

## ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ОБЖИГА И ПОСЛЕДУЮЩЕГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ФОСФОРА БУРОГО ЖЕЛЕЗНЯКА ЛИСАКОВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

В.Г. Карелин<sup>1</sup>, Л.А. Зайнуллин<sup>1</sup>, А.Ю. Епишин<sup>2</sup>, Д.А. Артов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ОАО «ВНИИМТ», Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup>ФГАОУ ВПО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»  
(г. Екатеринбург, Россия)

*Проведен комплекс работ по исследованию особенностей обжига и последующего выщелачивания фосфора из лисаковского концентрата слабой серной кислотой. Установлено, что фосфор в лисаковском концентрате находится в виде гидратированного фосфорсодержащего компонента, который при обжиге разлагается с образованием свободного оксида фосфора. Эффективность выщелачивания фосфора из обожженного концентрата зависит от нескольких условий: концентрации серной кислоты, крупность частиц обожженного концентрата, отношение твердое/жидкое, температура пульпы и интенсивность ее перемешивания. В итоге, по указанной технологии возможно получение остаточного содержания фосфора в выщелоченном лисаковском концентрате на уровне 0,15–0,18 %.*

**Ключевые слова:** фосфор, концентрат, обжиг, выщелачивание.

*The complex studies of features firing and subsequent leaching of phosphorus from concentrate Lisakovsk weak sulfuric acid. It is found that phosphorus Lisakovsk concentrate is in the form of hydrated phosphorus component, which decomposes on firing to form the free phosphorus oxide. The efficiency of phosphorus leaching of roasted concentrate depends on several factors: the concentration of sulfuric acid, the particle size of the calcined concentrate, the ratio of solid / liquid temperature of the pulp and its intensity mixing. As a result, according to this technology is possible to obtain a residual phosphorus content in the leached concentrate Lisakovsk at the level of 0,15–0,18 %.*

**Keywords:** phosphorus, concentrate, roasting, leaching.

Лисаковское месторождение железной руды расположено в Костанайской области (Республика Казахстан). Основная масса руды представлена мелкозернистой оолитовой разновидностью. Главным рудным минералом является гидрогетит.

Месторождение разрабатывается с 1970 г. На его базе построен и функционирует горно-обогатительный комбинат, продукцией которого является гравитационно-магнитный концентрат с содержанием железа 39–40 %. Такой концентрат имеет крупность менее 1 мм и содержит 0,8–0,9 % фосфора, что сдерживает его применение в металлургическом переделе. В условиях доменной плавки фосфор практически полностью переходит в чугун. Удаление фосфора в сталеплавильном переделе требует двойного скачивания шлака и является экономически неприемлемым. Удаление фосфора из чугуна в ковшах также остается проблемной операцией, требующей больших затрат. Поэтому усилия исследователей направлены на поиски технологии, позволяющей удалить фосфор из лисаковского концентрата на стадии подготовки руды к доменному переделу.

Известны гидрометаллургические технологии удаления фосфора из железных руд. В одном предложении используют растворы соды, в другом обрабатывают руду раствором щелочи, в третьем – раствором соляной кислоты. Испанские и французские исследователи предложили выщелачивать фосфор серной кислотой при комнатной температуре. Недостатком такой технологии является большая (5–25 ч) длительность выщелачивания. Австралийские исследователи предложили перед выщелачиванием фосфора проводить предварительную термическую обработку при температуре 500–600 °С в течение 1,0–1,5 ч, а последующее выщелачивание проводить серной кислотой при температуре 60–80 °С в течение 2–3 ч. Недостатком такой технологии оказалось низкое извлечение фосфора в раствор.

Русские исследователи [1] предложили проводить предварительную термообработку концентрата при температуре 800–1000 °С в течение 1 ч, а последующее выщелачивание фосфора из обожженного концентрата осуществлять серной кислотой при температуре 20–50 °С и отношении твердое: жидкое = 1 : (1–2). Предложенная технология обладает существенными недостатками, затрудняющими ее реализацию в промышленных масштабах. Из представленных данных не ясна оптимальная температура обжига концентрата. Отсутствует показатель качества обжига, по которому можно было бы настроить режим обжига и контролировать его. Не ясна оптимальная длительность обжига. В рассматриваемой технологии выщелачивание фосфора производится серной кислотой с высокой концентрацией (49 %) и остается не ясным вопрос об оптимальной концентрации серной кислоты. Предложенная технология не дает ответа на вопросы взаимной оптимизации параметров обжига и выщелачивания, а также о механизмах собственно этих переделов.

Бельгийские исследователи предложили проводить предварительный обжиг с добавкой щелочи с образованием водорастворимых фосфатов и последующим водным выщелачиванием [2], что требует значительного расхода щелочи.

В казахском патенте [3] в рассмотренный выше российский патент внесены два уточнения: температура предварительного обжига концентрата составляет 1000–1200 °С. Такой казахский патент практически нереализуем, так как при указанных температурах происходит спекание концентрата и технологический режим в обжиге агрегате полностью расстраивается. В другом казахском патенте [4] предложено перед обжигом концентрата проводить его акустическую или радиационную обработку, за счет чего, по мнению разработчиков, возможно снижение температуры обжига.

Российские исследователи [5] предложили обжигать концентрат в восстановительной среде при температуре 1350–1450 °С. В этих условиях будут образовываться спеки и промышленная реализация такого процесса маловероятна.

Учитывая недостаточно проработанные механизм обжига и выщелачивания, а также недостатки предлагаемых технологий, ОАО «ВНИИМТ» провело инициативные исследования пиро-гидрометаллургической технологии обесфосфоривания лисаковского концентрата с использованием обжига и выщелачивания серной кислотой.

Из необожженного и обожженного концентрата при температуре 400–500 °С фосфор не выщелачивается. С увеличением температуры обжига до 800 °С и выше протекает выщелачивание фосфора. При длительности обжига и выщелачивания по 1 часу и концентрации серной кислоты в растворе 5,0 % (весовых) содержание фосфора в выщелоченном концентрате составило 0,65; 0,58; 0,26 и 0,17 % при температурах обжига 800, 850, 900 и 950 °С соответственно. Таким образом, выщелачивание фосфора успешно происходит только после высокотемпературного обжига концентрата.

Термогравиметрический анализ показал, что в процессе обжига концентрата наблюдается уменьшение массы образца, в сумме составляющее около 12 % (в диапазоне температур 100–1000 °С). При этом уменьшение массы около 10 % происходит при температурах менее 400 °С и объясняется выделением гидратной влаги при разложении гидрогетита, т. е. связанной с оксидом железа. Уменьшение массы около 0,3–0,5 % происходит в диапазоне температур 400–700 °С и связано оно с выгоранием природного углерода, содержащегося в исходной лисаковской руде. В области температур 800–1000 °С наблюдается уменьшение массы около 2 %. При температурах 800–1000 °С наблюдается выделение газа, который в специальных опытах был атрибутирован как водяные пары.

Главной особенностью рассматриваемой технологии обесфосфоривания является способность фосфора выщелачиваться после обжига при температурах 800–1000 °С, что связано с кристаллохимическим превращением фосфорсодержащего компонента, содержащего в исходном концентрате высокотемпературную гидратную влагу. Способность фосфора к выщелачиванию появляется только тогда, когда происходит разложение гидратированного фосфорсодержащего компонента с выделением гидратной влаги.

Проведено исследование кинетики высокотемпературной дегидратации лисаковского концентрата термометрическим методом на приборе NETZSCH STA 449 C Jupiter, позволяющим непрерывно определять изменение массы образца в граммах с точностью до четвертого знака после запятой при изменении температуры. Одновременно методом дифференциальной сканирующей калориметрии определяются тепловые эффекты, протекающие при нагреве образца. Предварительно пробу прокаливали в окислительной атмосфере при температуре 700 °С для удаления низкотемпературной гидратной влаги и выгорания углерода. Проведенные опыты показали, что в области температур 800–1000 °С выделение высокотемпературной гидратной влаги происходит ступенчато: при определенной температуре выделяется некоторая доля гидратной влаги (рис. 1). Если за 100 % принять суммарную массу высокотемпературной гидратной влаги, то доля ее, удаленной при разных температурах, составляет, %: 54,3 – при 800 °С, 24,4 – при 850 °С, 12,2 – при 900 °С, 5,6 – при 950 °С и 3,3 – при 1000 °С. На каждой температурной ступени процесс дегидратации завершался, что позволило определить скорость процесса дегидратации на каждой температурной ступени. При этом на каждой температурной стадии зафиксированы эндотермические эффекты, соответствующие очередному повышению температуры с интервалом 50 °С. Математическая обработка полученных данных позволила рассчитать длительность высокотемпературной дегидратации на каждой температурной стадии, с: 1250, 1110, 910, 670 и 420 при температурах 800, 850, 900, 950 и 1000 °С соответственно.

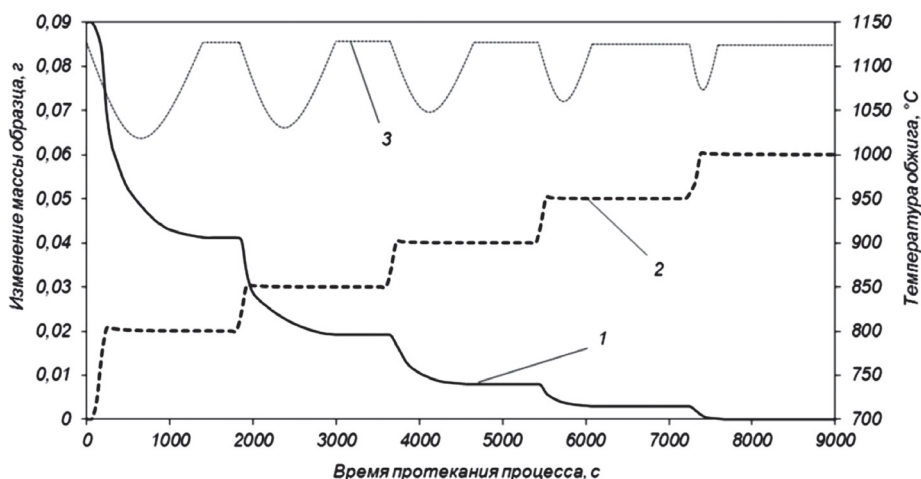
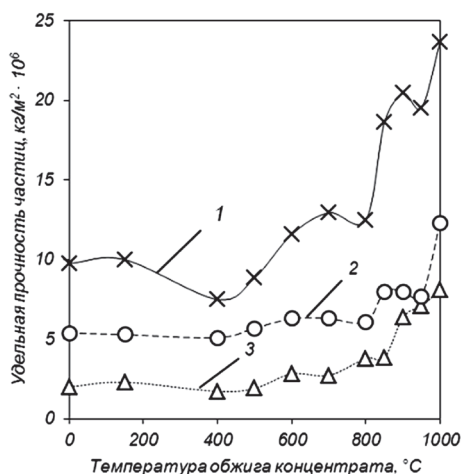


Рис. 1. Данные термического анализа лисаковского концентрата:  
 1 – изменение массы образца, 2 – режим нагрева образца, 3 – кривая тепловых эффектов

Методом оптической микроскопии исследовали изменение поверхностной структуры оолитов лисаковского концентрата, протекающее при обжиге. В исходном концентрате имеются частицы правильной шаровой или овальной геометрической формы без видимых дефектов на внешней поверхности, а также угловатые и кварцевые частицы. После обжига при температуре 400 °С внешняя поверхность частиц пористая, неуплотненная, что обусловлено выделением большого количества низкотемпературной гидратной влаги, связанной с оксидами железа. После обжига при температуре 800–850 °С на многих частицах образуются мелкие неглубокие трещины. После обжига при температуре 900–950 °С количество трещин увеличивается, а глубина их возрастает. При этом происходит значительное разрушение оолитов с образованием половинок, третинок и четвертинок. После обжига при температуре 1000 °С поверхностный слой частиц уплотнен, сколы и неровности округлены, а трещины главным образом глубокие. После обжига при температуре более 1000 °С частицы слипаются (спекаются) между собой гроздями и имеют глубокие трещины. Сравнение частиц, полученных в лабораторных условиях и на промышленной вращающейся печи ЛФ ТОО «ОРКЕН» при одинаковых температурах обжига, показало их одинаковое поведение в ходе обжига.

Проведенные лабораторные исследования показали, что обожженный лисаковский концентрат обладает свойством поглощать влагу из воздуха. С увеличением температуры обжига такая способность обожженных частиц уменьшается. Так, например, через сутки после обжига количество поглощенной влаги составляет, %: 1,76–1,38–1,22–0,03 при температурах 400–600–800–1000 °С соответственно. При этом концентрат, обожженный при температурах 400 и 600 °С, способен поглощать влагу из воздуха максимально: 6,47 и 5,09 % в течение 9–10 сут соответственно. Максимальное

Рис. 2. Зависимость удельной прочности частиц концентрата от температуры прокаливания для различных фракций:  
 1 – фракция 0,315 – 0,160 мм, 2 – фракция 0,400 – 0,315 мм, 3 – фракция 0,630 – 0,400 мм



поглощение влаги из воздуха составляет 2,36 % в течение 6–7 сут после обжига при температуре 800 °С и всего 0,04 в течение 2–3 сут после обжига при температуре 1000 °С. Такие данные косвенно говорят о том, что при обжиге с ростом температуры частицы лисаковского концентрата уплотняются и становятся менее активными в отношении поглощения паров воды из воздуха. Уплотнение частиц лисаковского концентрата было подтверждено методом определения прочности частиц на сжатие (рис. 2). При температуре 400 °С наблюдается некоторое уменьшение удельной прочности частиц на сжатие. При дальнейшем повышении температуры удельная прочность частиц на сжатие увеличивается, причем более интенсивно при температурах более 850 °С. Именно при этих высоких температурах происходит выделение высокотемпературной влаги, в результате чего и появляются глубокие трещины на частицах.

Авторы [6] считают, что образование трещин на частицах лисаковского концентрата при высокотемпературном обжиге обусловлено высокими напряжениями, возникающими в частице вследствие резкого сокращения мольного объема вещества исходного гидрогетита при переходе его в гематит с одновременной сегрегацией фосфора на границе зерен. Однако следует заметить, что изменение кристаллической решетки при переходе гидрогетит – гематит происходит при температуре 300–350 °С, при выделении гидратной влаги, связанной с железом, а при этом трещины на частицах не образуются. Наши проведенные исследования позволяют высказать иной механизм образования трещин, а именно: трещины образуются за счет повышенного давления водяных паров, образующихся при выделении высокотемпературной гидратной влаги, связанной с фосфорсодержащим компонентом, в условиях уплотнения частиц при повышенных температурах. Авторы [6] считают, что для обеспечения более глубокого проникновения минеральной кислоты в объем обожженных частиц при последующем выщелачивании фосфора необходимо достигнуть максимальное раскрытие и трещинообразование оолитов. С принципиальной точки зрения такое соображение справедливо. Но авторы [6] не предложили какой-либо количественной оценки предложенных ими понятий, что не позволяет использовать их (понятия) для контроля и настройки оптимального режима обжига. Проведенные нами исследования позволяют предложить для оценки качества обжига величину остаточных ПМПП (потери массы при прокаливании) в обожженном концентрате. Учитывая данные рис. 1 по кинетике дегидратации высокотемпературной

гидратной влаги можно считать, что доля выделившейся высокотемпературной гидратной влаги будет определять долю фосфора, способного перейти в раствор при последующем выщелачивании. Остаточная доля высокотемпературной гидратной влаги, определяемая как величина остаточных ПМПП, будет характеризовать долю фосфора, оставшегося в выщелоченном концентрате. Поэтому величину остаточных ПМПП в обожженном концентрате можно использовать как параметр, характеризующий качество обжига. По величине остаточных ПМПП в обожженном концентрате можно настраивать и контролировать технологический режим обжига.

Наши исследования по выщелачиванию фосфора слабым по концентрации раствором серной кислоты из обожженного лисаковского концентрата показали, что процесс зависит от нескольких параметров: длительности выщелачивания, концентрации серной кислоты, температуры пульпы, крупности частиц концентрата, интенсивности перемешивания пульпы. Однако решающим фактором является качество обжига, определяемого уровнем температуры и длительности обжига. Чем выше температура обжига и его длительность, тем полнее протекает разложение фосфорсодержащего компонента, тем большая доля фосфора переходит в форму свободного оксида фосфора, который может перейти в раствор при выщелачивании. На рис. 3 приведена зависимость остаточного содержания фосфора в выщелоченном концентрате от температуры обжига. После обжига при температуре 400 °С остаточное содержание фосфора в выщелоченном концентрате практически остается таким же, как в исходном необоженном концентрате. Значительное уменьшение остаточного содержания фосфора в выщелоченном концентрате начинается при температуре обжига выше 800 °С. При температуре обжига 900 °С остаточное содержание фосфора в выщелоченном концентрате составляет 0,24 %, а после обжига при 950 °С – 0,126 %. После обжига при температуре 1100 °С содержание фосфора в выщелоченном концентрате увеличивается до 0,24 % вследствие значительного уплотнения частиц, что препятствует проникновению раствора серной кислоты вглубь частиц и ухудшает степень дефосфорации.

Для отработки технологии обесфосфоривания лисаковского концентрата ТОО «ОРКЕН» на территории своего филиала (г. Лисаковск, Казахстан)

построило промышленную установку. Обжиг концентрата производится во вращающейся печи диаметром 4,5 м и длиной 110 м, отапливаемой природным газом [7]. Проектная производительность печи – 80 т/ч по обожженному концентрату. В печи имеются три технологические зоны.

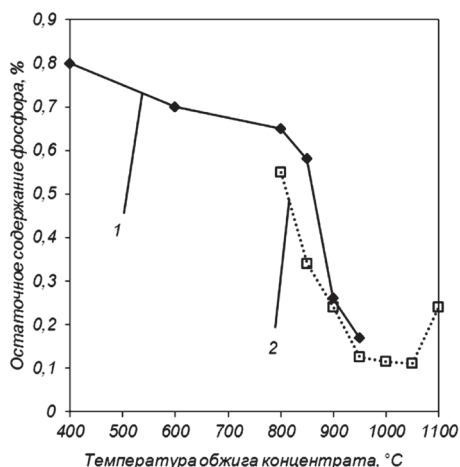


Рис. 3. Зависимость содержания фосфора в выщелоченном концентрате от температуры обжига:

1 – лабораторная вращающаяся печь; 2 – муфельная электропечь

В зоне сушки концентрат высушивается от начальной влажности 10 %. В зоне дегидратации происходит удаление низкотемпературной гидратной влаги, связанной с гидрогетитом. В зоне обжига протекает выделение высокотемпературной гидратной влаги, связанной с фосфорсодержащим компонентом. Охлаждение обожженного концентрата происходит во вращающемся барабанном охладителе диаметром 3,6 м и длиной 60 м [8]. В охладителе имеются две зоны. В первой, по ходу движения концентрата, футерованной зоне охлаждение производится воздухом, который подогревается и поступает во вращающуюся печь, где используется для сжигания природного газа. Во второй, нефутерованной, зоне охлаждение производится водой, поливаемой снаружи на корпус охладителя и частично подаваемой внутрь охладителя на испарительное охлаждение. Охлажденный концентрат подается на участок выщелачивания. На участке обжига достигнуты проектные технологические показатели при производительности 80 % от проектной. В настоящее время наладочные работы временно приостановлены в связи с проблемами, возникающими на участке выщелачивания, связанными с неудачным выбором конструкции аппарата для выщелачивания.

## **Выводы**

Проведенные лабораторные исследования пиро-гидрометаллургической технологии обесфосфоривания железных руд показали высокую перспективность ее использования на стадии подготовки железной руды к металлургическому переделу, что может надежно решить проблему крупномасштабного производства чугуна и стали на ArcelorMittalTemirtau из высококачественного лисаковского концентрата с низким содержанием фосфора.

## **Список использованных источников**

1. Патент 2184158 РФ. Способ очистки железорудного концентрата от примеси фосфора / В.В. Беликов, В.Б. Огородов, А.О. Ядрышников и др. Приор. 23.05.2001.
2. Ионков К., Гайдарджиев С., Бастин Д., Армандо Кореа де Араухо. Извлечение фосфора из железной руды посредством кислотного выщелачивания с применением щелочного обжига (КВЩО)(ARAL) // Труды научно-практической конференции с международным участием и элементами школы для молодых ученых «Перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершенных фундаментальных исследований и НИОКР». – Екатеринбург, 2013. – С. 380–388.
3. Предварит. патент РК № 2003/0525.1. Способ извлечения пустой породы и фосфора из железорудного сырья / М.П. Сингх, В.А. Найденов, Г. Кокал. Приоритет от 16 апреля 2003. Бюл. изобр. 2005. № 6.
4. Предварит. патент РК № 2002/0270.1. Способ обогащения оолитовых бурожелезняковых руд / Б.Л. Левинтов, О.А. Пчелинцева, В.М. Зейфман, Ю.В. Кабанов. Приоритет от 5 марта 2002. Бюл. изобр. 2003. № 3.
5. Патент 2449031 РФ. Способ получения обесфосфоренного концентрата оолитовых железных руд / В.И. Лунев, А.И. Усенко. Приор. 17.03.2011.
6. Пчелинцева–Паничкина О.А. и др. Особенности структурных и фазово-химических превращений в оолитовых минералах при обжиге и выщелачивании лисаковских концентратов // КИМС. – 2005. – № 4. – С. 46–53.
7. Карелин В.Г. и др. Агрегат для обжига и охлаждения лисаковского концентрата // Труды международной научно-практической конференции «Творческое наследие Б.И. Китаева». – Екатеринбург, 2009. – С. 166–170.
8. Карелин В.Г., Зайнуллин Л.А., Артов Д.А., Епишин А.Ю., Найденов В.А. Охлаждение обожженного мелкозернистого лисаковского концентрата во вращающемся барабане // Сталь. – 2010. – № 3. – С. 6–7.