

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН
КАЗАХСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ К. И. САТПАЕВА

ИНСТИТУТ МЕТАЛЛУРГИИ И ОБОГАЩЕНИЯ

МАТЕРИАЛЫ

Международной научно-практической конференции
ЭФФЕКТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА ЦВЕТНЫХ,
РЕДКИХ И БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ



Алматы 2018 Almaty

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН
КАЗАХСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ К. И. САТПАЕВА
ИНСТИТУТ МЕТАЛЛУРГИИ И ОБОГАЩЕНИЯ**

**Металлургия ғылымы мен өнеркәсібінің мәселелеріне және белгілі
ғалым металлург, ҚР ҰҒА корреспондент мүшесі,
Қазақстан Республикасы Мемлекеттік сыйлығының иегері
Болат Балтақайұлы Бейсембаевті еске алуға арналған
«Түсті, сирек және асыл металдарды өндірудің тиімді технологиялары»
атты Халықаралық ғылыми-практикалық конференцияның**

МАТЕРИАЛДАРЫ

МАТЕРИАЛЫ

**Международной научно-практической конференции
«Эффективные технологии производства цветных, редких и
благородных металлов», посвященной проблемам металлургической
науки и промышленности и памяти известного ученого-металлурга,
члена-корреспондента Академии наук РК,
лауреата Государственной премии Республики Казахстан
Булата Балтакаевича Бейсембаева**

PROCEEDINGS

**of International scientific and practical conference
“The Effective Technologies of Non-Ferrous,
Rare and Precious Metals Manufacturing” devoted to the metallurgy
science and industry concerns and in memory of well-known scientist
of metallurgy, Associate Member of the National Academy
of Sciences of Kazakhstan, the honoree of the State Prize of the
Republic of Kazakhstan Bulat Baltakayevich Beisembayev**

Алматы 2018

УДК 669
ББК 34.3
Э94

Ответственный редактор: д.т.н., проф. Кенжалиев Б.К.

Жауапты редактор: т.ғ.д., проф. Кенжалиев Б.К.

Редакционный совет: д.т.н., проф. Кенжалиев Б.К., д.т.н., проф. Загородняя А.Н., д.т.н. Квятковский С.А., к.т.н. Кульдеев Е.И., к.х.н. Темирова С.С., PhD Касымова Г.К.

Редакциялық алқа: т.ғ.д., проф. Кенжалиев Б.К., т.ғ.д., проф. Загородняя А.Н., т.ғ.д. Квятковский С.А., т.ғ.к. Көлдеев Е.И., х.ғ.к. Темирова С.С., PhD Касымова Г.К.

«Эффективные технологии производства цветных, редких и благородных металлов»: Материалы Межд. научно-практ. конф. / Сост.: к.х.н. Темирова С.С., к.т.н. Кульдеев Е.И., Садыкова Т.С. – Алматы, 2018. – 440 с.

«Түсті, сирек және асыл металдарды өндірудің тиімді технологиялары»: Халықар. ғыл. практ. конф. материалдары / Құраст.: х.ғ.к. Темирова С.С., т.ғ.к. Көлдеев Е.И., Садыкова Т.С. – Алматы, 2018. – 440 б.

ISBN 978-601-323-132-7

В Материалах конференции «Эффективные технологии производства цветных, редких и благородных металлов» представлены результаты фундаментальных и прикладных исследований в области металлургии цветных, редких и благородных металлов, обогащения минерального и техногенного сырья, получения высокочистых металлов и перспективных материалов, а также разработки новых и усовершенствования существующих технологических схем, процессов и аппаратов.

Материалы конференции предназначены для ученых и специалистов, работающих в области переработки минерального сырья и материаловедения.

«Түсті, сирек және асыл металдарды өндірудің тиімді технологиялары» атты конференцияның материалдарында түсті, сирек және асыл металдар металлургиясы, минералдық және техногенді шикізаттарды байыту, тазалығы жоғары металдар мен келешегі зор материалдарды алу, сонымен қатар жаңа технологиялық схемаларды, үрдістерді және аппараттарды жасап шығару және олардың бұрыннан келе жатқан түрлерін жетілдіру салаларындағы іргелі және қолданбалы зерттеулердің нәтижелері келтірілген.

Конференция материалдары материалтану және минералды шикізаттарды өңдеу саласында жұмыс жасайтын ғалымдар мен мамандарға арналған.

УДК 669
ББК 34.3

ISBN 978-601-323-132-7

© АО «ИМиО», 2018

ПРОБЛЕМА ПЕРЕРАБОТКИ ЛИСАКОВСКОГО ФОСФОРИСТОГО ЖЕЛЕЗОРУДНОГО СЫРЬЯ

<https://doi.org/10.31643/2018-7.30>

Тлеугабулов С.М.¹, Койшина Г.М.¹, Тажиев Е.Б.¹

0000-0002-2006-6950; 0000-0003-0592-3843; 0000-0003-1955-8584

¹НАО «Казахский национальный исследовательский технический университет имени К.И. Сатпаева», г. Алматы, Казахстан *suleiman_70@mail.ru

Аннотация. *Высокое содержание элементарного фосфора (0,70-0,90%) в Лисаковской руде, создает определенные проблемы в организации технологии её переработки, ведет к спаду производства и ухудшению качества получаемого металла. Эта проблема может быть решена только путем разработки новых технологий переработки фосфорсодержащего сырья. В настоящее время изыскиваются новые эффективные способы снижения содержания фосфора в руде и концентрате до его металлургической переработки.*

Бурожелезняковые руды Лисаковского месторождения расположены в Костанайской области и их запасы вместе с рядом расположенных также бурожелезняковых Аятских руд составляют более шести миллиардов тонн и представляют более 60% запасов всех железорудных месторождений Республики Казахстан. Лисаковское месторождение бурых железяков разработано еще в 1980-х годах открытым способом и в районе месторождения построена обогатительная фабрика. Руда подвергается гравитационно-магнитному обогащению. Из исходного рудного сырья с содержанием железа $Fe=28\%$ получают концентрат ЛГМК с содержанием железа 49,3%.

Такие огромные запасы руд, добываемые наиболее доступным открытым способом и обогащение их также наиболее дешевым гравитационно-магнитным способом позволили получать ЛГМК, себестоимость которого составляет порядка 15,0-18,0 \$ США/т. Достигнутый эффект по добыче руд и производству концентрата вызывает практический интерес к вовлечению ЛГМК в производственный комплекс и расширению экспорта сырья. Однако массовое производство ЛГМК не приобрело ожидаемую перспективу. Главная проблема состоит в том, что ЛГМК является фосфористым концентратом. В 1985-1990 годы производство ЛГМК достигло 2,0 млн. т/год и перерабатывалось на Карагандинском металлургическом комбинате (ныне АО «АрселорМиттал Темиртау»). Агломераты, производимые из ЛГМК перерабатывались в доменных печах, в которых производился чугун с содержанием фосфора до 1,30 %. Для того, чтобы переплавлять такой чугун в кислородных конвертерах с выпуском стали с содержанием фосфора $[P]=0,03$ и ниже (согласно техническим условиям качества стали), потребовалась организация двухшлакового процесса. Двухшлаковый процесс в данном случае привел к таким негативным последствиям как:

- 1) почти двукратное снижение производительности;
- 2) двукратное увеличение выхода шлака;
- 3) увеличение материальных и энергетических затрат;
- 4) повышение себестоимости стали.

Поскольку металлургический комбинат в то время работал под эгидой министерства черной металлургии СССР, эти негативные последствия компенсировались, во-первых, положительными показателями других крупных металлургических комбинатов; во-вторых, внутренней потребностью листовой стали и жести на машиностроительных заводах ВАЗ и Камаз.

Но после распада СССР эти внутренние рынки также закрылись и металл, производимый из ЛГМК, стал невостребованным. Далее комбинат перешел в руки

иностранных фирм, ныне АО «АрселорМиттал Темиртау», и использование ЛГМК в таком масштабе как раньше прекратилось. В настоящее время ЛГМК используют только в качестве добавок к шихте в пределах до 10%, благодаря его низкой себестоимости. Что касается экспорта, то ни одна зарубежная компания не проявляет интерес к импорту ЛГМК из-за высокого содержания в нем фосфора.

Проблема фосфора была с самого начала разработки месторождения и в течении многих десятилетий так и остается нерешенной. За такой длительный период времени были попытки ученых и специалистов, направленные на снижение содержания фосфора в концентрате и разработку технологии получения кондиционного металла из фосфорсодержащих руд [1-8].

Были проведены многочисленные научные исследования и научно-технические разработки, включая такие крупные научно-исследовательские институты, как «Уралмеханобр»; ХМИ АО «КИМС». Результаты исследований и разработок технологии показали возможность снижения концентрации фосфора в ЛГМК от 0,60-0,70 % до 0,25%.

Подавляющее большинство этих исследований и разработок были посвящены обесфосфориванию ЛГМК методами выщелачивания реагентами – растворителями фосфора. Значительную работу в этом направлении выполнил институт «Уралмеханобр». Разработанная технология состояла в выщелачивании фосфорного ангидрида раствором серной кислоты, в результате чего концентрация фосфора в ЛГМК была снижена от 0,6-0,7% до 0,25%. Разработанная технология была апробирована в промышленных условиях. После полугодичного испытания технологии руководство металлургического комбината отказалось от дальнейшего внедрения технологии в производство. Отказ от такой технологии состоял, во-первых, в нарушении экологической безопасности водных и почвенных ресурсов за счет выброса отработанных растворов серной кислоты в массовом количестве, во-вторых, содержание фосфора в обработанном ЛГМК на уровне 0,25 % не избавит комбинат от двушлакового процесса выплавки стали с последующими дополнительными издержками производства.

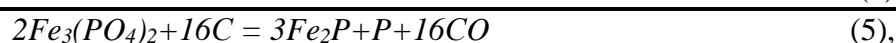
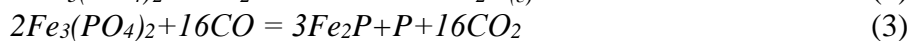
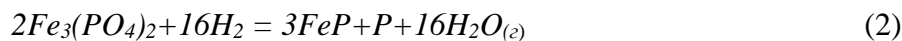
Аналогичные исследования и разработка технологии выполнены в ХМИ АО «КИМС». В отличие от предыдущей технологии в раствор вводилось дополнительно жидкое топливо – смола и мазут для раскрытия фосфорного ангидрида в кристаллических структурах минерала, в результате чего было достигнуто также снижение концентрации фосфора до 0,25%. Однако такое снижение концентрации фосфора в ЛГМК, во-первых, не удовлетворяет техническим условиям (ТУ) металлургической переработки железорудного сырья (не более 0,03%), во-вторых, указанные результаты достигнуты по технологии гидрометаллургии, т.е. по процессу выщелачивания фосфора растворами кислот и щелочей, что приводит к нежелательным экологическим последствиям, затруднениям организации производственного цикла.

На сегодняшний день отсутствуют кардинальные результаты научных исследований и технические решения по обогащению ЛГМК прямым снижением концентрации фосфора или нейтрализацией его образованием высокопрочных соединений. Процесс обесфосфоривания или нейтрализации фосфорных соединений в ЛГМК организацией пирометаллургической технологии остается проблемной задачей. Именно решение ее прямой пирометаллургической обработкой открывает путь к непосредственной металлургической переработке ЛГМК. При этом процесс обогащения ЛГМК обесфосфориванием или нейтрализацией фосфора может быть реализован восстановлением его из оксидной формы. Поскольку в ЛГМК оксид железа и пентаоксид фосфора P_2O_5 находятся в соединениях, при восстановительном обжиге обычно протекают реакции одновременного восстановления железа и фосфора и растворение последнего в металлическом железе. Именно поэтому принято считать, что фосфор практически не удаляется из шихты при восстановительной плавке [9, 10]. Вместе с тем, известны новые теоретические положения [11], предусматривающие

возможность селективного восстановления металлов в зависимости от химических прочностей их оксидов с учетом диссоциационного звена комплексных соединений.

По результатам термодинамических исследований [12] установлены химические прочности не только фосфата железа, но и других фосфатов. Фосфат железа является довольно прочным химическим соединением. Тем не менее, такие комплексные соединения при нагреве до необходимой температуры разлагаются, что способствует восстановлению не только железа, но и фосфора.

Восстановление фосфора из фосфата железа происходит при использовании газовых восстановителей по реакциям



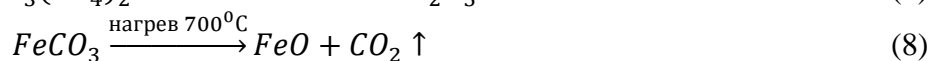
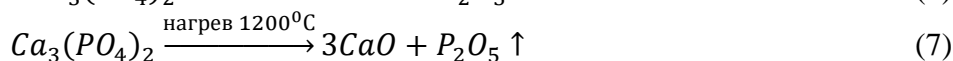
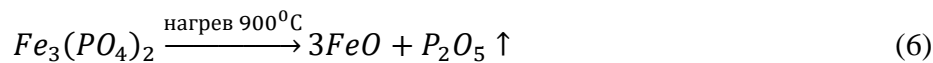
которые также сопровождаются большим поглощением тепла, чем при восстановлении фосфора из свободного пентаоксида фосфора.

Пирометаллургическая обработка ЛГМК является новым направлением и позволяет преобразовывать крупные минеральные комплексы, а также открывает возможность их диссоциации в свободные оксиды металлов и их селективного восстановления.

Реализация селективного восстановления фосфора или его нейтрализация с переводом в прочные химические соединения требуют проведения комплексных научных исследований. Получение положительных результатов в этом направлении имеет перспективу развития и использования такого крупного железорудного бассейна, как Лисаковский ГОК, и практическую значимость.

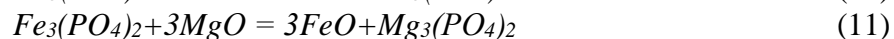
Планируемая технология подготовки и переработки ЛГМК имеет принципиальное отличие от ранее предложенных и продолжающихся технологий выщелачивания фосфора растворами кислот и щелочей, основана на регулировании ее фракционного и химического состава и организации пирометаллургического способа селективного восстановления элементов. Такой подход к организации НИР основан на ТУ металлургической переработки комплексного железорудного сырья и востребован в связи с современными достижениями научно-технических разработок. По данному направлению проведен анализ современного состояния выполненных НИР, а также патентные исследования. Планируемые научные исследования и разработки проводятся на высоком научно-техническом уровне.

Проблема подготовки и металлургической переработки ЛГМК заключается не только в его фосфористости, но и в структурных минералообразованиях – фосфатов. С другой стороны это открывает возможность преобразования состава и структуры минералов. Фосфаты аналогично карбонатам имеют определенные температуры разложения. Сравнение их химической прочности можно иллюстрировать следующими реакциями.



Как видно, карбонаты и фосфаты состоят из соединений оксидов, а не отдельных элементов. Поэтому при разложении образуются оксиды FeO и CaO в твердой фазе и оксиды P₂O₅ и CO₂, которые выделяются в газовой фазе.

Различие химической прочности фосфатов железа и кальция показывает, что твердофазный оксид кальция – CaO имеет более высокую активность, чем FeO к пентаоксиду фосфора – P₂O₅. Из такового анализа массообменного процесса с использованием оксидов более высокой активности к пентаоксиду фосфора вытекает возможность преобразования фосфатов



подбирая соответствующий температурный режим.

Из анализа результатов ранее проведенных экспериментальных исследований следует, что при агломерации ЛГМК, действительно реализуются реакции (10) и (11), поскольку агломерационный процесс протекает при температуре 1400-1450°C и сопровождается спеканием твердых частиц в кусковый материал. Поэтому образованное высокопрочное соединение фосфора не может быть выделено из состава спеченного материала. По традиционной технологии офлюсованный агломерат поступает далее в доменную печь, где происходит восстановительная плавка. Расплавленный материал проходит через коксовую насадку при высокой температуре 1500°C. При такой высокой температуре в контакте с твердым углеродом кокса фосфор неизбежно восстановится, и из такого высокопрочного соединения как фосфат кальция.

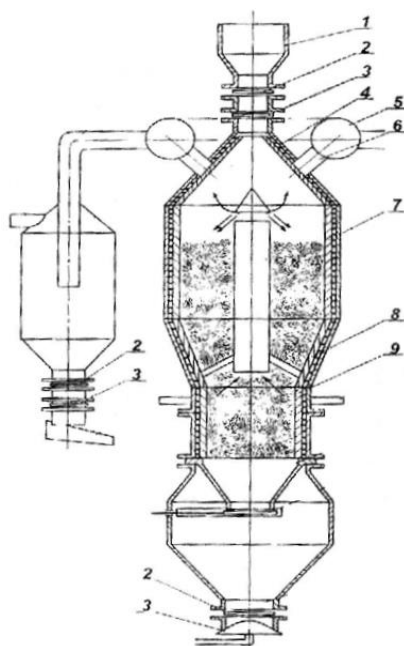


и переходит в раствор расплава чугуна



Разрабатываемая технология относительно ЛГМК включает возможность селективного обесфосфоривания с одной стороны и ограничение восстановления фосфора переводом его в высокопрочные соединения – с другой стороны. С учетом этих возможностей подготовлен лабораторный комплекс, который позволяет обрабатывать железорудный концентрат, в том числе и ЛГМК, а также дисперсные металлосодержающие отходы в шахтной печи, работающей в рециркуляционном режиме. Схема установки представлена на рисунке 1. Режим работы печи позволяет реализовывать селективное восстановление фосфора газовыми восстановителями (CO, H₂) в дисперсном состоянии ЛГМК при относительно низкой температуре порядка 500-600°C. При этой температуре успешно восстанавливается и гематит до магнетита $3Fe_2O_3 + CO = 2Fe_3O_4 + CO_2$, но магнетит начинает восстанавливаться при температуре более 800°C. Поэтому такая схема может привести к селективному восстановлению фосфора именно в шахтной печи рециркуляционного действия.

Вторая схема состоит в ограничении восстановления фосфора переводом его в высокопрочное соединение, по которой восстановление железа организовывается в области температуре 600-1000°C, при которой оно переходит на 95-98% в металлическое состояние, а фосфор из высокопрочного соединения не восстановится. Последующую плавку металлизированного продукта необходимо реализовывать в нейтральной атмосфере, при которой происходит образование расплавов железа и шлака. Высокопрочное фосфорное соединение остается в составе шлака. Проведение экспериментальных работ по этой схеме показало, что в результате металлизации шихты и плавки металлизированного продукта в нейтральной атмосфере получен расплав металла с содержанием фосфора в пределах [P]= 0,030-0,040%, что соответствует техническим требованиям качественной стали.



1 – шахтная печь, 2 - газоподводящая труба, 3 - циркуляционная зона, 4 - стояк, 5 - плотный слой концентрата, 6 - защитный конус стояка, 7 - газоотвод, 8 - патрубок для загрузки концентрата, 9 - патрубок для выпуска обработанного концентрата

Рисунок 1 - Устройство шахтной печи рециркуляционного действия

Подготовка и переработка фосфористого железорудного сырья являются мировой проблемой. Практически все Европейские страны отказываются от переработки собственных фосфористых железных руд, предпочитая импортировать железорудное сырье из зарубежья с содержанием фосфора менее 0,03-0,05%. В условиях Казахстана металлургические предприятия не только заинтересованы, но и вынуждены предварительно обрабатывать ЛГМК с возможностью снижения в нем концентрации фосфора, исходя из двух позиций: 1) фосфористое железорудное сырье по запасам составляет более 60% всех железорудных месторождений; 2) Лисаковская руда добывается открытым способом и себестоимость подготавливаемого ЛГМК колеблется на уровне 15,0 \$/т, что в пять раз дешевле железорудного концентрата ССГПО. Поэтому решение проблемы фосфора селективным восстановлением и выводом его из состава ЛГМК открывает перспективу его использования в металлургии железа и стали.

Заключение. Выполнен анализ состояния научных исследований и технических разработок по снижению концентрации фосфора в ЛГМК с 0,7% до 0,25%. Выявлено влияние структурных образований фосфатов на процесс обесфосфоривания ЛГМК или нейтрализации фосфора образованием высокопрочных фосфатных соединений. Предложены схемы селективного восстановления фосфора и извлечения его из состава ЛГМК и нейтрализации фосфора образованием высокопрочных соединений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ким В.А., Тайшегиров С.Т. Физико-химические свойства концентратов бурожелезняковых руд Лисаковского месторождения. Труды V-Международной научно-практической конференции «Научно-технический прогресс в металлургии» Темиртау 15-16 октября 2009 г. С. 322

2. Балапанов М.К., Мухамбекова М.К., Рахимов А.Р., Балтынова Н.З. Повышение качества концентратов из руд Лисаковского месторождения. Труды Международной

научно-практической конференции «Научно-технический прогресс в металлургии» г. Темиртау, КарМетИ, 2003, С. 159-162.

3. Тлеугабулов С.М., Литкин Д.В., Клаузер И.В. Разработка технологии выплавки качественной стали из Лисаковского гравитационно-магнитного концентрата // Труды международной научно-практической конференции «Научно-технический прогресс в металлургии» г. Темиртау, КарМетИ, 2003, С. 182-190.

4. Тлеугабулов С.М., Лукин Г.П., Абишев Ж.Н. Механизм твердофазной дефосфорации железорудного концентрата. – Алматы. Гылым. КИМС, 1994, №5. –С. 60-65.

5. Тлеугабулов С.М., Литкин Д.В. Разработка технологии получения конструкционного материала из Лисаковского концентрата прямым восстановлением. КарМетИ, «Технология производства металлов и вторичных материалов». №2, 2002, -С. 29-37.

6. Тлеугабулов С.М., Кусаинов Д.М. Литкин Д.В. Пути повышения металлургической переработки ЛГМК в электропечах. «Вестник ИАН», №6, 1999, - С.99-100.

7. Мирко В.А., Кабанов Ю.А., Найденов В.А. Современное состояние развития месторождений бурых железняков Казахстана // Промышленность Казахстана. 2002 г. №1. С.79-82.

8. Ким В.А. Тайшегиров С.Т. Развитие технологии обогащения бурожелезняковых оолитовых руд. Темиртау: РНЖ «Технология производства металлов и вторичных металлов», № 15, КГИУ, 2009 г.

9. Вегман Е.Ф., Жеребин Б.Н., Похвиснев А.Н., Юсфин Ю.С. Металлургия чугуна. М.: Металлургия, 1978. - 479 с.

10. Куликов Я.П. Подготовка сырых материалов к доменной плавке. Использование керченских руд. Донецк: Донбасс, 1969. -175 с.

11. Тлеугабулов С.М. Высокотехнологичный восстановительно- плавильный процесс производства стали // Сталь, 2011, №4. - С.14-19.

12. Тлеугабулов С.М. Абишев Ж.Н. Исследование твердофазной реакции образования фосфата кальция в металлургическом процессе. // Сталь, 1984, №4. - С.17-21.

PROBLEM OF PROCESSING OF LISAKOV PHOSPHORUS IRON RAW MATERIAL

Tleugabulov S.M., Koishina G.M., Tazhiyev E.B.

ORCID: 0000-0002-2006-6950; 0000-0003-0592-3843; 0000-0003-1955-8584

“Kazakh National Research Technical University named after K.I. Satpayev” NJSC,
Almaty, Kazakhstan

Abstract. *The high content of elemental phosphorus (0.70-0.90%) in Lisakovsk ore, creates certain problems in the organization of technology for its processing, leads to a decline in production and deterioration in the quality of the resulting metal. This problem can be solved only by developing new technologies for processing phosphorus-containing raw materials. Currently, new effective ways of reducing the phosphorus content in ore and concentrate before its metallurgical processing are being sought.*