

**Т.А. ОЛІЙНИК**, д-р техн. наук,

**Л.В. СКЛЯР**, канд. техн. наук

(Україна, Кривий Ріг, Державний ВНЗ "Криворізький національний університет")

### **РОЗРОБКА ТЕХНОЛОГІЇ ВИДАЛЕННЯ ФОСФОРУ ІЗ ЗАЛІЗОВМІСНИХ КОНЦЕНТРАТІВ**

*Проблема та її зв'язок з науковими та практичними завданнями.* Металургійна цінність залізних руд і концентратів визначається вмістом в них корисного компонента (Fe), а також корисних (Mn, Ni, Cr, V, Ti), шкідливих (S, P, As, Zn, Pb, Cu, K, Na) і шламоутворюючих (Si, Ca, Mg, Al) домішок.

Фосфор є шкідливою домішкою в металі, оскільки, перебуваючи в ньому, він надає йому крихкість і сильно підвищує схильність до крихкого зламу. Фосфор також підвищує поріг хладоломкості, тобто температуру різкого падіння ударної в'язкості. Фосфор не може бути легко видалений з флюсу або плавки, тому максимально допустимий вміст фосфору в сталі обмежують досить низькою межею, яка з урахуванням вимог до металу і можливостей дефосфорації становить до 0,020-0,040%.

*Аналіз досліджень і публікацій.* У наш час 98,5% залізорудної продукції використовують для потреб чорної металургії, отож вимоги до якості мінерально-сировинної бази виходять із вимог до сталі, чавуну, а також з технологічних особливостей сталеплавильного виробництва. Існують кондиції на запаси руди в надрах, а також вимоги до видобутої і товарної руди.

Оскільки в Україні та Східній Європі основним технологічним процесом є доменний, то вимоги до якості залізорудної продукції орієнтовані насамперед на нього. Слід відзначити, що вимоги до якості залізорудної продукції, що експортується в Західну Європу, вище, оскільки металургійні виробництва індустриально розвинених країн орієнтуються насамперед на безпосереднє відновлення заліза, минаючи доменний процес. Тому, основним завданням є забезпечення залізодобувної промисловості високоякісною мінеральною сировиною, придатною для якісної металургії. Це можливо за рахунок вдосконалення технології розробки діючих об'єктів [1].

Залежно від складу залізних руд розробляються технології їх збагачення і подальшої підготовки до металургійного переділу. Ми розглянемо особливості знефосфорення магнетитових та гематитових концентратів.

Для зменшення вмісту фосфору в залізорудних концентратах використовуються два методи прямого відновлення фосфору:

- метод прямого відновлення фосфору шляхом його переведення в шлак, при цьому вміст фосфору знижується до 0,1%, а вилучення заліза становить лише 80,8%;
- метод прямого відновлення фосфору шляхом вдування кисню, повітря та вапняного пилу в конвертор для дефосфації руди. Цей процес був пізніше

## Спеціальні та комбіновані методи

вдосконалений підігрівом окису кальцію конвертерним газом. Це дозволило використовувати руди з меншим вмістом заліза і вмістом фосфору від 3% і більше, такі як леопські руди з 2,5-3,5% фосфору, і отримати високоякісну сталь.

До недоліків цих методів необхідно віднести їх неекономічність, великі втрати заліза (до 20%) та екологічні проблеми.

Процес випалу необхідно проводити при температурі 800-1000 °С. При цьому відбувається руйнування структури гідрогетиту ( $\text{FeO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), перекристалізація заліза і витіснення фосфору з зерен на межі розділу фаз (кристалів).

Далі утворюється штучний гематит  $2\text{FeO} \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$  і сполуки фосфору. У результаті, забезпечується доступ мінеральної кислоти до з'єднань фосфору і переведення їх в розчин.

При температурах менше 800 °С процес протікає з недостатньою повнотою. За температури понад 1000 °С відбувається спікання частинок в агломерати і погіршується доступ кислоти до частинок мінералу, що містить фосфор, в результаті чого ступінь вилучення фосфору падає.

Час випалу протягом однієї години забезпечує високе вилучення фосфору в розчин при подальшому вилуговуванні. Збільшення часу випалу, більше однієї години, погіршує техніко-економічні показники всього процесу дефосфації [2].

Проблема розробки технології видалення фосфору не металургійним шляхом і отримання з цих руд кондиційного за фосфором концентрату представляє великий практичний інтерес і має важливе значення не тільки для країн СНД, а й для багатьох країн світу, наприклад Австралії, Іспанії, Колумбії, США, Швеції, Франції та ін.

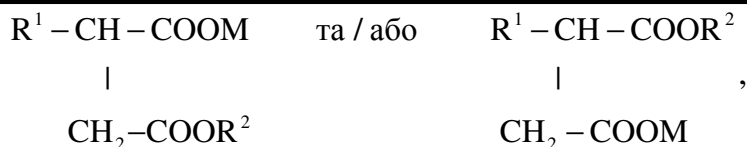
Частина фосфору входить до складу цементної маси, яка зв'язує тонкодисперсні зерна магнетиту. Тому механічними способами неможливо видалити його до масової частки, що задовольняє вимогам металургійних переділів. Досить обмежене видалення фосфору досягається за допомогою подрібнення і магнітної сепарації.

Для видалення фосфору флотаційними методами застосовують зазвичай аніонактивні реагенти.

Компанією "Аква Нобель" розроблено катіонний реагент на підставі реагенту Лілафлот, застосування якого при флотації при витратах біля 70 г/т дозволило видалити з магнетитового концентрату 90-95 % фосфору, що містився в цьому концентраті. При цьому втрати заліза склали порядку 2 %.

В Росії розроблено метод прямої флотації фосфатних мінералів з магнетитових концентратів, при якій пульпу оброблюють лужним реагентом до рН від 7 до 11 та депресором карбонатних і силікатних мінералів. Вводять колектор типу похідних янтарних кислот в кількості від 20 до 2000 г/т вихідного продукту та вспінювач. Вилучають фосфорні мінерали в пінний продукт. Колектори мають загальну формулу:

## Спеціальні та комбіновані методи



де  $R^1$  – лінійний або розгалужений алкеніл  $C_8-C_{24}$ , переважно  $C_8-C_{18}$ ;  $R^2$  – лінійний, або розгалужений, або циклічний алкіл з 5 або 6 атомами вуглецю; M – гідроген, амонію, атом лужного або лужноземельного металу або група  $NR^3R^4R^5$ , де  $R^3$ ,  $R^4$  и  $R^5$  незалежно друг від друга означають гідроген, алкіл  $C_1-C_{20}$ , гідроксилалкіл  $C_1-C_{20}$ .

Зважаючи на неможливість значно знизити вміст фосфору в концентратах за допомогою механічної обробки відомо застосування гідрометалургійних способів для видалення фосфору з залізних руд.

Спосіб попередньої обробки руди з метою зниження вмісту в ній сірки і фосфору шляхом промивання руди (по суті оксидів заліза) водними розчинами соди з поступовим підвищенням температури, включає змішання неорганічної основи з оксидною залізною рудою, що містить в основному оксиди заліза при відношенні приблизно 0,1:1,5 – основи до ваги залізної руди; нагрівання суміші до 300 °C та промивку суміші гарячою водою.

До недоліків цього способу слід віднести те, що ступінь зниження домішок фосфору в руді залишається низькою і, отже, не дозволяє отримати кондиційні залізорудні концентрати.

Останнім часом найбільш поширеними способами дефосфації металовмісних руд є хімічні методи – лужне або кислотне вилуговування з відділенням вилугованого концентрату.

Відомий спосіб видалення фосфору з лотарингської залізної руди, яка містить 30% Fe, 20%  $SiO_2$ , 7%  $Al_2O_3$  і 1,7%  $P_2O_5$ , при якому застосовують обробку руди 40-50% розчином луку при температурі 125-140 °C, тривалістю від 30 хв до 3 годин і кількості твердого в пульпі від 50 до 200 г/л. При цьому було вилучено в розчин до 60-80% фосфору, кремнезему та інших мінералів руди при вилученні заліза в концентрат більше 93-95%.

При цьому методі найбільш поширеним є гідроксид натрію. Але при його застосуванні мають місце нетехнологічні розчини, які погано відстоюються і фільтруються.

Крім того, виявлений оптимальний режим вилуговування має ряд серйозних недоліків: складну схему регенерації луку і значні витрати води на її відмивання.

Метод окислювального вилуговування в кислотному середовищі комплексних залізних руд полягає в обробці матеріалу при таких умовах, щоб сприяти окисленню заліза й сірки, окисляти сульфід сірки, принаймні, частково в сульфат. Окислене залізо і домішки переходять в розчин в процесі вилуговування, яке ведеться протягом певного періоду часу, поки більше 80% сульфїду, що міститься в матеріалі, не окислиться. При цьому утворюється осад вилуговування, який придатний для термометалургійного відновлення заліза.

## **Спеціальні та комбіновані методи**

Цей спосіб дає позитивний результат для видалення сірки, але не забезпечує знефосфорення залізної руди.

Також відомо метод вилуговування фосфору сірчаною кислотою при температурі 95-100 °С. Витрати сірчаної кислоти для розчинення фосфору, що міститься в концентратах, становить 30 кг на 1 кг фосфору, що вилуговується, тобто значно більші, ніж за стехіометрією. Щоб уникнути повторного випадання в осад сульфату тривалентного заліза, необхідно оперувати значеннями рН в інтервалі 1,6-1,4, залежно від вмісту твердих частинок в пульпі. Відношення Т:Ж повинно становити 1:2-1:3, а загальний час вилуговування – 50 хв. Подальша переробка концентрату проводиться методом огрудкування та випалу отриманих окатишів. При цьому вміст сірки зменшується на 95%, а фосфору – приблизно на 80%.

Недоліком цього способу є складність технологічного оформлення процесу вилуговування, висока температура процесу і великі втрати заліза з розчинами.

В якості мінеральної кислоти при вилуговуванні може застосовуватися також соляна кислота. Сутність методу полягає в тому, що спочатку здійснюють агломерацію залізної руди, а потім – вилуговування з використанням соляної кислоти або газоподібного хлористого водню. Температура вилуговування 90-105 °С.

Недоліком цього способу є те, що застосовують летючу соляну кислоту, яка дуже шкідлива для обслуговуючого персоналу і призводить до корозії устаткування через наявність хлористого водню.

Слід відзначити, що хімічне вилуговування є успішним, тільки якщо йому передують термічна обробка, яка викликає рекристалізацію залізних мінералів в  $L - Fe_2O_3$  і концентровано фосфору між зернами гематиту. Термічна обробка полягає в випалюванні концентрату при температурі 500-600 °С протягом 1-1,5 години, а для вилуговування застосовується сірчана кислота в кількості не менше 110-150% від стехіометричного по відношенню до фосфору, при температурі 60-80 °С, відношенні Т:Ж = 1:3-1:5. Час вилуговування – 2-3 години [2].

*Постановка завдання.* Фосфор в магнетитових та гематитових концентратах, як правило, представлено апатитом в тонких фракціях менше 20 мкм, а також частина фосфору входить до складу цементної маси, яка зв'яже тонкодисперсні зерна мінералів заліза. Тому механічними способами важко видалити його до масової частки, що задовольняє вимогам металургійних переділів. У зв'язку з цим розробка ефективної технології знефосфорення залізородного концентрату, що забезпечує зниження вмісту фосфору до світових вимог, є актуальною практичною задачею.

### *Викладення матеріалу та результати*

На дослідження поступила проба магнетито-гематитової руди з масовою часткою заліза 53,8%. В результаті магнітної сепарації було отримано два концентрати: магнетитовий (вихід 47,7%, масова частка  $Fe_{зар}$  69,509%) та гематитовий (вихід 15,27%, масова частка  $Fe_{зар}$  60,48%). Вихід хвостів склав 37,03%. Втрати заліза за магнітною технологією склали 21,2%. Як бачимо, концентрати

## **Спеціальні та комбіновані методи**

задовольняють вимогам металургійної промисловості за масовою часткою заліза. Але, слід відзначити, що вони мають високу масову частку фосфору – 0,071% та 0,343% відповідно в магнетитовому та гематитовому концентратах. Тому дослідження із знефосфорення були проведені саме на пробах цих концентратів. Зауважимо, що більша масова частка фосфору характерна для гематитового концентрату, внаслідок того, що він має меншу крупність в зрівнянні з магнетитовим.

В результаті вивчення мінералогічного складу концентратів встановлено, що у всіх вивчених продуктах присутній кальцит – бурхлива реакція з кислотою. Нерудні мінерали спостерігаються у вигляді як вільних уламків так і у вигляді зростків з рудними мінералами. Характерною особливістю досліджуваних магнетитового та гематитового концентрату є також різкий розкид розмірності уламків. Найбільш дрібні уламки представлено переважно гідроксидами заліза, кальцитом і апатитом. Апатит представлений подовженими, а також короткопризматичними індивідами. Він найчастіше, просторово тяжіє до кальциту, проте наголошується у вигляді дрібних включень у магнетит. Розмір коливається в широких межах від одиниць мікрометрів до десятих часток міліметра.

На підставі аналізу результатів вивчення речовинного складу, хімічних, мінералогічних властивостей магнетитових і гематитових концентратів та властивостей апатиту прийшли до висновку про доцільність проведення знешламлення магнетитових концентратів та прямої флотації апатиту з гематитових концентратів.

Знешламлення було проведено на пробі магнетитового концентрату. Метою знешламлення було зниження масової частки фосфору в пробі за рахунок виведення класу мінус 0,02 мм де, в основному концентрується тонкоподрібнений апатит. Результати знешламлення магнетитового концентрату наведені в табл. 1.

*Таблиця 1*

Результати знешламлення магнетитового концентрату

Найменування продукту	Вихід, %	Масова частка Fe <sub>заг</sub> , %	Вилучення Fe <sub>заг</sub> , %	Масова частка P, %	Вилучення P, %
Концентрат	93	69,52	93,02	0,03	39,13
Шлами	7	69,33	6,98	0,62	60,87
Вихідний магнетитовий концентрат	100	69,509	100	0,071	100

Наведені в таблиці дані підтверджують доцільність проведення операції знешламлення в технологічній схемі збагачення багатих гематит-магнетитових руд. Так, масову частку фосфору в концентраті вдалося знизити в 2,37 рази – з 0,071% до 0,03%, що задовольняє міжнародним стандартам на якість магнетитового концентрату. В результаті знешламлення магнетитового концентрату також підвищена масова частка заліза загального в концентраті на 0,01%.

На пробі гематитового концентрату були проведені дослідження з прямої

## **Спеціальні та комбіновані методи**

аніонної флотації апатиту. При флотаційних дослідженнях як аніонний оксигідрільний колектор використовувалося мило дистильованої талової олії (МДТО). На практиці звичайно застосовують омилену талову олію. МДТО відрізняється більшою селективністю в порівнянні з милом сирової талової олії (МСТО). Основною частиною МДТО є солі (як правило, натрієві) неорганічних жирних кислот (олеїнової, лінолевої і ліноленової), а вміст смоляних кислот в ній – не більше 10-15%. Підвищений вміст смоляних кислот (до 30% і більш) в МСТО робить його менше придатним для отримання якісних концентратів через погіршення його колекторних властивостей та підвищення піноутворення. Вибір подібного колектору проводився, головним чином, лише емпірично і на основі доступності і економічності реагенту.

Для встановлення закономірностей процесу флотації, проведено ряд експериментів за методом латинського квадрату, де в якості змінних показників були витрати регентів – колектору, депресору, регулятора середовища та час контактування з реагентами. Найкращі показники із знефосфорення (за масовою часткою фосфору в концентраті) отримані при витраті реагентів (г/т): МДТО – 500 г/т, крохмаль – 2500 г/т, сода – 1000 г/т.

Слід відзначити, що при прямій аніонній флотації в пінні продукти переходить велика частина гематитових агрегатів, що призводить до великих втрат гематиту з пінним продуктом 75-85%, що свідчить про негативні результати проведених досліджень.

Так як при прямій аніонній флотації апатиту не було досягнуто бажаних результатів, то далі проводились дослідження з прямої катіонної флотації апатиту.

При дослідженні прямої катіонної флотації апатиту, як реагенти-колектори використовувалися аміни. Для флотаційних випробувань використовувався реагент "Лілафлот". Ці реагенти є первинними амінами на основі вищих жирних кислот з числом атомів вуглецю у радикалі 17-21.

Застосування катіонної флотації зумовлене тим, що у порівнянні з аніонною флотацією вона не потребує пом'якшення води і великої витрати реагенту. Окрім цього тривалість катіонної флотації у 2-4 рази менша, ніж аніонної.

Механізм дії амінів полягає у гідрофобізації мінералів при закріпленні іонів, тобто здійснюється хімічна взаємодія іонів та молекул колектору, а також фізична адсорбція їх на поверхні мінералу. Причинами адсорбції поверхнево-активного іону колектору можуть бути: кулонівське тяжіння іона електростатичним полем мінеральної поверхні, поляризація адсорбенту іоном, електростатична поляризація іона полем поверхні і неполярні сили Ван-дер-Ваальса. У свою чергу, адсорбція молекул аміну, полярна група якого має постійний диполь, залежить від можливості прояву сил дипольної та дисперсійної взаємодії, утворення водневого зв'язку.

У лабораторних умовах була проведена серія випробувань, в результаті яких отримали позитивні результати: в гематитовому концентраті вдалося знизити масову частку фосфору в 2,87 рази з 0,343 до 0,12%. Масова частка заліза загального в гематитовому концентраті склала 62,88%, що на 2,4% більш ніж у чорновому гематитовому концентраті.

## **Спеціальні та комбіновані методи**

Усереднені дані лабораторних досліджень з прямої катіонної флотації апатиту наведено в табл. 2.

Таблиця 2

Результати прямої катіонної флотації апатиту					
Найменування продукта	Вихід, %	Вміст Fe <sub>заг</sub> , %	Вилучення Fe <sub>заг</sub> , %	Вміст P, %	Вилучення P, %
Пінний продукт 1	10,13	52,47	8,79	1,2	35,45
Пінний продукт 2	17,72	55,27	16,19	0,76	39,29
Камерний	72,15	62,88	75,02	0,12	25,26
Вихідний гематитовий концентрат	100	60,48	100	0,343	100

*Висновки та напрямки наукових досліджень.* В результаті мінералогічного вивчення магнетитового та гематитового концентрату встановлено, що основний носій фосфору в концентратах – апатит, який знаходиться в тонких фракціях менше 20 мкм. Для його вилучення з магнетитових концентратів достатньо застосування в технології збагачення багатих магнетит-гематитових руд операції знешламлення, за допомогою якої можна видалити до 61 % фосфору. Встановлено, що для ефективного знефосфорення гематитових концентратів необхідно застосування прямої катіонної флотації апатиту, за допомогою якої з концентрату можливо видалити більше 74% фосфору.

Отже, в результаті аналізу проведення досліджень та синтезу отриманих наукових результатів, була розроблена технологія видалення фосфору з магнетитових та гематитових концентратів, яка дозволяє знизити вміст фосфору в сумарному концентраті з 0,14% до 0,04%. При подальшому вдосконаленні режиму флотаційного доведення гематитових концентратів планується зниження масової частки фосфору до 0,02 %.

### **Список літератури**

1. Плотников О.В. Геологічні чинники економічної цінності промислових запасів залізрудних родовищ в докембрійських залізисто-кременистих формаціях українського щита: Автореф. дис. ... д-ра геол. наук. – К.: НАН України. Ін-т геохімії навколиш. середовища, 2002. – 28 с.
2. Пат. № 2184158, Российская Федерация, МПК С22В1/11, С22В1/04, С22В3/06. Способ очистки железорудного концентрата от примесей фосфора / Беликов В.В.; Огородов В.Б.; Ядрышников А.О.; Михайловина Н.А.; Чоп С.В.; заявитель и патентообладатель Акционерное общество закрытого типа "Механобр инжиниринг". – 2001113696/02; заявл. 23.05.01; опубл. 27.06.02. – 5 с.

© Олійник Т.А., Скляр Л.В., 2015

Надійшла до редколегії 21.02.2015 р.  
Рекомендовано до публікації д.т.н. П.І. Піловим