

## ПРЕВРАЩЕНИЯ В СИДЕРИТОВОЙ РУДЕ ПРИ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОМ НАГРЕВЕ

А.В. Сенин, Л.С. Куприянов

Определены химический и минеральный составы сидеритовой руды Бакальского месторождения. Проведены эксперименты по твердофазному восстановлению кусковых образцов сидеритовой руды в газовой атмосфере, контактирующей с твердым углеродсодержащим восстановителем при 1000–1100 °С. Установлены особенности макроструктуры продуктов восстановительной обработки сидеритовой руды. Формируется два типа структур: плотные композитные агрегаты из металлического железа и железистой оксид-магниевого керамики, а также пористые образования из глобул металлического железа и глобул оксида магния. Подтвержден эффект самоукрупнения агрегатов из твердых частиц восстановленного железа.

*Ключевые слова:* карботермическое восстановление, твердофазное восстановление, газофазное восстановление, сидерит, металлическое железо.

Сидеритовые руды представляют собой смесь твердых растворов карбонатов железа и магния, часто с небольшой примесью марганца. Использование руд в доменном переделе затруднено из-за отрицательного влияния оксида магния на свойства доменного шлака. Извлечение железа из сидеритовых руд по-прежнему остается актуальной задачей. Для поиска новых и модернизации существующих способов переработки руд необходима информация о превращениях в компонентах руд при различных видах воздействия на них, в частности – термического нагрева в окислительных и восстановительных условиях.

Для исследований выбраны однотипные кусковые образцы сидеритовой руды Бакальского месторождения. Образцы имеют полосчатую структуру с чередованием черно-серых и бело-желтых

участков (рис. 1, а). После нагрева в окислительных (рис. 1, б) и восстановительных (рис. 1, в) условиях светлая фаза существенно растрескивается.

Химический состав руды по основным компонентам приведен в табл. 1 по данным химического анализа.

Минеральный состав руды оценивали по данным рентгеноструктурного анализа (дифрактометр ДРОН-2) и микрорентгеноспектрального анализа (электронный сканирующий микроскоп Jeol JSM-6460 LV). На дифрактограмме (рис. 2) присутствуют только пики, характерные для твердых растворов карбонатов железа и магния, другие минеральные составляющие не идентифицируются. Расшифровка положения пиков в сравнении со справочными данными картотеки PDF-2 приведена в табл. 2.

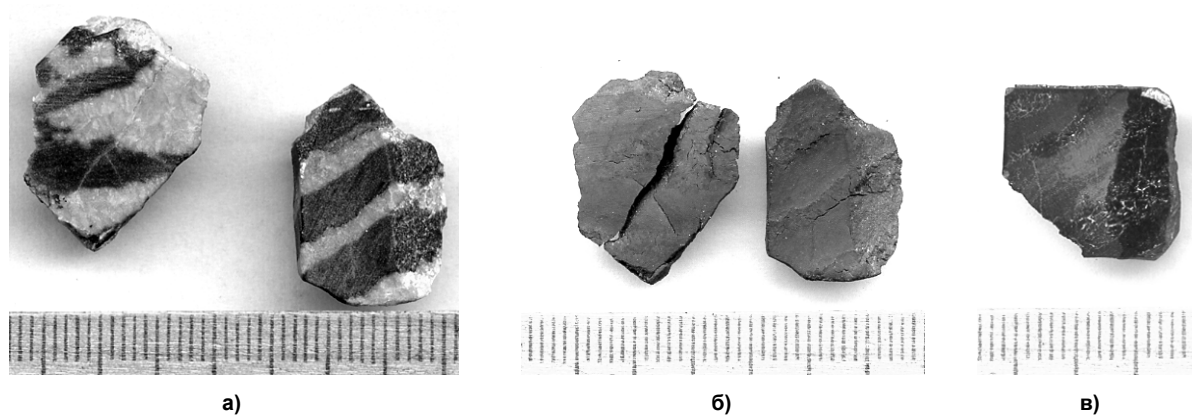


Рис. 1. Внешний вид образцов сидеритовой руды: а – в исходном состоянии; б – после нагрева в окислительных условиях при 1000 °С; в – после нагрева в восстановительных условиях при 1100 °С

Химический состав сидеритовой руды по элементам, мас. %

Таблица 1

Компонент	Fe	Mg	Mn	Ca	P	п.п.п.
Исходный образец	30,22	9,08	0,681	0,31	0,044	38,23
Образец после проковки при 1000 °С	50,63	15,21	1,41	0,52	0,073	–

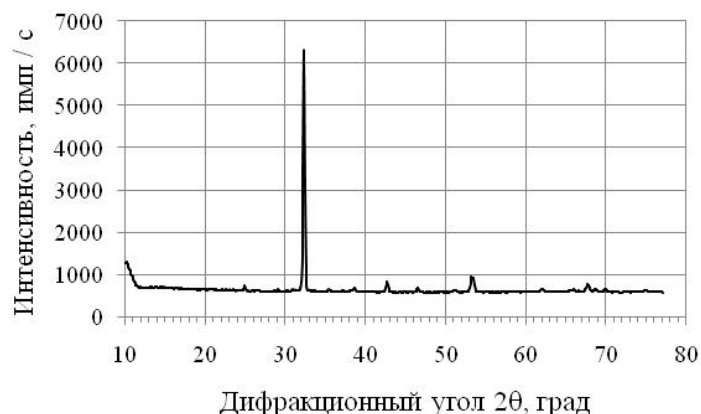


Рис. 2. Дифрактограмма порошкового образца сидеритовой руды (в медном излучении  $\text{Cu-K}\alpha$ )

Таблица 2

Результаты рентгеноструктурного анализа сидеритовой руды

Первичные данные образца руды	Межплоскостные расстояния $d$ , Å, (относительная интенсивность пиков)		
	Образец руды	Сидерит $\text{FeCO}_3$ , (карта 83-1764)	Железо-магнийевый карбонат $(\text{Fe}, \text{Mg})\text{CO}_3$ , (карта 36-383)
Угол $2\theta$ , град (излучение $\text{Cu-K}\alpha$ )			
25,0	3,562 (12)	3,592 (36)	3,548 (3)
32,3	2,772 (100)	2,793 (100)	2,747 (100)
38,6	2,332 (11)	2,345 (19)	2,322 (6)
42,7	2,118 (13)	2,133 (18)	2,108 (50)
46,5	1,953 (11)	1,964 (18)	1,942 (13)
53,2	1,722 (15)	1,730 (27)	1,705 (35)
62,0	1,497 (11)	1,506 (11)	1,490 (5)
67,7	1,384 (12)	1,381 (2)	–
68,7	1,366 (10)	1,374 (1)	1,357 (4)
69,9	1,346 (10)	1,354 (8)	1,341 (7)

Межплоскостные расстояния для минералов образца исследованной руды чуть больше, чем у железо-магниевого карбоната с атомным соотношением  $\text{Fe}:\text{Mg} = 1:1$ , но меньше, чем в чистом карбонате железа. Эти сведения подтверждают данные химанализа – карбонатные растворы имеют атомное соотношение  $\text{Fe}:\text{Mg}$  больше единицы.

По литературным данным [1], карбонаты железа и магния образуют непрерывный ряд твердых растворов, в котором выделяются промежуточные устойчивые члены ряда с различным содержанием карбоната железа  $\text{FeCO}_3$ , мас. %: брейнерит – до 30; мезитит – от 30 до 50; пистомезитит – от 50 до 70; сидероплезит – от 70 до 80. По данным микро-рентгеноспектрального анализа, руда состоит из трех составляющих (рис. 3), представляющих собой смесь агрегатов зерен размером 2–50 мкм в тесном прорастании друг с другом. Сопоставление состава фаз в сравнении с литературными данными приведено в табл. 3. Руда сложена двумя минеральными фазами – пистомезититом и сидероплезитом. Внутри концентрационного диапазона пистомезитита обнаружены две самостоятельные минеральные фазы – «темно-серая» и «серая», – ко-

торые образуют отдельные зерна. Светлые полосы и участки в исходной руде (см. рис. 1, а) содержат больше сидероплезита, черно-серые участки – больше пистомезитита. В результате нагрева и термического распада карбонатов с выделением углекислого газа светлая фаза, содержащая больше железа, растрескивается сильнее.

Для представленного образца сидеритовой руды можно отметить следующие особенности химического и минерального состава. Руда практически не содержит карбоната кальция. Содержание железа в пересчете на обожженную руду доходит до 50 мас. %; железо распределено равномерно внутри минеральных составляющих (твердые карбонатные растворы). Это обстоятельство необходимо учитывать, например, при твердофазном восстановлении – восстановленный металл может выделяться в мелкодисперсном виде внутри магниевой оксидной матрицы и будет трудноотделим от нее.

Карботермическое восстановление образцов сидеритовой руды проводили в непроточной газовой атмосфере, контактирующей с твердым углерод-содержащим восстановителем (углем) в колпаковых устройствах по методике С.В. Дигонского [2].

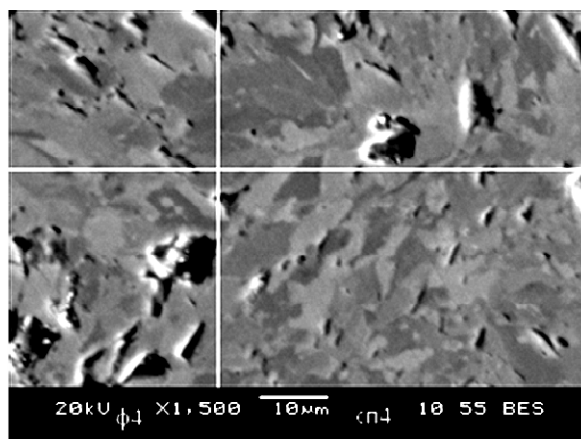


Рис. 3. Микроструктура сидеритовой руды (отраженные электроны)

Таблица 3

Результаты микрорентгеноспектрального анализа сидеритовой руды

Фаза	Характеристики состава, ат. %					Структурная формула
	Fe	Mg	Mn	O Fe+Mg	Fe Mg	
«Темно-серая»	8,20	10,22	0,15	2,89	0,80	(Fe <sub>0,45</sub> Mg <sub>0,55</sub> )CO <sub>3</sub>
	8,01	10,79	0,16	2,89	0,74	(Fe <sub>0,43</sub> Mg <sub>0,57</sub> )CO <sub>3</sub>
	8,85	9,69	0,17	2,91	0,91	(Fe <sub>0,48</sub> Mg <sub>0,52</sub> )CO <sub>3</sub>
	9,00	9,51	0,21	2,92	0,95	(Fe <sub>0,49</sub> Mg <sub>0,51</sub> )CO <sub>3</sub>
«Серая»	9,57	8,42	0,27	3,00	1,14	(Fe <sub>0,53</sub> Mg <sub>0,47</sub> )CO <sub>3</sub>
	10,98	6,90	0,37	2,90	1,59	(Fe <sub>0,61</sub> Mg <sub>0,39</sub> )CO <sub>3</sub>
«Светло-серая»	13,08	5,76	0,44	2,77	2,27	(Fe <sub>0,69</sub> Mg <sub>0,31</sub> )CO <sub>3</sub>
	12,59	5,81	0,52	2,92	2,17	(Fe <sub>0,68</sub> Mg <sub>0,32</sub> )CO <sub>3</sub>
	14,41	4,76	0,57	2,79	3,03	(Fe <sub>0,75</sub> Mg <sub>0,25</sub> )CO <sub>3</sub>
	12,40	6,19	0,32	2,85	2,00	(Fe <sub>0,67</sub> Mg <sub>0,33</sub> )CO <sub>3</sub>
	12,86	6,31	0,38	2,73	2,04	(Fe <sub>0,67</sub> Mg <sub>0,33</sub> )CO <sub>3</sub>
Брейнерит	–	–	–	3,0	до 0,31	(Fe <sub>0,00...0,24</sub> Mg <sub>0,76...1,00</sub> )CO <sub>3</sub>
Мезитит	–	–	–	3,0	0,31–0,73	(Fe <sub>0,24...0,42</sub> Mg <sub>0,75...0,58</sub> )CO <sub>3</sub>
Пистомезитит	–	–	–	3,0	0,73–1,70	(Fe <sub>0,42...0,63</sub> Mg <sub>0,58...0,37</sub> )CO <sub>3</sub>
Сидероплезит	–	–	–	3,0	1,70–3,00	(Fe <sub>0,63...0,75</sub> Mg <sub>0,37...0,25</sub> )CO <sub>3</sub>

Кусковый образец помещали на дно фарфорового тигля, засыпали дробленным углем, закрывали тигель асбестовым картоном и переворачивали тигель вверх дном. В таком состоянии тигель помещали в муфельную печь, нагревали до 1100 °С, выдерживали 1 час, охлаждали вместе с печью. Затем из образцов готовили шлифы и исследовали на электронном сканирующем микроскопе Jeol JSM-6460 LV.

В образцах обнаружены две макроструктурные зоны (рис. 4): «трещиноватая» (в исходном образце это «бело-желтая» зона) и «сплошная» (в исходном образце это «черно-серая» зона).

«Трещиноватая» зона состоит из плотных агрегатов, представляющих собой композиционный материал из взаимно проникающих металлической и оксидной матриц (рис. 5, а). Металл – чистое железо, оксидная матрица – магнезиовюстит переменного состава (Fe<sub>0,40...0,85</sub>Mg<sub>0,60...0,15</sub>)O.

В «сплошной» зоне формируется пористый каркас из обособленных крупных (20–40 мкм) гло-

бул металлического железа и дисперсных (до 3 мкм) глобул оксидной фазы (рис. 5, б). Глобулы находятся в точечном контакте и не формируют сплошного агрегата, пространство между ними – газовая фаза (в шлифах это пространство заполнено эпоксидной смолой). Степень восстановления железа из руды высока – остаточная оксидная фаза представляет собой практически чистый оксид магния и имеет состав (Fe<sub>0,02...0,04</sub>Mg<sub>0,98...0,96</sub>)O.

При одинаковых температурных и временных условиях эксперимента «бело-желтая» составляющая сидеритовой руды восстанавливается хуже, чем «черно-серая». Одна из причин этого видится в разном изменении макроструктуры составляющих руды по ходу восстановления. В «черно-серой» составляющей руды формируется пористый каркас из обособленных глобул железа и оксида магния, по порам осуществляется беспрепятственная доставка газообразного восстановителя по всему объему «черно-серой» составля-

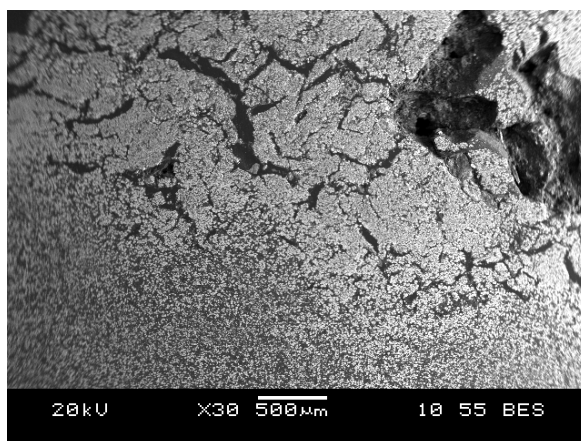
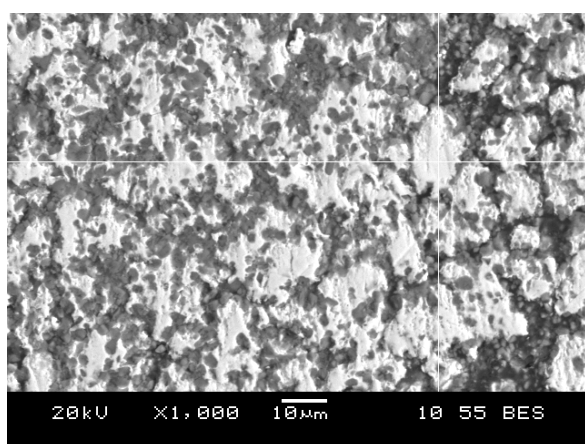
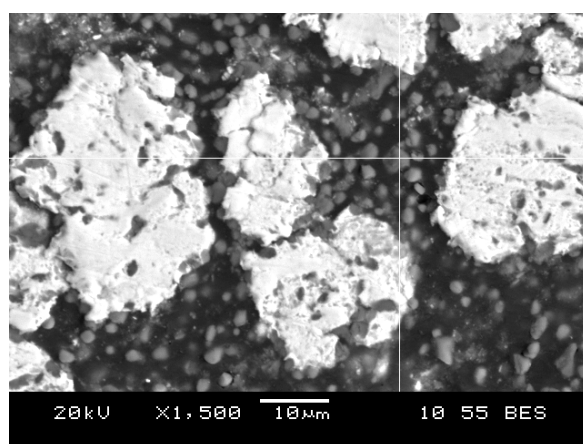


Рис. 4. Макроструктура восстановленного образца сидеритовой руды (отраженные электроны)



а)



б)

Рис. 5. Микроструктура восстановленных образцов сидеритовой руды: а – «трещиноватая» зона; б – «сплошная» зона

щей руды, скорость и полнота восстановления железа велики. В «бело-желтых» зонах исходной руды, имеющих повышенное содержание железа, во время восстановления формируется плотный металл-оксидный агрегат, разбитый макротрещинами. Пористость внутри таких агрегатов мала, доступ газообразному восстановителю ограничен, скорость и полнота восстановления меньше.

Особенностью формирования металлического продукта восстановления является его самопроизвольное компактирование и укрупнение размеров. Исходя из структуры руды (твердые карбонатные растворы железа и магния) можно было ожидать ультрадисперсного выделения железа в оксидной матрице, однако установлено самоукрупнение агрегатов из твердых частиц восстановленного железа. Подобный эффект был обнаружен ранее в работах Дигонского С.В. [2] при восстановлении порошковых образцов оксида железа.

Таким образом, с точки зрения твердофазной восстановительной металлургической переработки сидеритовые руды представляют сложный объект. С одной стороны, достигается достаточно полное восстановление железа, с другой – возникает про-

блема отделения дисперсных частиц железа от оксидной составляющей. Вопрос о возможности и целесообразности измельчения и сепарации продуктов восстановления требует дополнительных исследований.

#### Выводы

Определен химический и минеральный состав образцов сидеритовой руды Бакальского месторождения.

Проведены эксперименты по твердофазному восстановлению кусковых образцов сидеритовой руды в непроточной газовой атмосфере, контактирующей с твердым углеродсодержащим восстановителем при 1000–1100 °С.

Установлены особенности макроструктуры продуктов восстановительной обработки сидеритовой руды. Формируется два типа структур: плотные композитные агрегаты из металлического железа и железистой оксид-магниевого керамики, а также пористые образования из глобул металлического железа и глобул оксида магния. Подтвержден эффект самоукрупнения агрегатов из твердых частиц восстановленного железа.

*Литература*

1. Геологический словарь: в 2 т. // под ред. К.Н. Паффенгольца. – М.: Недра, 1978. – Т. 1. – 486 с.; Т. 2. – 456 с.

2. Дигонский, С.В. Роль водорода в восстановлении оксидов металлов твердым углеродом / С.В. Дигонский, В.В. Тен // Альтернативная энергетика и экология. – 2009. – № 11 (79). – С. 45–55.

**Сенин Анатолий Владимирович**, доцент, кандидат химических наук, доцент кафедры физической химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. Тел.: (351)2679584. E-mail: avs\_120260@mail.ru.

**Куприянов Лев Сергеевич**, аспирант кафедры физической химии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. Тел.: (351)2679584. E-mail: kupriyanovl@mail.ru

*Bulletin of the South Ural State University*  
*Series "Metallurgy"*  
*2013, vol. 13, no. 1, pp. 19–23*

## TRANSFORMATIONS IN SIDERITE ORE UNDER REDUCING HEATING

*A.V. Senin, L.S. Kupriyanov*

The chemical and mineral composition of Bakal siderite ore was found. The solid-phase reduction of siderite ore by gaseous phase in contact with coal at 1000–1100 °C was carried out. The macro- and microstructure of the reducing products are shown. Two types of structures formed: dense composite assemblies of metallic iron with ferrous magnesium oxide ceramics, and porous formations of metallic iron and magnesium oxide globules. The consolidation effect of solid reduced iron particles was confirmed.

*Keywords: carbothermal reduction, solid-phase reduction, gas-phase reduction, siderite, metallic iron.*

**Senin Anatoliy Vladimirovich**, candidate of chemical science, associate professor of the Physical Chemistry Department, South Ural State University. 76 Lenin avenue, Chelyabinsk, Russia 454080. Tel.: 7(351)2679584. E-mail: avs\_120260@mail.ru.

**Kupriyanov Lev Sergeevich**, post-graduate student of the Physical Chemistry Department, South Ural State University. 76 Lenin avenue, Chelyabinsk, Russia 454080. Tel.: 7(351)2679584. E-mail: kupriyanovl@mail.ru.

*Поступила в редакцию 7 марта 2013 г.*