

PACS numbers: 61.46.Df, 81.07.Bc, 81.20.Ev, 81.20.Ym, 82.33.Pt, 82.65.+r

Влияние наноструктур на процессы твердофазного восстановления и очистки железооксидносиликатных материалов

В. А. Олейник, Е. В. Аблец, А. В. Панько, И. Г. Ковзун, И. Т. Проценко

*Институт биокolloидной химии им. Ф. Д. Овчаренко НАН Украины,
бульв. Акад. Вернадского, 42,
03142 Киев, Украина*

Показана особая роль нанонауки и нанотехнологических инициатив в совершенствовании процессов переработки, обогащения и очистки железорудного сырья (ЖРС), в частности, осадочных железооксидносиликатных материалов (ЖОСМ), содержащих примеси соединений фосфора и других элементов. Рассмотрены коллоидно-химические и нанохимические представления о роли наночастиц в процессах науглероживания ЖРС и ЖОСМ с последующим прямым восстановлением содержащихся в них оксидов железа до металлической фазы, а также в процессах щелочной очистки и отделения железосодержащей фазы от соединений фосфора и других примесей. С использованием полученных результатов разработаны безотходные способы твердофазной переработки, а также обогащения и очистки ЖРС и ЖОСМ от соединений фосфора, кремния и других примесей, превосходящие известные методы прямого восстановления железа и его очистки.

Показано особливу роль нанонауки і нанотехнологічних ініціатив у вдосконаленні процесів переробки, збагачення та очищення залізорудної сировини (ЗРС), зокрема, осадових залізооксидносилікатних матеріалів (ЗОСМ), які містять домішки сполук фосфору та інших елементів. Розглянуто колоїдно-хімічні та нанохімічні уявлення щодо ролі наночастинок у процесах науглероживання ЗРС і ЗОСМ з подальшим прямим відновленням оксидів заліза, що входять до їх складу, до металеві фазі, а також у процесах лужного очищення та відділення залізовмісної фазі від сполук фосфору та інших домішок. З використанням одержаних результатів розроблено безвідходні способи твердофазної переробки, а також збагачення і очищення ЗРС і ЗОСМ від сполук фосфору, кремнію та інших домішок, які перевершують відомі методи прямого відновлення заліза та його очищення.

Special role of nanoscience and nanotechnology initiatives in improvement of processing, enrichment, and purification of iron ore raw materials (IORM),

in particular, iron oxide silicate sedimentary materials (IOSSM) containing impurities of phosphorus and other elements is shown. Colloid-chemical and nanochemical concepts on iron ore nanoparticles' role in carbonization processes of IORM and IOSSM, followed by direct reduction of iron oxides contained therein into metallic phase, are considered. Their role in processes of alkaline purification and separating of iron-containing phase from phosphorus compounds and other impurities are also developed. Wasteless solid-phase processing method as well as the methods of enrichment and purification of IORM and IOSSM from phosphorus, silica, and other impurities are developed using obtained results. These methods exceed known methods of iron direct reduction and its purification.

Ключевые слова: твердофазное восстановление, железо, щелочная очистка, нанохимия.

(Получено 22 ноября 2013 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на глобальные кризисные явления в металлургической и горнорудной промышленности, мировой спрос на железорудные материалы и металлизированные полуфабрикаты продолжает оставаться достаточно высоким. Это обусловлено наличием постоянной потребности в стальных изделиях для различных отраслей экономики как в прошлом, так и в настоящее время и в отдаленном будущем. Поэтому развитие и совершенствование наукоемких способов и технологий переработки, обогащения и очистки железорудных материалов, прежде всего железооксидносиликатных руд, является стратегически важным направлением научно-исследовательской, научно-технической и производственной деятельности в интересах науки и горно-металлургических отраслей промышленности, где материальные потоки измеряются миллиардами тонн.

Наряду с классической доменной переработкой железных руд и концентратов, в последние десятилетия интенсивно развиваются более экономичные внедоменные твердофазные способы получения железа методами прямого восстановления (DRI — Direct Reduced Iron) [1, 2]. Методами DRI железо получают в основном в виде металлизированных окатышей или горячепрессованных брикетов с содержанием металлической фазы выше 85%, причем объемы их производства в мире приближаются к 100 млн. тонн. Однако для большинства технологий DRI требуется недорогой природный газ и высококачественные железные концентраты с содержанием железа до 68–70%. Кроме высокого содержания железа, такие концентраты должны иметь низкое содержание примесей силикатов, цветных металлов, серы, фосфора и других нежелательных элементов.

Экономическая привлекательность методов DRI постепенно сни-

жается из-за уменьшения запасов высококачественных руд и связанной с этим необходимостью решения возникающих технологических и экологических проблем. Несмотря на это, в последние годы все более интенсивно вовлекаются в технологический процесс твердофазной восстановительной переработки, а также последующих обогащения и очистки, металлургические шламы и низкосортные железоксидносиликатные руды, в том числе осадочные руды биокolloидного происхождения, содержащие примеси силикатов, фосфора и других элементов. Мировые запасы последних достигают 25% всех запасов железных руд [3, 4]. А новые способы переработки руд с привлечением нанотехнологических инициатив, основанных на коллоидно-химических и нанохимических представлениях, оказываются экономически и экологически выгодными, в том числе в связи с использованием в производственном процессе промышленных отходов — угольных и металлургических шламов [2–4].

Так, Институтом биокolloидной химии НАН Украины совместно с Донецким металлургическим заводом предложен принципиально новый способ решения указанных проблем путем использования, с участием наночастиц, последовательных процессов твердофазного восстановления железоксидносиликатных материалов, загрязненных примесями фосфора и других элементов, магнитного обогащения металлизированного продукта и его щелочной очистки от остаточных примесей [3–17]. Его основной особенностью, кроме использования элементов нанотехнологий и эффективного осуществления восстановления вблизи 1200°C, является то, что очистке подвергается не исходное сырье, а металлизированный продукт, масса которого в 3–4 раза меньше массы сырьевых компонентов. Это позволяет во столько же раз сократить расходы на обогащение и очистку конечного продукта и практически полностью использовать отходы производства в других отраслях промышленности и сельского хозяйства.

Однако для достижения условия реализации оптимального проведения процесса необходимо, по крайней мере, уточнить механизмы твердофазного восстановления железоксидносиликатных материалов, их щелочной очистки и влияния на них наночастиц. Решению этой задачи и были посвящены исследования, основные результаты которых изложены в настоящем сообщении.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве основного образца для исследований применяли осадочную руду Керченского месторождения биокolloидного происхождения, аналогичную образцам, использованным в [2], содержащую (% масс.): 32,88 Fe, 4,78 Mn, 1,38 P, 0,12 As, 0,09 S, 1,13 CaO, 1,88 Al₂O₃, 11,11 SiO₂. Использовались также порошкообразные ру-

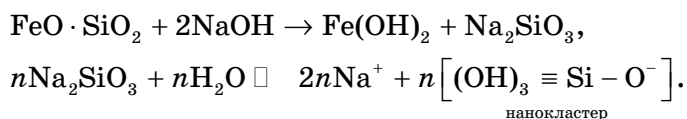
ды с более высоким содержанием железа (до 39,5%), металлургические шламы, известняк и хлорид натрия. В качестве восстановителя применяли угольный шлам следующего состава (% масс.): 30,81 летучих веществ, 30,50 зольность, 1,16 серы, 10,03 влажность. Реакционную смесь готовили в соответствии с рекомендациями [1, 18], измельчали смесь в соотношении руда:уголь:известняк:галлид натрия = 100:21,5:5,1:0,55 до крупности 0–0,5 мм и обжигали при 1200°C до получения металлизированного продукта по методике [16]. Исходные вещества и продукты реакции исследовали с помощью рентгенофазового, дериватографического и электронно-микроскопического методов, а также химического анализа.

Рентгенофазовый анализ образцов осуществляли на приборе ДРОН-УМ1 с двумя щелями Соллера и фильтрованным излучением кобальтового анода CoK_{α} . Электронные фотографии получали на электронном микроскопе ПЕМ-У фирмы «Selmi» в просвечивающем режиме.

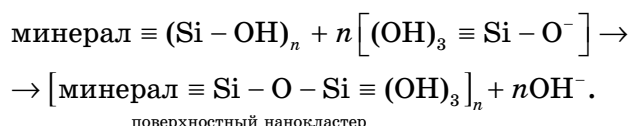
Нанохимическое измельчение металлизированного продукта осуществляли в фарфоровой шаровой мельнице при соотношении продукт:шары:вода = 1:1,5:0,45 в присутствии химических добавок. Последние способствуют образованию нанокластеров и наночастиц, участвующих в последующих коллоидно-химических процессах, сопровождающих механохимическое диспергирование металлизированного продукта [3]. В качестве химических добавок применяли гидроксид и силикат натрия. Такие соединения, в соответствии с данными [3, 5], в ходе механохимического диспергирования образуют силикатные нанокластеры и наночастицы с размерами в пределах 1–10 нм, которые хемосорбируются в контактных зонах металлической и неметаллической фаз измельченного материала. При этом в условиях ударной механической нагрузки происходит отделение неметаллических примесей (силикатов, фосфатов, арсенатов железа и др.) от металлической поверхности губчатого железа.

При последующем гравитационном и магнитном обогащении образующейся суспензии примеси и металлический продукт разделялись по методикам, описанным в [6–10].

Процесс нанохимического измельчения характеризуется следующими основными химическими реакциями и нанохимическими схемами [3, 5]:

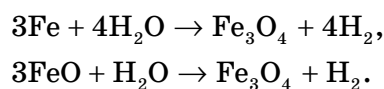


В контактной зоне металлической фазы и силикатных минералов, содержащихся в суспензии металлизированного продукта, силикатный нанокластер хемосорбируется минералом по схеме [5]:



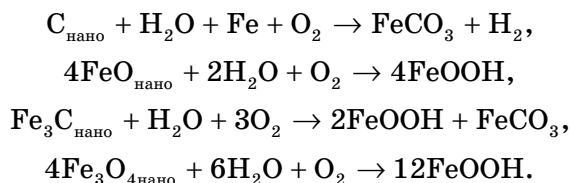
Образующийся поверхностный (в зоне контакта металла и минерала) нанокластер снижает энергию взаимодействия в контактной зоне и при ударных нагрузках в шаровой мельнице создает условия для отделения от металла минеральных примесей, переходящих в дисперсионную среду в виде отдельных частиц.

Истирающее воздействие в шаровой мельнице также способствует очистке металлической поверхности, содержащей наряду с Fe^0 , наночастицы вюститита, цементита и углерода [10, 11, 13, 16, 17, 19]. При этом в щелочной среде на поверхности металла возникают защитные наноплёнки магнетита по реакциям [19]:



Выделяющийся водород, адсорбируясь на границах дефектов структуры, например граничных контактах металла с примесями силикатов, фосфатов, арсенатов и др., действует как сильное поверхностно-активное вещество [19]. При этом снижается прочность таких контактов, что способствует отделению примесей от поверхности металла в процессе его механохимической и нанохимической обработки в диспергационном устройстве.

В кислородсодержащей среде в процессе щелочного нанохимического диспергирования протекают и дополнительные нанохимические реакции, приводящие к образованию гетита и сидерита, с участием наночастиц, расположенных на поверхности металла, по следующим схемам [19–21]:



3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Данные, представленные на рис. 1, 2, а и б, показывают, что процесс твердофазного восстановления железной руды ниже 1000°C практически не происходит в изученном временном интервале. В этом временном интервале наблюдается процесс удаления адсорбционно связанной воды (пик эндоэффекта с максимумом при 120°C) и

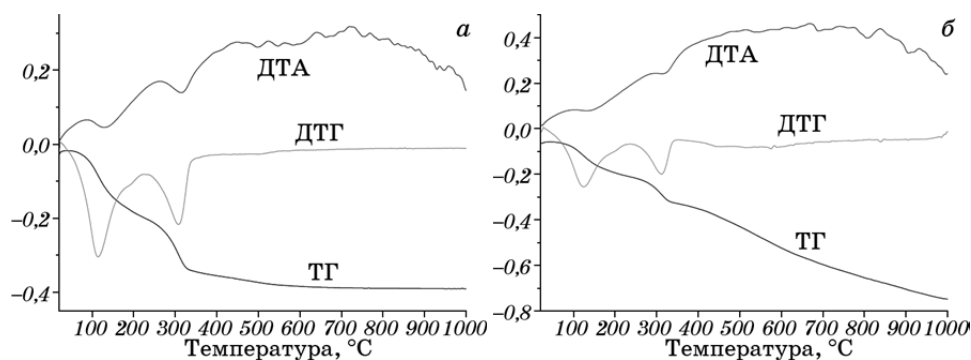


Рис. 1. Термограммы железной руды (а) и ее смеси с угольным порошком (б).

удаления структурно связанной воды гетита (пик эндоэффекта с максимумом при 320°C). Наблюдается также относительно размытый эндоэффект в интервале температур 480–720°C (рис. 1, а), обусловленный дегидроксилизацией сапонита, входящего в состав руды. Соответственно относительно слабый размытый эндоэффект (рис. 1, б) в интервале 700–950°C обусловлен общеизвестным процессом восстановления оксидов железа до магнетита и вюститита (рис. 2, б).

Исследование полученных при 1050–1200°C металлизированных спеков показало, что в их состав входят, кроме частиц губчатого железа, фаялит и незначительное количество магнетита (рис. 2, в). При этом учитывалось, что при использовании в качестве добавки в реакционную смесь известняка образуются силикаты кальция, а фаялит в спеке практически отсутствует [1, 18]. Микрофотографии обогащенного губчатого железа (рис. 3) показывают, что в нем имеются немагнитные примеси силикатов с размерами частиц менее 1 мкм. Поскольку при помещении одного и того же образца в магнитное поле магнитные частицы железа от хаотического расположения (рис. 3, а) перестраиваются в цепи частиц в направлении магнитных линий (рис. 3, б). В то время как немагнитные частицы незначительно смещаются за счет механической перестройки при движении магнитных частиц (рис. 3, а и б). Химический анализ порошкообразной немагнитной части образца, отделенной в сильном магнитном поле (1 Тл) многократным магнитным обогащением, показал, что она имела следующий химический состав (% масс.): 69,41 FeO, 30,29 SiO₂, близкий к составу фаялита.

Длительное измельчение в шаровой мельнице очищенного губчатого железа в неводной среде деканола с добавкой ПАВ позволило отделить многократным магнитным обогащением немагнитную высокодисперсную черную фракцию, содержащую наночастицы (рис. 4). Химический анализ такой фракции показал, что она содержала (% масс.) 81,02 Fe, 16,17 C и 2,47 SiO₂, что указывает на

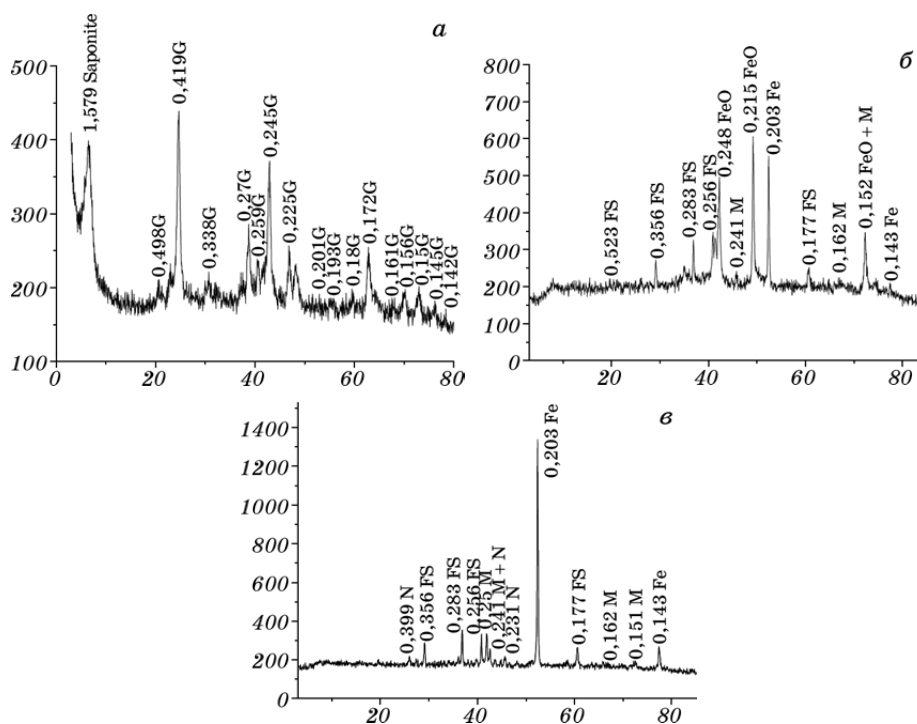


Рис. 2. Рентгенодифрактограммы железной руды (а) и продуктов ее восстановительного обжига при 1000°C (б) и 1050–1200°C (в): G — гетит, S — сапонит, Fe — железо, FeO — вюстит, FS — фаялит (Fe_2SiO_4), M — магнетит, N — нсутит [$\text{MnO}(\text{OH})$].

наличие в ней наночуглерода и цементита. Эти результаты согласуются с литературными данными [19, 22, 23].

Исследование исходной реакционной смеси, подвергнутой нанохимическому измельчению по методике [3], показало, что в ней наряду с макро- и микрочастицами присутствуют и ультрадисперсные и нанодисперсные углеродные структуры. При этом также образующиеся в таких условиях наночастицы из низкопрочных компонентов реакционной смеси (солевые добавки, силикаты), обладающие высокой поверхностной энергией и отрицательным зарядом, хемосорбируются на положительно заряженных железооксидных частицах.

В дальнейшем при обжиге измельченной реакционной смеси при температурах выше 700°C образуются легкоплавкие солевые эвтектики, а возникающие при этом микроколичества расплавов концентрируются в местах контакта дисперсного углерода и феррита (Fe_2O_3) или продуктов его частичного восстановления до магнетита (Fe_3O_4) и вюстита (FeO). Расплавы, очищая поверхности контакта

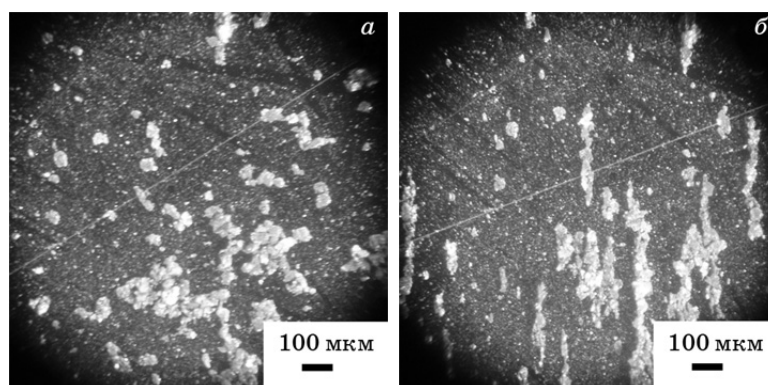
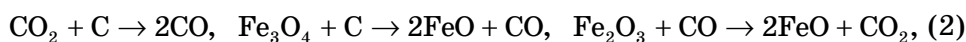
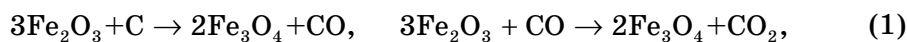
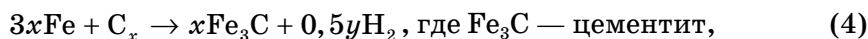


Рис. 3. Микрофотографии, полученные на световом микроскопе (увеличение, $\times 56$) для металлических частиц фракции 0–63 мкм с хемосорбированными примесями (*а* — без магнитного поля, *б* — в магнитном поле).

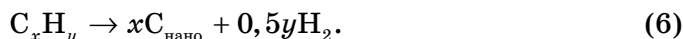
частиц углеродного восстановителя и оксидов железа, способствуют более полному протеканию классических реакций прямого восстановления железа:



При этом металлическое железо, которое термодинамически устойчиво уже при температурах выше 700°C , принимает участие в аморфизации углеродного восстановителя за счет летучих углеводородов, выделяющихся из структуры угля, по механизму низкотемпературного ($500\text{--}1000^\circ\text{C}$) карбидного цикла [18]:



или по суммарной схеме:



Реакции (4), (5) начинаются уже при 500°C на каталитически активной силикатной поверхности примесей алюмосиликатов (сапонит и др.) и усиливаются с повышением температуры. Образующийся аморфный углерод, содержащий наночастицы [18], переносится расплавленными солевыми компонентами в зоны контакта твердых частиц оксидов железа и углеродного восстановителя. Да-

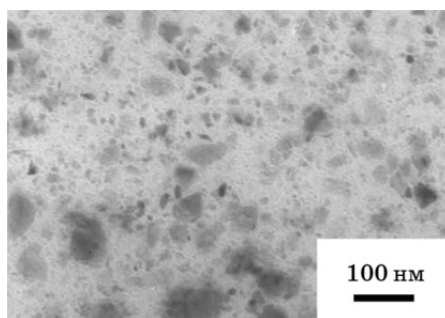
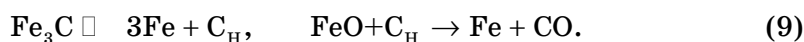
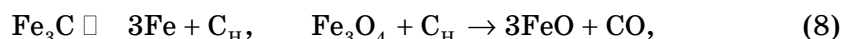
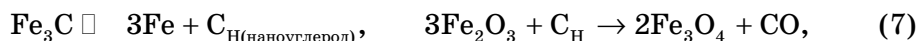


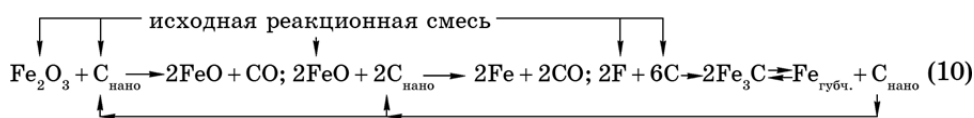
Рис. 4. Электронно-микроскопический снимок нанокуглеродных частиц и карбида железа, выделенных из структуры губчатого железа, полученного при 1200°C.

лее он быстро взаимодействует по реакциям (1)–(3).

Выше 1000°C, наряду с традиционными химическими процессами прямого восстановления железа, образующийся по реакции $3\text{Fe} + \text{C} \rightarrow \text{Fe}_3\text{C}$ цементит в специально подобранных условиях (оптимальное соотношение компонентов реакционной смеси, их дисперсность, наличие минерализаторов и т.п.) активно участвует в реакциях образования нанокуглерода (рис. 4) и его расходования на восстановление оксидов железа:



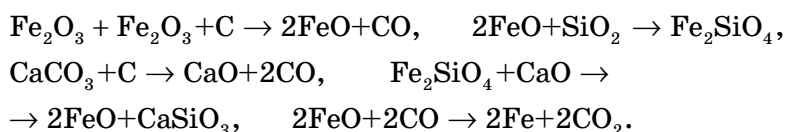
Реализация такого нестандартного процесса, протекающего на порядок быстрее реакций (1)–(6) способствует эффективной доставке углеродсодержащих наночастиц углерода и цементита в зоны химических реакций прямого твердофазного восстановления оксидов железа уже при 1160–1180°C с получением конечного продукта в виде губчатого железа по обобщенной схеме:



Образующийся в соответствии со схемой (10) неустойчивый карбид железа (цементит) при 1160–1180°C образует жидкую эвтектику цементит–железо, которая содержит наночастицы цементита, а

также наночастицы углерода, возникающие за счет частичного разложения лабильного цементита. Такие наночастицы участвуют в последующем процессе металлизации и таким образом «запускается» механизм высокотемпературного углерод–цементит–карбидного (схема 10) цикла металлизации оксидов железа с участием минерализующих солевых плавней уже при 1180–1200°C. Процесс протекает практически полностью за 10–60 минут в зависимости от степени измельчения частиц реакционной смеси.

Эффективному протеканию полной металлизации способствует и введение в состав реакционной смеси карбоната кальция, например, в форме известняка. Процесс протекает в соответствии с твердофазными реакциями:



Реализация изложенного механизма процесса позволяет подвергать эффективной металлизации не только богатые, но и бедные по железу руды, а также металлургические шламы уже при температурах порядка 1200°C вместо 1500–1550°C в соответствии с известным австралийским процессом Hismelt.

Так, металлизация трудноперерабатываемого металлургического шлама, содержащего (% масс.): 42,15 Fe, 23,02 SiO₂, 0,10 TiO₂, 2,26 CaO, 0,42 MgO, 1,06 Mn, 0,06 P, 0,46 S и последующая щелочная обработка спека с содержанием железа 61,42% в соответствии с рекомендациями [3], позволила получить железный порошок при степени извлечения железа 89–90% следующего химического состава (% масс.): 89,33 Fe, 0,49 CaO, 4,92 SiO₂, 1,03 Mn, 0,05 P, 0,05 S.

Металлизация, обогащение и очистка спека из Керченской руды позволила получить железный порошок следующего химического состава (масс.%): 95,71 Fe, 0,09 P, 0,01 As, 0,002 S, 0,23 CaO, 0,32 Al₂O₃, 1,73 SiO₂, 1,84 C.

4. ВЫВОДЫ

Из анализа полученных результатов можно сделать вывод о том, что предложенный способ твердофазной переработки, обогащения и щелочной очистки с участием наночастиц металлизированных железосодержащих материалов может быть использован для получения губчатого железа из практически любого железорудного сырья, начиная от металлургических шламов и заканчивая высокообогащенными концентратами. Наиболее эффективно использование способа для переработки осадочных железоксидносиликатных

руд, обычно содержащих 35–40% железа с примесью марганца, а также повышенные содержания таких примесей, как фосфаты, арсенаты и силикаты. Переработка таких руд, запасы которых имеются не только в Украине, но и во многих странах мира, известными методами оказывается нерентабельной из-за недостаточного удаления фосфора, силикатов и других примесей. При переработке фосфорсодержащих железных руд отпадает необходимость применения капиталоемкой и энергоемкой технологии удаления фосфора из железного расплава, например, конвертерного процесса, так как полученный продукт может непосредственно перерабатываться в электросталеплавильных печах. Способ позволяет получать в качестве побочных продуктов при переработке отходов производства ускорители роста растений, содержащие микро- и макроэлементы (Mg, Mn, Sr и др.), фосфорные и фосфорно-марганцевые удобрения, пуццолановые добавки к цементу. Технико-экономическая оценка показала, что использование побочных продуктов увеличивает на 40–60% рентабельность способа с получением в качестве основного материала высококачественного стойкого к окислению губчатого железа.

Сравнительное исследование предложенного способа получения прямовосстановленного железа со способом RN и способом SL/RN [1] показало, что способ RN не является конкурентоспособным в современных условиях. В то же время ожидаемая себестоимость концентрата по предложенному способу (способ ИБКХ-ДМЗ), позволяющего получать концентрат с содержанием 90–95% Fe из низкосортных руд и шламов, оказывается на 180–220 \$/т ниже, чем себестоимость железного концентрата, содержащего 87% железа, полученного по способу SL/RN, к тому же из высококачественного концентрата, содержащего 67–69% Fe.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. С. Юсфин, Н. Ф. Пашков, *Металлургия железа* (Москва: ИКЦ «Академкнига»: 2007).
2. V. O. Oleinik, A. V. Panko, I. G. Kovzun, M. A. Plyashov, and I. T. Protsenko, *Nanomaterials: Application and Properties*, 2, No. 3: 3 (2013).
3. В. А. Олейник, А. В. Панько, М. А. Ильяшов, И. Г. Ковзун, И. Т. Проценко, *Металлофиз. новейшие технол.*, 33: 587 (2011).
4. И. Г. Ковзун, Ю. В. Филатов, М. А. Ильяшов, В. П. Воловик, *Металлургический компас, Украина–Мир*, № 8: 21 (2010).
5. И. Г. Ковзун, Н. В. Перцов, *Коллоидно-химические основы нанонауки* (Киев: Академперіодика: 2005).
6. М. О. Ільяшов, В. П. Воловик, І. Г. Ковзун, І. Т. Проценко, З. Р. Ульберг, *Спосіб переробки водного шламу металургійних виробництв*, Патент України 87644 (МПК С22В3/12, ВОЗВ5/44) (Бюл. № 14/2009, опубл. 27.07.2009).
7. І. Г. Ковзун, З. Р. Ульберг, І. Т. Проценко, Ю. В. Філатов, М. О. Ільяшов, В. П. Воловик, Е. О. Юшков, В. Г. Вітер, *Спосіб очистки залізної руди від*

- миш'яку та фосфору*, Патент України 87951 (МПК С22В1/11, С22В 3/06) (Бюл. № 162009, опубл. 25.12.2009).
8. І. Г. Ковзун, І. Т. Проценко, З. Р. Ульберг, Ю. В. Філатов, М. О. Ільяшов, В. П. Воловик, Е. О. Юшков, *Спосіб очистки залізовмісного матеріалу від миш'яку та фосфору*, Патент України 89343 (МПК С22В1/00, С22В3/00) (бюл. № 1/2010, опубл. 10.01.2010).
 9. М. О. Ільяшов, І. Г. Ковзун, І. Т. Проценко, В. Г. Вітер, А. В. Панько, *Спосіб очистки залізовмісного матеріалу від фосфору, миш'яку, сірки та інших домішок*, Патент України 91957 (МПК С22В1/06, С22В 1/11, С22В 3/06) (Бюл. № 17/2010, опубл. 10.09.2010).
 10. І. Г. Ковзун, М. О. Ільяшов, І. Т. Проценко, В. Г. Вітер, З. Р. Ульберг, Е. О. Юшков, Ю. О. Гуков, *Спосіб одержання заліза та/або металізованого продукту*, Патент України 92439 (МПК С21В13/00, С 21В11/00) (Бюл. № 20/2010, опубл. 25.10.2010).
 11. М. А. Ільяшов, І. Г. Ковзун, І. Т. Проценко, З. Р. Ульберг, В. Г. Вітер, Е. А. Юшков, Ю. А. Гуков, *Способ получения металлургического продукта из железистого сырьевого материала, который загрязнен примесями*, Патент Украины 94360 (МПК С21В1/00, 13/00) (Бюл. № 8, опубл. 26.04.2011) (2011).
 12. І. Г. Ковзун, М. А. Ільяшов, І. Т. Проценко, З. Р. Ульберг, В. Г. Вітер, Ю. А. Гуков, Е. А. Юшков, *Способ очистки и обогащения железистого материала с примесями соединений мышьяка, фосфора и серы*, Патент Украины 94685, МПК С22В1/06, 1/11, 3/06 (Бюл. № 10, опубл. 25.05.2011).
 13. І. Г. Ковзун, М. А. Ільяшов, І. Т. Проценко, А. В. Панько, З. Р. Ульберг, В. Г. Вітер, Ю. А. Гуков, *Способ получения железного концентрата с его одновременной очисткой от примесей соединений кремния, алюминия, фосфора, мышьяка*, Патент Украины 97758, МПК С22В 1/06; 1/11; 3/08 (бюл. № 5, опубл. 12.03.2012).
 14. І. Г. Ковзун, З. Р. Ульберг, І. Т. Проценко, Ю. В. Філатов, М. А. Ільяшов, В. П. Воловик, Е. А. Юшков, В. Г. Вітер, *Способ очистки железной руды от мышьяка и фосфора*, Патент Российской Федерации 2412259 (МПК С22В3/12, 1/11) (Бюлл. № 5, опубл. 20.02.2011).
 15. І. Г. Ковзун, З. Р. Ульберг, І. Т. Проценко, Ю. В. Філатов, М. А. Ільяшов, В. П. Воловик, Е. А. Юшков, В. Г. Вітер, *Способ очистки железосодержащего материала от мышьяка и фосфора*, Патент Российской Федерации 2413012 (МПК С22В1/11, 3/12) (Бюлл. № 6, опубл. 27.02.2011).
 16. М. А. Ільяшов, І. Г. Ковзун, І. Т. Проценко, З. Р. Ульберг, В. Г. Вітер, В. П. Воловик, Ю. О. Гуков, *Способ получения металлургического продукта из железистосиликатного сырья*, Патент Украины 101293 (МПК С21В 13/00; С22В 1/00; 5/00, 5/10) (Бюл. № 5, опубл. 11.03.2013).
 17. А. V. Panko, E. V. Ablets, I. G. Kovzun, and M. A. Ilyashov, *Mater. Sci. Eng.*, **8**, No. 1: 35 (2014).
 18. Р. Юнес, І. А. Отрышко, П. І. Лобода, *Вісник НТУУ «КПІ». Машинобудування: Збірник наукових праць*, **1**, № 61: 184 (2011).
 19. *Краткая химическая энциклопедия*, **2**: 43 (1963).
 20. T. Sugimoto and E. Matijevic, *J. Colloid Interface Sci.*, **74**, No. 1: 227 (1980).
 21. *Минералы Украины. Краткий справочник* (Ред. Н. П. Щербак) (Киев: Наукова думка: 1990), с. 408.
 22. А. И. Карасевский, В. В. Любашенко, *Металлофиз. новейшие технол.*, **35**,

№ 3: 431 (2013).

23. Г. І. Прокопенко, Т. В. Попова, Б. М. Мордюк, М. О. Єфімов, *Тезиси ІV Міжнародної научної конференції «Нанорозмірні системи: структура, властивості, технології (НАНСИС-2013)»* (Київ: 2013), с. 258.

REFERENCES

1. Yu. S. Jusfin and N. F. Pashkov, *Metallurgiya Zheleza* (Moscow: IKTs 'Akademkniga': 2007) (in Russian).
2. V. O. Oleinik, A. V. Panko, I. G. Kovzun, M. A. Ilyashov, and I. T. Protsenko, *Nanomaterials: Application and Properties*, 2, No. 3: 3 (2013).
3. V. A. Oleinik, A. V. Panko, M. A. Ilyashov, I. G. Kovzun, and I. T. Protsenko, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 33: 587 (2011) (in Russian).
4. I. G. Kovzun, Yu. V. Filatov, M. A. Ilyashov, and V. P. Volovik, *Metallurgicheskiy Kompas, Ukraina-Mir*, No. 8: 21 (2010) (in Russian).
5. I. G. Kovzun and N. V. Pertsov, *Kolloidno-Khimicheskie Osnovy Nanonauki* (Kiev: Akademperiodika: 2005) (in Russian).
6. M. O. Ilyashov, V. P. Volovyk, I. H. Kovzun, I. T. Protsenko, and Z. R. Ulberg, *Sposib Pererobky Vodnogo Shlamu Metalurhiynykh Vyrobnystvu*, Patent of Ukraine 87644 (MPK S22V3/12, VO3V5/44) (Bul. No. 14/2009) (Publ. 27.07.2009) (in Ukrainian).
7. I. H. Kovzun, Z. R. Ulberg, I. T. Protsenko, Yu. V. Filatov, M. O. Ilyashov, V. P. Volovyk, E. O. Yushkov, and V. H. Viter, *Sposib Ochystky Zaliznoyi Rudy vid Mysh'yaku ta Fosforu*, Patent of Ukraine 87951 (MPK S22V1/11, S22V3/06) (Bul. No. 162009, Publ. 25.12.2009) (in Ukrainian).
8. I. H. Kovzun, I. T. Protsenko, Z. R. Ulberg, Yu. V. Filatov, M. O. Ilyashov, V. P. Volovyk, and E. O. Yushkov, *Sposib Ochystky Zalizovmisnogo Materialu vid Mysh'yaku ta Fosforu*, Patent of Ukraine 89343 (MPK S22V1/00, S22V3/00) (Bul. No. 1/2010, Publ. 10.01.2010) (in Ukrainian).
9. M. O. Ilyashov, I. H. Kovzun, I. T. Protsenko, V. H. Viter, and A. V. Panko, *Sposib Ochystky Zalizovmisnogo Materialu vid Fosforu, Mysh'yaku, Sirky ta Inshykh Domishok*, Patent of Ukraine 91957 (MPK S22V1/06, S22V1/11, S22V3/06) (Bul. No. 17/2010, Publ. 10.09.2010) (in Ukrainian).
10. I. H. Kovzun, M. O. Ilyashov, I. T. Protsenko, V. H. Viter, Z. R. Ulberg, E. O. Yushkov, and Yu. O. Hukov, *Sposib Odezhannya Zaliza ta/abo Metalizovanogo Produktu*, Patent of Ukraine 92439 (MPK S21V13/00, S21V11/00) (Bul. No. 20/2010, Publ. 25.10.2010) (in Ukrainian).
11. M. A. Ilyashov, I. G. Kovzun, I. T. Protsenko, Z. R. Ulberg, V. G. Viter, E. A. Yushkov, and Yu. A. Gukov, *Sposob Polucheniya Metallizirovannogo Produkta iz Zhelezooksidnogo Syr'evogo Materiala, Kotoryy Zagryaznen Primesyami*, Patent of Ukraine 94360 (MPK S21V1/00, 13/00) (Bul. No. 8, Publ. 26.04.2011) (in Russian).
12. I. G. Kovzun, M. A. Ilyashov, I. T. Protsenko, Z. R. Ulberg, V. G. Viter, Yu. A. Gukov, and E. A. Yushkov, *Sposob Ochistki i Obogashcheniya Zhelezooksidnogo Materiala s Primesyami Soedineniy Mysh'yaka, Fosfora i Sery*, Patent of Ukraine 94685 (MPK S22V1/06, 1/11, 3/06) (Bul. No. 10, Publ. 25.05.2011) (in Russian).
13. I. G. Kovzun, M. A. Ilyashov, I. T. Protsenko, A. V. Panko, Z. R. Ulberg, V. G. Viter, and Yu. A. Gukov, *Sposob Polucheniya Zhelezynogo Koncentrata s*

- Ego Odnovremennoy Ochistkoy ot Primesey Soedineniy Kremniya, Alyuminiya, Fosfora, Mysh'yaka*, Patent of Ukraine 97758 (MPK C22B 1/06; 1/11; 3/08) (Bul. No. 5, Publ. 12.03.2012) (in Russian).
14. I. G. Kovzun, Z. R. Ulberg, I. T. Protsenko, Yu. V. Filatov, M. A. Ilyashov, V. P. Volovik, E. A. Jushkov, and V. G. Viter, *Sposob Ochistki Zheleznoy Rudy ot Mysh'yaka i Fosfora*, Patent of Russian Federation 2412259 (MPK C22B3/12, 1/11) (Bul. No. 5, Publ. 20.02.2011) (in Russian).
 15. I. G. Kovzun, Z. R. Ulberg, I. T. Protsenko, Yu. V. Filatov, M. A. Ilyashov, V. P. Volovik, E. A. Yushkov, and V. G. Viter, *Sposob Ochistki Zhelezosoderzhashego Materiala ot Mysh'yaka i Fosfora*, Patent of Russian Federation 2413012 (MPK C22B1/11, 3/12) (Bul. No. 6, Publ. 27.02.2011) (in Russian).
 16. M. A. Ilyashov, I. G. Kovzun, I. T. Protsenko, Z. R. Ulberg, V. G. Viter, V. P. Volovik, and Yu. O. Gukov, *Sposob Polucheniya Metallizirovannogo Produkta iz Zhelezooksidnosilikatnogo Syr'ya*, Patent of Ukraine 101293 (MPK C21B 13/00; C22B 1/00; 5/00, 5/10) (Bul. No. 5, Opubl. 11.03.2013) (in Russian).
 17. A. V. Panko, E. V. Ablets, I. G. Kovzun, and M. A. Ilyashov, *Mater. Sci. Eng.*, **8**, No. 1: 35 (2014).
 18. R. Yunes, Y. A. Otryshko, and P. Y. Loboda, *Visnyk NTUU «KPI». Mashynobuduvannya: Zbirnyk Naukovykh Prats'*, **1**, No. 61: 184 (2011) (in Ukrainian).
 19. *Kratkaya Khimicheskaya Entsiklopediya*, **2**: 43 (1963) (in Russian).
 20. T. Sugimoto and E. Matijevic, *J. Colloid Interface Sci.*, **74**, No. 1: 227 (1980).
 21. *Mineraly Ukrayiny. Kratkiy Spravochnik* (Ed. N. P. Scherbak) (Kiev: Naukova Dumka: 1990), p. 408 (in Russian).
 22. A. I. Karasevskij and V. V. Lyubashenko, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **33**, No. 3: 431 (2013) (in Russian).
 23. H. I. Prokopenko, T. V. Popova, B. M. Mordyuk, and M. O. Yefimov, *Tezisy IV Mezhdunar. Nauchn. Konf. 'Nanorazmernye Sistemy: Stroenie, Svoystva, Tekhnologii (NANSYS-2013)'* (Kiev: 2013), p. 258 (in Ukrainian).