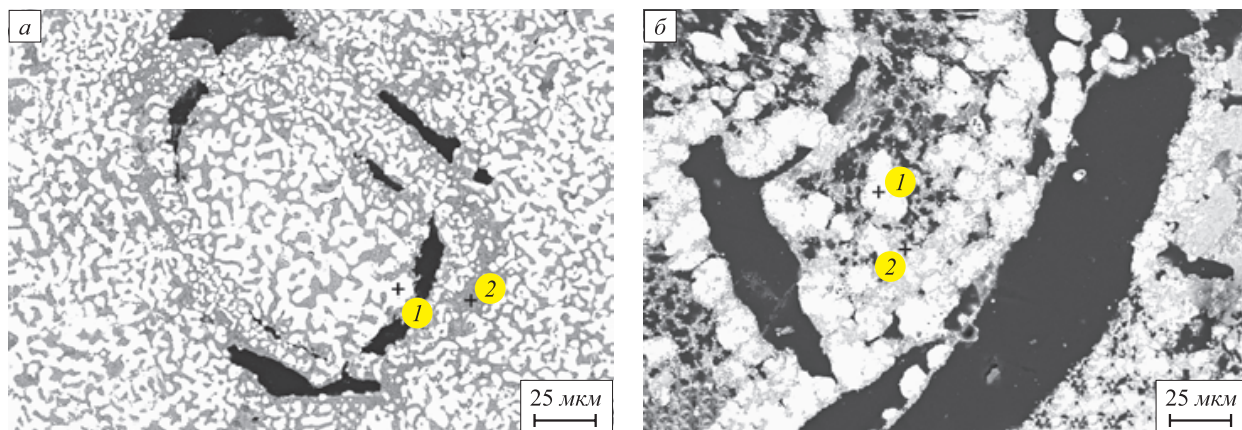


Рис. 2. Участки руды после восстановительного обжига при температуре 1000 °С в контакте с графитом (а) и в атмосфере оксида углерода CO (б)

Fig. 2. Ore sections after reduction roasting at temperature of 1000 °С in contact with graphite (а) and in atmosphere of CO (б)

восстановлении в атмосфере CO содержание железа выше (спектр 2б), чем при восстановлении твердым углеродом (спектр 2а).

Таким образом, результаты термодинамического моделирования в общем согласуются с экспериментальными данными. При термодинамическом моделировании восстановителем считали углерод, источником которого в экспериментах являлся графит. В расчетах принято количество углерода в моделируемой системе в интервале 14,05 – 14,64 г на 100 г руды. При меньшем количестве углерода в заданном интервале температуры 1000 – 1400 К фосфор не восстанавливается, при большем количестве весь фосфор находится в металле уже при температуре 892 °С. Следовательно, в принятом интервале температуры возможно селективное разделение фосфора и железа. При меньшей температуре железо имеет низкую степень восстановления, а фосфор не восстанавливается. При температуре более 1400 К фосфор восстанавливается полностью и селективного восстановления не происходит.

При количестве углерода 14,05 г на 100 г руды в моделируемой системе в исследуемом интервале температур существуют элементы и соединения: C, CO, CO₂, SiO₂, Al₂O₃, Fe, MnO, MnS, MgO·SiO₂, 3(CaO)·P₂O₅, CaO·SiO₂. При этом все железо находится в металлической фазе, а весь фосфор – в составе оксидной фазы в виде соединения 3(CaO)·P₂O₅.

Фосфор появляется в металлической фазе при увеличении количества углерода в системе. Влияние массы углерода на температуру восстановления фосфора в интервале 14,05 – 14,24 г на 100 г руды показано на рис. 3.

В моделируемой системе при массе углерода 14,14 г на 100 г руды доля ряда оксидных соединений руды не изменяется, поэтому на рис. 4 представлены лишь соединения, массовая доля которых изменяется при увеличении температуры. С увеличением температуры в системе уменьшается доля углерода и оксида углерода CO₂, вследствие чего растет массовая доля оксида CO. При таком количестве углерода в системе фосфид железа Fe₃P появляется при температуре 1279 К. С по-

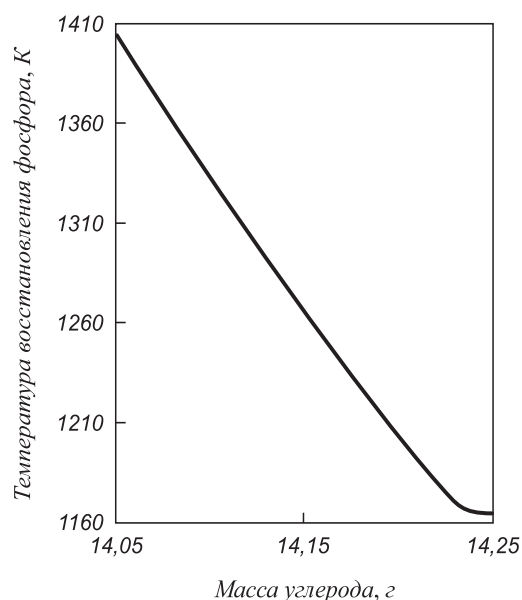


Рис. 3. Влияние массы углерода на температуру восстановления фосфора

Fig. 3. Effect of carbon mass on temperature of phosphorus reduction

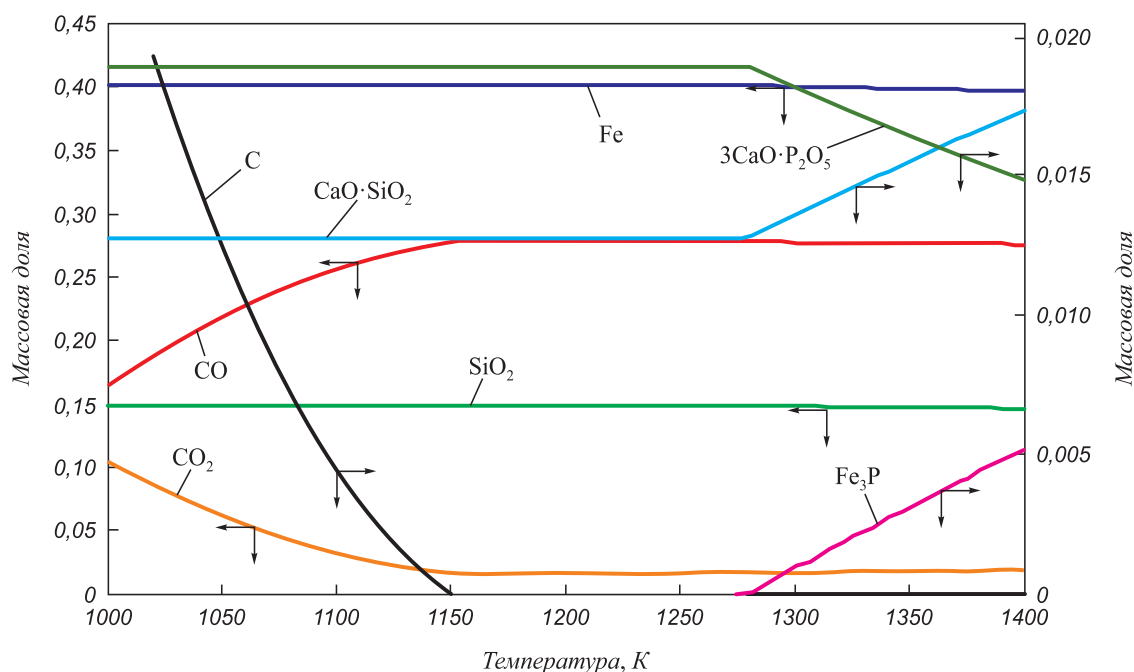


Рис. 4. Изменения в моделируемой системе при массе углерода 14,14 г на 100 г руды

Fig. 4. Changes in simulated system at carbon mass of 14.14 g per 100 g of ore

вышением температуры количество фосфида в системе увеличивается, но фосфор восстанавливается все же не полностью. При этом, естественно, уменьшается содержание $3(\text{CaO}) \cdot \text{P}_2\text{O}_5$, а высвобождающийся оксид кальция взаимодействует с оксидом кремния с образованием соединения $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$.

В интервале содержания углерода 14,24 – 14,64 г на 100 г руды температура восстановления не изменяется, а изменяется лишь степень восстановления фосфора в зависимости от температуры.

Степень α_p восстановления фосфора рассчитывали по формуле:

$$\alpha_p = \frac{m_{\text{P}_{[\text{Fe}_3\text{P}]}}}{m_{\text{P}_{[\text{Fe}_3\text{P}]}} + m_{\text{P}_{(\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8)}}},$$

где $m_{\text{P}_{[\text{Fe}_3\text{P}]}}$ и $m_{\text{P}_{(\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8)}}$ – масса фосфора в соединении Fe_3P и $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$.

Влияние массы углерода в интервале его содержания 14,24 – 14,64 г на 100 г руды на степень восстановления фосфора показано в таблице: с увеличением массы углерода в системе степень восстановления фосфора растет. При этом отношение объемных долей

оксидов CO к CO_2 не меняется, пока степень восстановления фосфора не достигает 100 %. Соотношение CO/CO_2 (см. таблицу) рассчитано, исходя из данных о составе газовой фазы в объемных долях.

Изменение массовых долей компонентов при массе углерода 14,5 г на 100 г руды в зависимости от температуры представлено на рис. 5. Температура начала восстановления фосфора при таком количестве углерода составляет 1165 К, при этом в системе появляется фосфид железа. С увеличением температуры степень восстановления фосфора растет (см. таблицу). При температуре 1200 К степень восстановления составляет 81,44 %, при 1300 К достигает 95,75 %; при температуре 1340 К весь фосфор переходит в металлическую фазу. В результате восстановления фосфора снижается массовая доля железа, а также высвобождается оксид кальция, который связывается с оксидом кремния SiO_2 .

Согласно результатам термодинамического расчета при наличии углерода в системе более 14,62 г на 100 г руды весь фосфор находится в металлической фазе при температуре 1165 К.

Влияние массы углерода на степень α_p восстановления фосфора и состав газовой фазы системы при содержании углерода 14,24 – 14,64 г на 100 г руды

Effect of carbon mass on α_p degree of phosphorus reduction and composition of gas phase of the system at carbon content of 14.24 – 14.64 g per 100 g of ore

Масса углерода, г	α_p при температуре, К			CO/CO_2 при температуре, К		
	1200	1300	1400	1200	1300	1400
14,24	13,89	38,71	57,61	30,06	25,40	22,22
14,26	20,70	44,33	62,42	30,06	25,40	22,22
14,28	27,16	49,70	67,01	30,06	25,40	22,22
14,30	33,30	54,83	71,42	30,06	25,40	22,22
14,32	39,15	59,73	75,65	30,06	25,40	22,22
14,34	44,73	64,42	79,70	30,06	25,40	22,22
14,36	50,05	68,92	83,60	30,06	25,40	22,22
14,38	55,13	73,22	87,35	30,06	25,40	22,22
14,40	60,00	77,36	90,95	30,06	25,40	22,22
14,42	64,65	81,33	94,43	30,06	25,40	22,22
14,44	69,11	85,14	97,77	30,06	25,40	22,22
14,46	73,39	88,81	100,00	30,06	25,40	22,47
14,48	77,49	92,35	100,00	30,06	25,40	23,29
14,50	81,44	95,75	100,00	30,06	25,40	24,17
14,52	85,23	99,03	100,00	30,06	25,40	25,11
14,54	88,88	100,00	100,00	30,06	26,11	26,12
14,56	92,39	100,00	100,00	30,06	27,20	27,21
14,58	95,77	100,00	100,00	30,06	28,38	28,38
14,60	99,03	100,00	100,00	30,06	29,65	29,66
14,62	100,00	100,00	100,00	31,03	31,04	31,05
14,64	100,00	100,00	100,00	32,55	32,55	32,56

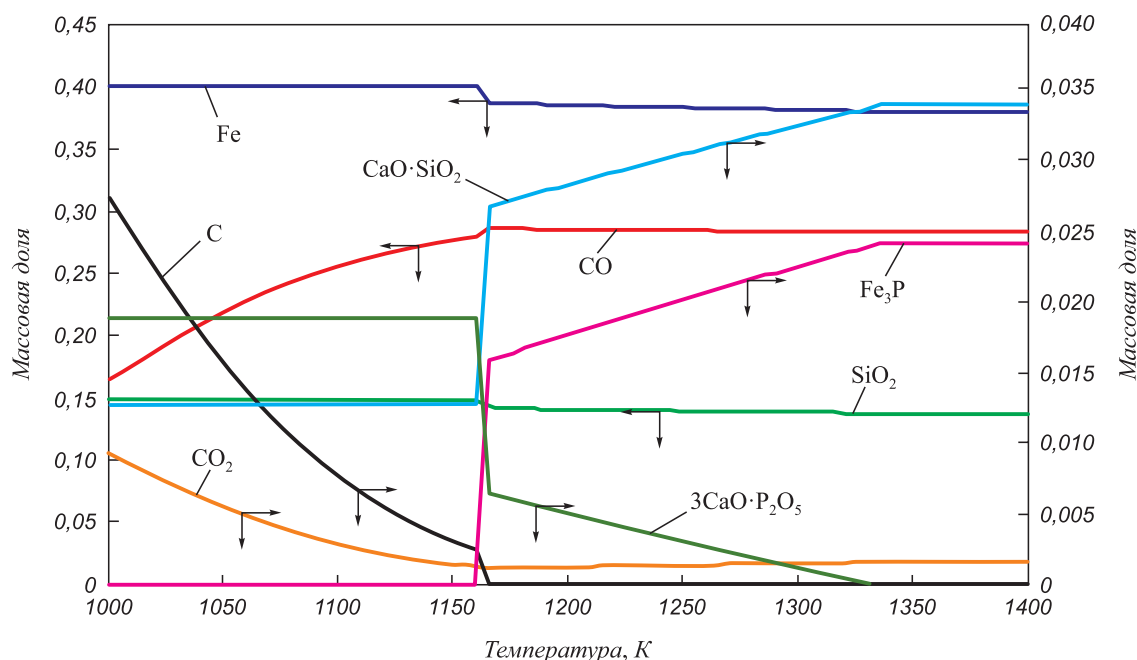


Рис. 5. Изменения в моделируемой системе при массе углерода 14,5 г на 100 г руды

Fig. 5. Changes in simulated system at carbon mass of 14.5 g per 100 g of ore

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Экспериментальные результаты твердофазного восстановления показали, что уже при температуре 850 °С в металлической фазе обнаруживаются и железо, и фосфор. При восстановлении твердым углеродом содержание фосфора в металлической фазе выше по сравнению с восстановлением только оксидом СО. При повышении температуры до 1000 °С площадь, занимаемая на шлифе металлическим железом, увеличивается как при контакте руды с твердым углеродом, так и только в атмосфере оксида СО. При температуре 1000 °С и восстановлении оксидом углерода СО в металле удастся получить минимальное (порядка 0,1 % (ат.)) содержание фосфора, в то время как при восстановлении твердым углеродом содержание фосфора находится на уровне примерно 1,5 % (ат.). Поэтому из результатов экспериментов следует сделать вывод, что в атмосфере СО можно селективно восстановить железо и получить металл с минимальным содержанием фосфора.

Согласно результатам термодинамического моделирования железо при наличии в системе достаточного количества углерода в интервале температуры 1000 – 1400 К переходит в металлическое состояние. Фосфор в зависимости от количества углерода и от температуры может быть в виде Fe_3P в металлической фазе или в виде $3(\text{CaO})\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ в оксидной фазе. При массе углерода 14,05 – 14,24 г на 100 г руды температура восстановления фосфора понижается с 1405 до 1165 К. При меньшей температуре фосфор не восстанавливается даже при избытке углерода в системе. При массе

углерода в системе 14,24 – 14,62 г на 100 г руды степень восстановления фосфора возрастает. При избытке углерода в системе весь фосфор уже при температуре 1165 К будет находиться в металлической фазе.

Таким образом, согласно результатам термодинамического расчета селективное восстановление железа может быть реализовано при восстановлении газообразным оксидом углерода и точно заданном составе газовой фазы даже при относительно высоких (до 1405 К) значениях температуры.

Выводы

При восстановлении железа из оолитовой руды при контакте с твердым углеродом содержание фосфора достигает 1,5 % (ат.) уже при температуре 850 °С. Но в атмосфере оксида углерода СО получено относительно небольшое (до 0,3 % (ат.)) содержание фосфора в металле при температуре 1000 °С и выдержке в течение 3 ч. Согласно термодинамическому расчету металлическая фаза без фосфора может быть получена и при температуре 1132 °С, но только при точно заданном количестве углерода в системе 14,05 г на 100 г руды.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Metallurgia чугуна / Е.Ф. Вегман, Б.Н. Жеребин, А.Н. Похвиснев и др.; под ред. Ю.С. Юсфина. – М.: Metallurgia, 1978. – 480 с.
2. Мирко В.А., Кабанов Ю., Найденов В. Современное состояние развития месторождений бурых железняков Казахстана // Промышленность Казахстана. 2002. № 1. С. 79 – 82.
3. Смирнов Л.А., Бабенко А.А. Вовлечение в производство Лисаковского концентрата – одно из направлений расширения же-

- лезорудной базы Урала и Сибири. – В кн.: Матер. Междунар. конгр. «300 лет Уральской металлургии». – Екатеринбург: изд. Уральского университета, 2001. С. 48 – 49.
4. Cao Y.Y., Zhang Y.R., Sun T.C. Dephosphorization behavior of high-phosphorus oolitic hematite-solid waste containing carbon briquettes during the process of direct reduction-magnetic separation // *Metals*. 2018. Vol. 11. No. 8. Article 897.
 5. Тигунов Л.П., Ануфриева С.И., Броницкая Е.С., Кривоконова Г.К., Соколова В.Н., Аликберов В.М., Сладкова Г.А., Файнштейн Г.Г., Паровинчак М.С. Современные технологические решения переработки железосодержащих руд Бакчарского месторождения // *Разведка и охрана недр*. 2010. № 2. С. 37 – 43.
 6. Li K., Ni W., Zhu M., Zheng M., Li Y. Iron extraction from oolitic iron ore by a deep reduction process // *Journal of Iron and Steel Research Int.* 2011. Vol. 18. No. 8. P. 9 – 13.
 7. Yu Y.F., Qi C.Y. Magnetizing roasting mechanism and effective ore dressing process for oolitic hematite ore // *Journal of Wuhan University of Technology: Material Science*. 2011. Vol. 26. No. 2. P. 177 – 182.
 8. Sun Y.S., Han Y.X., Gao P., Wang Z.H., Ren D.Z. Recovery of iron from high phosphorus oolitic iron ore using coal-based reduction followed by magnetic separation // *Int. Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*. 2013. Vol. 20. No. 5. P. 411 – 419.
 9. Xu C.Y., Sun T.C., Kou J., Li Y.L., Mo X.L., Tang L.G. Mechanism of phosphorus removal in beneficiation of high phosphorous oolitic hematite by direct reduction roasting with dephosphorization agent // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2012. Vol. 22. No. 11. P. 2806 – 2812.
 10. Li G.H., Zhang S.H., Rao M.J., Zhang Y.B., Jiang T. Effects of sodium salts on reduction roasting and Fe–P separation of high-phosphorus oolitic hematite ore // *Int. Journal of Mineral Processing*. 2013. Vol. 124. P. 26 – 34.
 11. Карелин В.Г., Зайнуллин Л.А., Епишин А.Ю., Артов Д.А. Особенности пиро-, гидрометаллургической технологии обесфосфоривания бурого железняка Лисаковского месторождения // *Сталь*. 2015. № 3. С. 8 – 11.
 12. Wang H.H., Li G.Q., Zhao D., Ma J.H., Yang J. Dephosphorization of high phosphorus oolitic hematite by acid leaching and the leaching kinetics // *Hydrometallurgy*. 2017. Vol. 171. P. 61 – 68.
 13. Jin Y., Jiang T., Yang Y., Li Q., Li G., Guo Y. Removal of phosphorus from iron ores by chemical leaching // *Journal of Central South University of Technology*. 2006. Vol. 13. No. 6. P. 673 – 677.
 14. Wang J., Shen S., Kang J., Li H., Guo Z. Effect of ore solid concentration on the bioleaching of phosphorus from high-phosphorus iron ores using indigenous sulfur-oxidizing bacteria from municipal wastewater // *Process Biochemistry*. 2010. Vol. 45. No. 10. P. 1624 – 1631.
 15. Tang H., Guo Z., Zhao Z. Phosphorus removal of high phosphorus iron ore by gas-based reduction and melt separation // *Journal of Iron and Steel Research, Int.* 2010. Vol. 17. No. 9. P. 1 – 6.
 16. Yu W., Tang Q., Chen J., Sun T. Thermodynamic analysis of the carbothermic reduction of a high-phosphorus oolitic iron ore by FactSage // *Int. Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*. 2016. Vol. 23. No. 10. P. 1126 – 1132.
 17. Ватолин Н.А., Моисеев Г.К., Трусов Б.Г. Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах. – М.: Металлургия, 1994. – 352 с.
 18. Гамов П.А., Мальков Н.В., Рошин В.Е. Термодинамическое моделирование процесса восстановления металлов из титаномагнетитовых концентратов Суроямского месторождения // *Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Металлургия*. 2018. Т. 18. № 2. С. 21 – 28.
 19. Okamoto H. The Fe-P (iron-phosphorus) system // *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*. 1990. Vol. 11. No. 4. P. 404 – 412.
 20. Кубашевский О., Олкок С.Б. Металлургическая термехимия / Пер с англ. – М: Металлургия, 1982. – 392 с.

Поступила в редакцию 13 декабря 2019 г.

После доработки 24 января 2020 г.

Принята к публикации 24 января 2020 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2020. Vol. 63. No. 7, pp. 560–567.

SELECTIVE REDUCTION OF IRON AND PHOSPHORUS FROM OOLITIC ORE

S.P. Salikhov, B. Suleimen, V.E. Roshchin

South Ural State University, Chelyabinsk, Russia

Abstract. Possibility of selective solid-phase reduction of iron from oolitic ore has been experimentally confirmed. Solid phase reduction was carried out at temperatures of 850 and 1000 °C in CO atmosphere and in the mixture with solid carbon. Distribution of iron and phosphorus was investigated with scanning electron microscope. It was found that at temperature of 1000 °C minimum amount of phosphorus (up to 0.3 %) is transformed into the metallic phase at reduction by carbon monoxide. Upon reduction in mixture of ore with carbon, phosphorus content in metal phase reaches 1.0 – 1.3 % even at temperature of 850 °C. Thermodynamic modeling of the processes occurring during reductive roasting of oolitic ore was carried out depending on temperature (1000 – 1400 K) and amount of carbon in the system. It is shown that reduction temperature and degree of phosphorus reduction vary depending on ratio of CO and CO₂ in the gas phase. At temperatures below 892 °C, phosphorus is not reduced and all iron is in metal phase. With an increase in amount of carbon in the system, phosphorus appears in metal phase. With an excess of carbon in the system, all phosphorus is in metal phase at temperature of 892 °C. Thus, with a certain amount of carbon in the system and, correspondingly, with a certain ratio of CO and CO₂ in gas phase, selective reduction of iron is possible without phosphorus reduction even at temperature of 1100 °C. Comparison of experimental results with results of thermodynamic calculation confirms possibility of se-

lective reduction of iron without phosphorus reduction only by carbon monoxide.

Keywords: oolitic ore, selective reduction, metallization, phosphorus reduction, reduction degree, reduction temperature, thermodynamic modeling.

DOI: 10.17073/0368-0797-2020-7-560-567

REFERENCES

1. Vegman E.F., Zharebin B.N., Pokhvisnev A.N., Yusfin Yu.S., Kurunov I.F., Paren'kov A.E., Chernousov P.I. *Metallurgiya chuguna* [Cast iron metallurgy]. Yusfin Yu.S. ed. Moscow: Metallurgiya, 1978, 480 p. (In Russ.).
2. Mirko V.A., Kabanov Yu., Naidenov V. Current state of deposits of brown iron ore in Kazakhstan. *Promyshlennost' Kazakhstana*. 2002, no. 1, pp. 79–82. (In Russ.).
3. Smirnov L.A., Babenko A.A. Introduction of Lisakovsky concentrate in production as one of the directions for expanding iron ore base of the Urals and Siberia. In: *Mater. Mezhdunar. kongr. "300 let Ural'skoi metallurgii"* [Materials of Int. Congress "300 Years of the Ural Metallurgy"]. Ekaterinburg: izd. Ural'skogo universiteta, 2001, pp. 48–49. (In Russ.).
4. Cao Y.Y., Zhang Y.R., Sun T.C. Dephosphorization behavior of high-phosphorus oolitic hematite-solid waste containing carbon briquettes during the process of direct reduction-magnetic separation. *Metals*. 2018, vol. 11, no. 8, article 897.

5. Tiginov L.P., Anufrieva S.I., Bronitskaya E.S., Krivokoneva G.K., Sokolova V.N., Alikberov V.M., Sladkova G.A., Fainshtein G.G., Parovinchak M.S. Modern technological solutions for processing of iron ores of the Bakcharsky deposit. *Razvedka i okhrana nedr.* 2010, no. 2, pp. 37–43. (In Russ.).
6. Li K., Ni W., Zhu M., Zheng M., Li Y. Iron extraction from oolitic iron ore by a deep reduction process. *Journal of Iron and Steel Research Int.* 2011, vol. 18, no. 8, pp. 9–13.
7. Yu Y.F., Qi C.Y. Magnetizing roasting mechanism and effective ore dressing process for oolitic hematite ore. *Journal of Wuhan University of Technology: Material Science.* 2011, vol. 26, no. 2, pp. 177–182.
8. Sun Y.S., Han Y.X., Gao P., Wang Z.H., Ren D.Z. Recovery of iron from high phosphorus oolitic iron ore using coal-based reduction followed by magnetic separation. *Int. Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials.* 2013, vol. 20, no. 5, pp. 411–419.
9. Xu C.Y., Sun T.C., Kou J., Li Y.L., Mo X.L., Tang L.G. Mechanism of phosphorus removal in beneficiation of high phosphorous oolitic hematite by direct reduction roasting with dephosphorization agent. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China.* 2012, vol. 22, no. 11, pp. 2806–2812.
10. Li G.H., Zhang S.H., Rao M.J., Zhang Y.B., Jiang T. Effects of sodium salts on reduction roasting and Fe–P separation of high-phosphorus oolitic hematite ore. *Int. Journal of Mineral Processing.* 2013, vol. 124, pp. 26–34.
11. Karelin V.G., Zainullin L.A., Epishin A.Yu., Artov D.A. Features of pyro-, hydrometallurgical technology of dephosphorization of brown iron ore of the Lisakovskoye deposit. *Stal'.* 2015, no. 3, pp. 8–11. (In Russ.).
12. Wang H.H., Li G.Q., Zhao D., Ma J.H., Yang J. Dephosphorization of high phosphorus oolitic hematite by acid leaching and the leaching kinetics. *Hydrometallurgy.* 2017, vol. 171, pp. 61–68.
13. Jin Y., Jiang T., Yang Y., Li Q., Li G., Guo Y. Removal of phosphorus from iron ores by chemical leaching. *Journal of Central South University of Technology.* 2006, vol. 13, no. 6, pp. 673–677.
14. Wang J., Shen S., Kang J., Li H., Guo Z. Effect of ore solid concentration on the bioleaching of phosphorus from high-phosphorus iron ores using indigenous sulfur-oxidizing bacteria from municipal wastewater. *Process Biochemistry.* 2010, vol. 45, no. 10, pp. 1624–1631.
15. Tang H., Guo Z., Zhao Z. Phosphorus removal of high phosphorus iron ore by gas-based reduction and melt separation. *Journal of Iron and Steel Research Int.* 2010, vol. 17, no. 9, pp. 1–6.
16. Yu W., Tang Q., Chen J., Sun T. Thermodynamic analysis of the carbothermic reduction of a high-phosphorus oolitic iron ore by FactSage. *Int. Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials.* 2016, vol. 23, no. 10, pp. 1126–1132.
17. Vatolin N.A., Moiseev G.K., Trusov B.G. *Termodinamicheskoe modelirovanie v vysokotemperaturnykh neorganicheskikh sistemakh* [Thermodynamic modeling in high-temperature inorganic systems]. Moscow: Metallurgiya, 1994, 352 p. (In Russ.).
18. Gamov P.A., Mal'kov N.V., Roshchin V.E. Thermodynamic modeling of metal reduction from titanium-magnetite concentrates of the Suroyamskoye field. *Vestnik Yuzhno-Ural'skogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Metallurgiya.* 2018, vol. 18, no. 2, pp. 21–28. (In Russ.).
19. Okamoto H. The Fe–P (iron-phosphorus) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams.* 1990, vol. 11, no. 4, pp. 404–412.
20. Kubaschewski O., Alcock C.B. *Metallurgical Thermochemistry.* Oxford, New York: Pergamon Press, 1967. (Russ. ed.: Kubaschewski O., Alcock C.B. *Metallurgicheskaya termokhimiya.* Moscow: Metallurgiya, 1982, 392 p.).

Information about the authors:

S.P. Salikhov, Cand. Sci. (Eng.), Assist. Professor of the Chair “Pyrometallurgical Processes” (salikhovsp@susu.ru)

B. Suleimen, Postgraduate of the Chair “Pyrometallurgical Processes” (bakytsuleimen@mail.ru)

V.E. Roshchin, Dr. Sci. (Eng.), Professor of the Chair “Pyrometallurgical Processes” (roshchinve@susu.ru)

Received December 13, 2019

Revised January 24, 2020

Accepted January 24, 2020