



УКРАЇНА

(19) UA (11) 92439 (13) C2
(51) МПК (2009)
C21B 13/00
C21B 11/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ЗАЛІЗА ТА/АБО МЕТАЛІЗОВАНОГО ПРОДУКТУ

1

(21) а201000631

(22) 22.01.2010

(24) 25.10.2010

(46) 25.10.2010, Бюл.№ 20, 2010 р.

(72) КОВЗУН ІГОР ГРИГОРОВИЧ, ІЛЬЯШОВ МИ-
ХАЙЛО ОЛЕКСАНДРОВИЧ, ПРОЦЕНКО ІРИНА
ТИМОФІЇВНА, ВИТЕР ВАЛЕРІЙ ГРИГОРОВИЧ,
УЛЬБЕРГ ЗОЯ РУДОЛЬФІВНА, ЮШКОВ ЄВГЕН
ОЛЕКСАНДРОВИЧ, ГУКОВ ЮРІЙ ОЛЕКСАНДРО-
ВИЧ

(73) ЗАКРИТЕ АКЦІОНЕРНЕ ТОВАРИСТВО "ДО-
НЕЦЬКАСТАЛЬ"-МЕТАЛУРГІЙНИЙ ЗАВОД"

(56) UA, 9807477, C2, пріор. 06.11.1996

RU, 2197530, C1, 27.01.2003

RU, 2194771, C2, 20.12.2002

GB, 866646, 26.04.1961

EP, 2189546, A1, пріор. 05.09.2007

EP, 2189547, A1, пріор. 14.09.2007

JP, 57200509, A, 08.12.1982

JP, 2001271109, 02.10.2001

(57) 1. Спосіб одержання заліза та/або металізо-
ваного продукту, який включає розміщення на поді
печі порошкоподібної суміші, яка містить оксид
заліза та вуглецевмісний відновник, нагрів суміші,
її відновлення і розділення заліза та/або металізо-
ваного продукту та відходів, який **відрізняється**
тим, що суміш нагрівають в інтервалі температур
1160-1300 °С в атмосфері, в якій підтримують
співвідношення CO:CO₂ на рівні 3:1-5:1.

2

2. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що су-
міш містить домішки фосфору та миш'яку, причому
масове співвідношення домішок фосфору та
миш'яку в суміші з передбаченим кремнеземом
дорівнює відповідно: P:SiO₂<0,40; As:SiO₂<1,08.

3. Спосіб за п. 1 або 2, який **відрізняється** тим,
що в суміш додатково вводять карбонат кальцію
(вапняк, крейду) або вапно, або хлорид кальцію,
або доломіт у співвідношеннях в перерахунку на
CaO, для домішок у суміші фосфору, миш'яку та
сірки, відповідно: P:CaO<0,29; As:CaO<0,77;
S:CaO<0,58.

4. Спосіб за будь-яким з пп. 1-3, який **відрізняєть-
ся** тим, що в суміш додатково вводять карбонат
натрію, у перерахунку на Na₂O, у масовому спів-
відношенні Na₂O:CaO<0,26.

5. Спосіб за будь-яким з пп. 1-3, який **відрізняєть-
ся** тим, що в суміш вводять додатково хлорид на-
трію у масовому співвідношенні NaCl:CaO<0,48.

6. Спосіб за будь-яким з пп. 1-5, який **відрізняєть-
ся** тим, що в суміш додатково вводять масло або
нафтопродукти, або масловмісні відходи до 1 %
від маси оксиду заліза у суміші, в перерахунку на
масло.

7. Спосіб за будь-яким з пп. 1-5, який **відрізняєть-
ся** тим, що в суміш додатково вводять відпрацьо-
ваний сорбент після передбаченого очищення
масла або нафтопродуктів в кількості до 1 % від
маси оксиду заліза в суміші, в перерахунку на ма-
сло або нафтопродукт.

Винахід відноситься до галузі металургії, а са-
ме, до технологій отримання металевого заліза та
металізованих продуктів шляхом відновлення вуг-
лецевмісним відновником, наприклад, вуглецевмі-
сним твердим матеріалом, оксидів заліза, що міс-
тяться, наприклад, в залізних рудах або окалині, з
наступним розділенням пустої породи та метале-
вого заліза або металізованих продуктів, які вико-
ристовуються як сировина, при електродуговій або
конверторній виплавці сталі або у доменному про-
цесі.

Відомий спосіб прямого отримання заліза від-
новленням оксидів заліза в залізовмісних матеріа-
лах, наприклад спосіб Midrex, відновним газом,

отриманим у реформері з природного або колош-
никового газів на нікелевому каталізаторі за реак-
цією: CH₄+CO₂=2CO+2H₂, що надходить у дво-
зонну шахтну піч, де відбувається відновлення за
реакціями:

1. 3Fe₂O₃+H₂=2Fe₃O₄+H₂O;
2. 3Fe₂O₃+CO=2Fe₃O₄+CO₂;
3. Fe₃O₄+H₂=3FeO+H₂O;
4. Fe₃O₄+CO=3FeO+CO₂;
5. FeO+H₂=Fe+H₂O;
6. FeO+CO=Fe+CO₂

(13) C2

(11) 92439

(19) UA

та утворення металізованих котунів, отриманих з багатих на залізо ($>69\text{мас.}\%$ Fe) руд або концентратів, що не містять шкідливих домішок. При цьому застосовуються також малосірчані відновники. Ці обмеження обумовлені тим, що пуста порода залізних руд та концентратів у процесі відновлення не зазнає ніяких змін та може забруднювати твердий металевий продукт, а сірка відновника переходить у залізо. Металізовані котуни з вмістом до $95\text{мас.}\%$ Fe та $0,7\text{--}1\text{мас.}\%$ C переплавляють в електродуговій печі. Цей спосіб застосовують на Оскольському металургійному комбінаті, а також на заводах Америки, Канади, Німеччини, країн Близького Сходу, Африки.

В печі з річною продуктивністю 400000 т металізованого продукту, при об'ємі печі 300 м^3 , матеріал, що переробляють, знаходиться $8\text{--}12$ годин, з них $4\text{--}6$ годин - у відновних умовах. Частина металізованого продукту можна використовувати й під час плавки чавуну в доменній печі [Арсентьев В.В., Крашенинников М.Г. и др. Общая металлургия, Москва, Металлургия, 1986, стр. 360].

Недоліками відомого способу є необхідність використання якісної сировини з високим вмістом заліза ($>69\text{мас.}\%$) та низьким вмістом сірки, фосфору, миш'яку, ванадію й кольорових металів. Крім того, порошкоподібну сировину, перед процесом відновлення газами реформінга, необхідно переводити в котуни, а газоподібний відновник реформувати на нікельовому каталізаторі, причому колошниковий газ, перед змішуванням з природним газом, необхідно очищувати від сірки та інших домішок в скрубєрі для запобігання "отруєння" каталізатора, що ускладнює технологічний процес та підвищує собівартість способу.

Відомий також спосіб прямого отримання очищеного від сірки заліза в багатоподовій печі з порошкоподібної залізної руди, яку попередньо нагрівають на верхніх подах печі очищеними від сірки газами до $600\text{--}700^\circ\text{C}$. При необхідності у пічний газ подають кисеньвмісні гази, які підігріті до температури, вищої, ніж 350°C . У процесі переміщення руди, завдяки надподовим гребкам, на нижчележачі пода, до сипучого матеріалу додають вуглецевмісний порошок (буровугільний кокс, нафтовий кокс, пил доменних або сталеплавильних печей, вугілля та т.п.) й порошок десульфатора (вапняк, вапно та/або оксид магнію). Порошки змішуються гребками, а під дією високої температури утворюється монооксид вуглецю, причому співвідношення $\text{CO}:\text{CO}_2$ автоматично підтримується на рівні $3:1$, що забезпечує відновні умови в печі для вищих оксидів заліза й сірки, але ці умови не забезпечує для монооксидів заліза (вюститів) й сірки при $700\text{--}800^\circ\text{C}$. На нижніх подах печі, за рахунок додаткового вдуву пальниками газового або пилового твердого палива, створюються умови, що забезпечують максимальне відновлення заліза з руди. Більша частина сірки виводиться на верхніх подах печі з десульфаторами, які у вигляді пилу виводяться з печі у вигляді сульфату, сульфіту або сульфідів кальцію або магнію. Причому на верхніх подах печі, при температурі вищій, ніж 800°C вивільняється сірка з неорганічних з'єднань, що містяться в руді та вуглецевмісному матеріалі у вигляді FeS_2 та CaSO_4 , а нижче 800°C - вивіль-

няється сірка, що міститься у вигляді органічних з'єднань у вуглецевмісному матеріалі. В цілому відновні умови подової печі забезпечують більш низький рівень сірки в отриманому залізі, ніж при виконанні інших способів. Отримане залізо у вигляді порошку із залишками вугілля та десульфаторів переплавляють, при цьому пуста порода й десульфатори переходять разом із зв'язаною сіркою у відвал у вигляді шлаку. Перед плавкою можливе відділення залишків вуглецевмісного матеріалу та десульфаторів на магнітних або електромагнітних сепараторах [Патент РФ на винахід №2197530, кл. C21B13/10, опублікований 27.01.2003].

Недоліками відомого способу є, по-перше, те, що для його виконання залізна руда повинна бути багатою на залізо, інакше відновлене, у твердому стані залізо при температурі до 1100°C формується у вигляді губки, розосередженої у пустій породі, а їх розділення дуже складне, по-друге, за цим способом відбувається якісна очистка тільки від сірки, а при наявності в залізній руді фосфору, миш'яку, ванадію, які в інтервалі температур $800\text{--}1100^\circ\text{C}$ у відновному процесі не дають летючих з'єднань, їхнє відділення від заліза не може бути гарантоване.

Найбільш близьким за технічною сутністю до способу, що заявляється, є спосіб отримання металевого заліза, що включає розміщення на поді печі порошковидної суміші, яка складається з оксиду заліза і вуглецевмісного відновника, нагрів, відновлення та розплавлення суміші, яке виконують на поді печі. Розмір частинок порошкоподібної суміші повинен бути 35 мкм , а співвідношення оксиду заліза до вуглецевмісного відновника $77:23$, з наступним розплавленням отриманого відновного заліза у інтервалі $1350\text{--}1550^\circ\text{C}$, переважно $1400\text{--}1500^\circ\text{C}$, але оскільки залізо відділяється від пустої породи, можна використовувати залізооксидний матеріал з низьким вмістом заліза та отримувати куски металевого заліза (крицю) й шлак у розплавленому стані. У відомому способі віддають перевагу використанню залізної руди з вмістом заліза до $69,4\text{мас.}\%$, SiO_2 - до 2% , Al_2O_3 та CaO - до $0,5\text{мас.}\%$. У цьому випадку можна отримати крицю, що містить $\text{Fe}=96,75\text{мас.}\%$, $\text{FeO}=0,31\text{мас.}\%$, металізація якої $99,03\%$, загальний вміст вуглецю $2,22\text{мас.}\%$ та шлак, який містить $\text{Fe}=5\text{--}10\text{мас.}\%$, $\text{SiO}_2=45\text{--}50\text{мас.}\%$, $\text{Al}_2\text{O}_3=17\text{--}19$, $\text{CaO}=9\text{--}10$. Для видалення сірки вводять десульфатори, наприклад, карбонат кальцію або натрію, або хлорид кальцію [Патент РФ на винахід №2194771, кл. C21B13/10, опублікований 20.12.2002].

До недоліків відомого способу відносяться неефективність при застосуванні його для залізних руд з низьким вмістом заліза, а також при наявності в руді домішок фосфору й миш'яку, які переходять у відновний продукт, а також утримуються оклюдируваною пустою породою, яку важко відділити від заліза, значна собівартість кінцевого продукту.

У способі рекламується можливість ефективного використання низькосортної залізної руди для отримання високоякісного відновного заліза (криці), але прикладів виконання для таких руд в патенті не приводять. Автори способу, що заявляється,

перевірили, як за відомим способом з низькоякісної руди наступного складу, мас. %: Fe=29,8; Mn=0,4; SiO₂=41,4; Al₂O₃=8,8; CaO=1,9; S=0,05; P=1,05; As=0,05; V=0,01 отримати високоякісне залізо. Руду подрібнили до середнього розміру часток - 35 мкм та змішали з порошковидним коксиком у масовому співвідношенні 77:23, нагрівали протягом двох годин до 1400°C, витримали 50 хвилин та охолодили. При розділенні спікливої маси отримали металеву фазу, що містить, мас. %: Fe=71,3; SiO₂=12,6; Al₂O₃=7,4; CaO=2,1; S=0,02; P=2,1; As=0,19; V=0,02. Вихід заліза у концентраті склав 57%.

В основу винаходу поставлене завдання удосконалення способу отримання заліза та/або металізованого продукту, в якому нагрів та випалення порошкоподібної суміші, яка складається з оксиду заліза та вуглецевмісного відновника в інтервалі температур 1160-1300°C та в атмосфері, в якій підтримується співвідношення CO:CO₂ на рівні 3:1-5:1, забезпечується підвищення ефективності при застосуванні його для залізних руд з низьким вмістом заліза та наявності в них домішок фосфору й миш'яку, цим забезпечується отримання металу з високою чистотою та високим вмістом заліза, зниження собівартості кінцевого продукту.

Поставлене завдання вирішується тим, що в способі отримання заліза та/або металізованого продукту, що включає розміщення на поді печі порошкоподібної суміші, яка складається з оксиду заліза та вуглецевмісного відновника, нагрів, відновлення суміші, розділення заліза та/або металізованого продукту й відходів, згідно з винаходом передбачені наступні відмінні:

- порошкоподібну суміш нагрівають в інтервалі температур 1160-1300°C;
- суміш нагрівають в атмосфері, в якій підтримується співвідношення CO:CO₂ на рівні 3:1-5:1.

Крім того, масове співвідношення домішок фосфору й миш'яку в суміші з кремнеземом дорівнює відповідно: P:SiO₂<0,40; As:SiO₂<1,08; в суміш вводять карбонат кальцію (вапняк, крейду), або вапно, або хлорид кальцію, або доломіт у співвідношеннях, в перерахунку на CaO, для домішок у суміші фосфору, миш'яку та сірки, відповідно: P:CaO<0,29; As:CaO<0,77; S:CaO<0,58; в суміш вводять карбонат натрію, у перерахунку на Na₂O, у масовому співвідношенні Na₂O:CaO<0,26; в суміш вводять хлорид натрію у масовому співвідношенні NaCl:CaO<0,48; в суміш вводять масло або нафтопродукти або масловміщуючі відходи до 1мас. % від маси оксиду заліза у суміші, в перерахунку на масло; в суміш вводять відпрацьований сорбент після очищення масла або нафтопродуктів в кількості до 1мас. % від маси оксиду заліза в суміші, в перерахунку на масло або нафтопродукт.

Спосіб виконують наступним чином.

Оксид заліза (залізооксидний матеріал: залізну руду, окалину, металургійні шлами, пил та ін.) подрібнюють до порошковидного стану, переважно до розміру зерен не більше, ніж 35-70 мкм. Вуглецевмісний відновник (коксик, кам'яне або буре вугілля, кам'яновугільний або нафтовий пек, торф, деревна тирса та ін.) при необхідності також подрібнюють, переважно до розміру зерен 35-50 мкм. Порошки залізооксидного матеріалу та вуглецев-

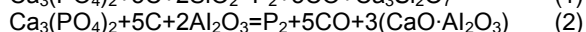
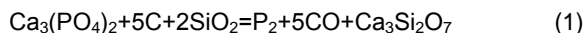
місного відновника змішують й, при необхідності, додають до суміші порошки кремнеземовміщуючого матеріалу (кварцевий пісок, глину, польові шпати та ін.), карбонату кальцію (вапняк, крейду), або вапна, або хлориду кальцію, або доломіту, карбонату натрію, хлориду натрію, а також масло або масловміщуючі відходи, замаслену металургійну окалину, силікатний сорбент (після очистки масла), або сорбент нафтопродуктів. Суміш подають на під печі та піддають відновному випалу нагрівом до температури 1160-1300°C, переважно 1230-1280°C, в атмосфері газів після згоряння палива (колошникового газу), в якому підтримується співвідношення CO:CO₂ на рівні 3:1-5:1. Після охолодження отриманий продукт подрібнюють та піддають розділенню на металізовану та силікатну фракції гравітаційною або магнітною сепарацією. Металізовану фракцію, при необхідності, піддають додатковому гідрометалургійному очищенню або переплавляють в тиглях або конвертерних печах, відділяючи від залишків оклюдованого металом шлаку. Отриманий металевий матеріал може бути використаний, без застосування його доменного переділу, при виплавці сталі в електродугових печах або конвертерах, а також частково й у доменному процесі (проміжна металізована фракція).

При цьому вибір оптимальної температури відновного випалу був обумовлений наступними обставинами:

авторами винаходу було встановлено, як в лабораторних, так і в промислових умовах, що процес відновлення залізооксидного матеріалу, з утворенням металевих часток з розмірами менше, ніж 80 мкм, активно протікає при температурі вище, ніж 1160°C. З підвищенням температури розмір часток металеві фази поступово збільшується до досягнення температури 1230°C. В цих умовах формуються металізовані частки з розміром до 2-4 мм. При цьому додержується наступна закономірність: із зростанням температури відновного випалу низькоякісних оксидів заліза в інтервалі температур 1160-1230°C та інтервалі довготривалості витримки 1-8 годин, розділення металеві та неметалеві фаз з отриманого спеку покращується. Так, при температурі відновного випалу 1160°C, із спеку отримали металізовану фазу з оклюдованими нею частками неметалеві фази, з виходом 50-60% та вмістом в ній заліза до 60-70мас. %. При температурі відновного випалу 1230°C із спеку отримали металізовану фазу з виходом 74-80% та вмістом в ній металевого заліза 75-80мас. %. При температурі відновного випалу 1280°C отримали металізовану фазу з виходом більше ніж 80% та вмістом металевого заліза більше ніж 90мас. %. При підвищенні температури відновного випалу до 1300°C вихід металізованої фази знижувався до 70-75%, а вміст в ній заліза знижувався до 80-85мас. %. Подальше підвищення температури відновного випалу приводило до подальшого погіршення якості отриманого металізованого продукту через те, що велика кількість утворених шлаків взаємодіяла з металевими частками, з переходом домішок фосфору й миш'яку в метал у елементарній формі та, після охолоджен-

ня спеку, їх розділення відомими способами фракційнування було неможливим.

Іншою причиною вибору вказаного інтервалу температур послужило те, що як було встановлено авторами винаходу, оптимальна взаємодія домішок фосфору, миш'яку й сірки з неметалевою вапняно-кремнеземною частиною суміші відбувається при температурах 1200-1300°C. Так, відновлення фосфатів й арсенатів вуглецем у значних кількостях до елементарних фосфору й миш'яку починається лише при температурі 1100°C (5-10%). При температурі 1200°C ступінь відновлення досягає 60-70%, а при температурі 1300°C - 90-95%. Однак при цьому довготривалість процесу відновного випалу становить 2-3 години. Із збільшенням в суміші надлишку вуглецю й кремнеземовмісних матеріалів (кварцевого піску, глини) ступінь відновлення фосфатів та арсенатів зростає, а температура відновного випалу й довготривалість процесу знижуються. Так, наприклад, ступінь відновлення фосфату або арсенату кальцію при довготривалості відновного випалу 1 година, в умовах повної відсутності CO₂ в газі, при температурі 1230°C, досягає 70-80%, при 1280°C - 90-95%, а при 1300°C - 98%. При цьому протікають сумарні реакції:



Аналогічні реакції характерні й для арсенатів. Виходячи з реакції (1), масове співвідношення P:SiO₂<0,4, а As:SiO₂<1,08, але в умовах відновного випалу в існуючих пічних агрегатах (кільцевих, подових, шахтних, обертаючих печах) при відновленні вуглецю під час подачі надлишку повітря або кисню, газова фаза містить, крім CO, ще й CO₂, причому їх співвідношення підтримується на рівні 3:1-5:1. В таких умовах, при температурі 1200-1300°C, фосфор й миш'як взаємодіють з CO₂ в газовій фазі, наприклад, за реакцією:

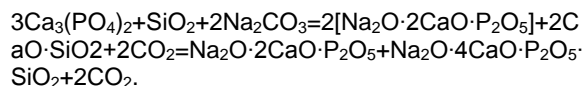


При цьому, при температурі вище ніж 1180°C утворюється реакційно спроможна аморфна δ-модифікація Ca₃(PO₄)₂, що складається з наночасток, та розчинюється в слабких кислотах (цитратно розчинна форма). Аналогічні процеси відбуваються й з арсенатами, що містяться в залізооксидних матеріалах (залізних рудах, та ін.), тому у суміші підтримується, у відповідності з реакцією (4) та аналогічною реакцією для миш'яку, масове співвідношення P:CaO<0,29 та As:CaO<0,77 для отримання вказаних з'єднань, що розчинюються у неорганічній частині суміші у вигляді спеку або шлаку. При підвищенні температури >1300°C процес неможливий бо відновлення фосфору й миш'яку йде знову до утворення елементарних P та As, які розчиняються у залізі.

При наявності у початковій суміші сірки, остання взаємодіє з кальцієвими домішками з утворенням CaSO₄(CaO·SO₃), який, в присутності вугілля, фосфатів та арсенатів, плавиться при температурі вище ніж 1280°C, що приводить до

утворення шлакових стекол, та ускладнює процес відновлення оксидів заліза й відділення відновного матеріалу від оклюдованого в нього шлаку. Виходячи з цього, підтримується масове співвідношення у суміші S:CaO<0,58, а оптимальна температура відновного випалу підтримується переважно у інтервалі 1230-1280°C.

У шихту додатково вводять карбонат натрію, який в присутності кремнезема входить в реакцію з фосфатними та арсенатними домішками залізооксидних матеріалів, з утворенням аморфних цитратнорозчинних з'єднань, що складаються з наночасток, наприклад, за реакцією:



Тому, для забезпечення повноти руйнування фосфатних та арсенатних домішок, додатково у суміш вводять карбонат натрію у масовому співвідношенні Na₂O:CaO<0,26.

У суміш додатково вводять, як еквівалент соди за хімічною дією, хлорид натрію, з двох молей якого при високих температурах у присутності CO₂ та H₂O утворюється один моль Na₂O або Na₂CO₃, а тому в суміші підтримується масове співвідношення NaCl:CaO<0,48.

У суміш додатково вводять масло або нафтопродукти, до 1% від маси залізооксидного матеріалу суміші, тому, що як встановлено авторами винаходу, компоненти масла або нафтопродуктів, практично без виділення продуктів розкладання у газову фазу при температурі 300-400°C, піддаються каталітичному перетворенню на поверхні компонентів суміші - алюмосилікатів та оксидів заліза, з утворенням полімерних смолистих речовин, які з підвищенням температури до 500-700°C перетворюються у кокс, а потім - у графітоподібні наноплівки на поверхні оксидів заліза. При більш високих температурах наночастки графітових плівок взаємодіють з оксидами заліза, відновлюючи його до заліза. Наноплівки на поверхні алюмосилікатів, на відміну від оксидів заліза, перетворюються у фулереноподібні утворення, які віддають поверхні ультрадисперсних глинистих часток ліофобні якості та є стійкими до температур, що досягають 1200-1250°C. Оскільки при таких температурах утворюються рідкі крапельки металу, що містять 3,3-3,5мас.% розчиненого вуглецю (рідкий металевий розчин наночасток аустеніту), поверхня яких також є ліофобною, вона покривається частками алюмосилікатів, які покриті, у свою чергу, фулереноподібними наноплівками, а тому такі частки алюмосилікатів утворюють захисний шар навколо крапельок металу та сприяють їх злиттю в більш крупні сферичні краплі та відділенню їх від пустої породи. В результаті чого, незначне додання масла або нафтопродуктів, особливо в присутності силікатів (глини та ін.) сприяє отриманню більш чистих та більш крупних сферичних часток металу, які легко відділяються від пустої породи з охолодженого спеку.

Досліди довели, що у разі додання масла або нафтопродуктів, вміст заліза у металізованій фракції підвищується з 90-92мас.% до 94-

96мас.%, а також на 5-10% підвищується вихід металізованої фракції.

Рекомендується застосовувати більш дешеві відпрацьовані масла або нафтопродукти, відходи маслоробної промисловості, а також обмелену металургійну окалину або масловмісні силікатні (глинисті, силікогелеві, цеолітові, діатомитові та ін.) відходи адсорбційного очищення масла та нафтопродуктів, які часто скидаються у відвали та забруднюють навколишнє середовище.

Спосіб пояснюється прикладами його виконання.

Приклад 1.

Взяли 1000 г руди, подрібненої до розміру часток менше, ніж 74 мкм, наступного хімічного складу, мас. %: Fe=39,5; Mn=11,9; (CaO+SrO)=2,9; Al₂O₃=4,2; SiO₂=7,3; P=0,61; As=0,44; S=0,05; V=0,01; Y, Zr- сліди.

Руду змішували з порошком кокситу фракції мінус 50 мкм в масовому співвідношенні: руда:коксит=80:20. До суміші додали 50 г карбонату кальцію фракції мінус 74 мкм. Для підтримання заданих співвідношень P:CaO<0,29; As:CaO<0,77; S:CaO<0,5 необхідно 27,7 г CaO, тобто він знаходиться в суміші на 80% надмірно. Для підтримання співвідношення P:SiO₂<0,4 та S:SiO₂<1,08 необхідно 19,4 г SiO₂, тобто SiO₂ знаходиться у суміші надмірно на 380%. Суміш помістили в жаростійкий тигель з кришкою, та вставили у піч, яка розігріта до 600°C та заповнена топковими газами, в яких співвідношення CO:CO₂=4:1, й за 1,5 години довели температуру печі до 1200°C, витримали 0,5 години при температурі 1200°C та швидко охолодили тигель до температури нижчої за 600°C. Остиглий спек витягли з тигля, подрібнили й розділили на фракції: №1 - мінус 0,08 мм; №2 - +0,08-0,25 мм; №3 - +0,25 - 4 мм. Отримали всього 1159 г спеку, причому фракції №1 - (відходів) - 420 г; фракції №2 (проміжної частково металізованої вюстити-магнетитової фази, з домішками кульок криці до 0,5 мм) - 220 г. Вміст Fe+Mn у фракції №1 склав 12,3мас.%, у фракції №2 - 55,9мас.% та у фракції №3 - 75,5мас. %.

Приклад 2.

Спосіб виконували аналогічно прикладу 1, але температура витримки суміші за 0,5 години склала 1280°C. Після подрібнення спеку, його розділили на фракцію №1 з розміром часток менше ніж 0,25 мм (відходи) та фракцію №2, з розміром часток більш ніж 0,25 мм (криця).

Отримано відходів (№1) - 539 г, з вмістом (Fe+Mn)=21,2мас. %.

Отримано криці (№2) - 528 г, з вмістом [(Fe+Mn)=77,6мас. % (витягнення -79,5%)]. Вміст домішок у криці, мас. %: P=0,26; As=0,21; S=0,015.

Приклад 3.

Спосіб виконували аналогічно прикладу 1, але температура витримки суміші протягом 0,5 години склала 1280°C. Після подрібнення спеку розділили на фракцію №1 з розміром часток менше, ніж 0,25 мм (відходи) та фракцію №2 - з розміром часток більше, ніж 0,25 мм (криця).

Отримано відходів (№1) - 510 г, з вмістом (Fe+Mn)=19,1мас. %.

Отримано криці (№2) 444 г, з вмістом (Fe+Mn)=93,9мас. % (витягнення -81,2%). Вміст

домішок у криці, мас. %: P=0,16; As=0,16; S=0,011. Після переплавлення криці при температурі 1250°C протягом 1 години під шаром флюсу отриманий сірий чавун наступного складу, мас. %: (Fe+Mn)=91,95%; Ca=3,51; Sr=0,59; Y=0,06; V=0,03; P=0,09; As=0,09; S=0,003; C=3,30.

Приклад 4.

Спосіб виконували аналогічно прикладу 1, з наступними змінами: 1) у суміш додатково вводили карбонат натрію (сода) в кількості 10 г (співвідношення Na₂O:CaO=0,21, тобто менше гранично допустимого значення - 0,28). Суміш нагрівали 0,5 години при температурі 1250°C. Після подрібнення спеку, його розділили на фракцію №1 з розміром часток менше ніж 0,25 мм та фракцію №2 - з розміром часток більше, ніж 0,25 мм (криця).

Отримано відходів (№1) 486 г, з вмістом (Fe+Mn)=7,9мас. %. Отримано криці (№2) - 508 г, з вмістом (Fe+Mn)=93,8мас. %. Вміст домішок в криці, мас. %: P=0,13; As=0,11; S=0,001.

Приклад 5.

Спосіб виконували аналогічно прикладу 1 та 4, з наступними змінами: 1) до суміші додатковоувеличили 12 г NaCl (співвідношення NaCl:CaO=0,40, тобто менше граничного - 0,48); 2) суміш нагрівали 0,5 години при температурі 1250°C.

Після подрібнення спеку отримали фракцію №1 з розміром часток менше, ніж 0,25 мм (відходи) та фракцію №2 з розміром часток більш, ніж 0,25 мм (криця).

Отримано відходів (№1) 495 г, з вмістом (Fe+Mn)=10,2мас. %.

Отримано криці (№2) - 501 г, з вмістом (Fe+Mn)=92,5мас. %.

Вміст домішок у криці (мас. %): P=0,15; As=0,13; S=0,009.

Приклад 6.

Спосіб виконували аналогічно прикладу 1 та 4, з наступними змінами: 1) до суміші додатковоувеличили 12 г NaCl та 20 г відпрацьованого глинистого сорбенту, який містить 10 г масла; 2) суміш нагрівали 0,5 години при температурі 1250°C.

Після подрібнення спеку отримали фракції: №1- з розміром часток менше, ніж 0,25 мм, та №2 - з розміром часток більше, ніж 0,25 мм (криця).

Отримано відходів (№1) - 461 г, з вмістом (Fe+Mn)=6,3мас. %; криці (№2) - 527 г, з вмістом (Fe+Mn)=93,7мас. %; вміст домішок у криці (мас. %): P=0,11; As=0,11; S=0,016, причому кількість сферичних часток з розміром 2-4 мм більше на 30% у порівнянні з прикладом 5.

Аналіз представлених даних дозволяє у повній мірі оцінити переваги запропонованого винаходу у порівнянні з іншими відомими технічними рішеннями, у т. ч. й з найближчим аналогом:

1. Спосіб дозволяє ефективно переробляти низькоякісні руди з низьким та середнім вмістом оксидів заліза та з підвищеними концентраціями небажаних для металургійного процесу домішок фосфору, миш'яку, сірки та ін. Так, з прикладів 1-6 видно, що одна з найбільш важко збагачуваних залізо-марганцевих українських руд, з якої протягом майже 50 років не вдавалося виділити концентрати, які містять більше 56мас. % металу, достатньо ефективно переробляється згідно з винаходом у продукт, що містить більше 90мас. % металу, та

на 70-80% очищений від домішок фосфору, миш'яку та сірки.

2. Спосіб може бути виконаний з використанням тільки пірометалургійних методів, а також з додатковим гідрометалургійним очищенням.

3. Спосіб може бути виконаний з використанням стандартного обладнання, такого, як кільцеві, шахтні, обертаючі, багатоподові та інші печі, конвертери та т. п., при умові спеціальної металургійної та, особливо хіміко-технологічної доводки процесу переробки конкретного залізооксидного матеріалу.

4. Спосіб дозволяє виключити доменний процес з технологічного ланцюга переробки залізооксидного матеріалу в сталь.

5. Спосіб екологічно чистий, до того ж можуть бути ефективно утилізовані відходи, наприклад, вапняковий, мармуровий, доломітовий пил та дрібник, масловміщуючі металургійні відходи нафтопереробки й відходи адсорбційно-каталітичної очистки масел та нафтопродуктів.

6. Спосіб енергозберігаючий, тому що можливість гравітаційного збагачення продукту дозволяє застосувати високотемпературні (до 600°C) способи газової сепарації, наприклад, з використанням циклонів, електрофільтрів та іншого обладнання.

7. Утворені відходи можуть бути сировиною для витягнення з них товарних продуктів, що містять фосфор, миш'як, ванадій та інші коштовні елементи, або перероблятися у цементний клінкер та інші будівельні матеріали, що створює можливість здійснення безвідходної комплексної технології.

8. Спосіб може бути рекомендований для ефективного перероблення залізо-марганцевих конкрецій.

9. Попередня оцінка показує, що спосіб має суттєві переваги перед відомими способами та дозволяє на 20-30% знизити собівартість кінцевого продукту.