



УДК 622.7

DOI: 10.18413/2075-4671-2018-42-1-56-63

**К ВОПРОСУ ОБЕССЕРИВАНИЯ МАГНЕТИТОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ
МЕСТОРОЖДЕНИЙ КМА****THE QUESTION OF REMOVAL OF SULPHUR FROM MAGNETITE
CONCENTRATES DEPOSITS OF KMA****С.Р. Гзогян
S.R. Gzogyan**

Белгородский государственный национальный исследовательский университет, Россия, 308015, г.
Белгород, ул. Победы, 85

Belgorod State National Research University, 85 Pobedy St, Belgorod, 308015, Russia

E-mail: gzogyan@bsu.edu.ru

Аннотация

В работе рассмотрен вопрос термического воздействия на природные мономинеральные фракции минералов магнетита, пирита и пирротина, входящих в состав железистых кварцитов месторождений КМА с целью возможного удаления серы при производстве обожженных окатышей. Проведенными исследованиями показано, что в области температур 650–700°C пирротин полностью переходит в гематит. При температуре 550°C фазовое превращение пирит-гематит прошло, а при температуре 600°C процесс фазового превращения пирита в гематит завершается полностью. Еще раз подтверждено, высказанное ранее автором предположение, что фазовое превращение пирит – гематит идет через промежуточную фазу магнетит, что связано с процессами замещения пиритом магнетита и пирротина в железистых кварцитах. Таким образом, показано, что в области термического воздействия на окускованный магнетитовый концентрат будет получен металлизированный продукт, состоящий преимущественно из оксидов железа. Предлагается образующиеся в результате обжига окатышей газообразные соединения серы утилизировать с получением серной кислоты по технологии SNOX, что позволит вовлечь в переработку труднообогатимые по сере железистые кварциты.

Abstract

The paper considers the question of thermal influence on the natural monomineral fractions of minerals of magnetite, pyrite and pyrrhotite included in the ferruginous quartzite deposits of KMA with a view to the possible removal of sulfur in the production of fired pellets. Conducted studies have shown that in the temperature range 650–700°C, the pyrrhotite completely converted into hematite. At a temperature of 550°C the phase transformation of pyrite-hematite have passed, and at a temperature of 600°C, the process of phase transformation of pyrite to hematite is being completed. Once confirmed, made the author the assumption that the phase transformation of pyrite – hematite goes through an intermediate phase of magnetite, which is associated with the processes of replacement of pyrite by magnetite and pyrrhotite in the ferruginous quartzites. Thus, it is shown that in the field of thermal effects on Kuskovsky magnetite concentrate will be obtained metallizovannyh product consisting mainly of iron oxides. It is proposed resulting from firing pellets of gaseous sulfur compounds to be disposed of with sulfuric acid SNOX technology that will allow involving in the processing of refractory sulphur ferruginous quartzites.

Ключевые слова: магнетитовый концентрат, пирит, пирротин, магнетит, отношение $Fe^{+2}/Fe_{общ}$, термическое воздействие, термограммы, мессбауэровские спектры.

Keywords: magnetite concentrate, pyrite, pyrrhotite, magnetite, the ratio of Fe^{+2}/Fe_{com} , thermal effect, thermal, and mössbauer spectra.



Введение

Оптимизация состава и свойств магнетитовых концентратов является приоритетным направлением развития обогащения, как за рубежом, так и в России и странах СНГ. Это обусловлено постоянно повышающимися требованиями к металлургической ценности товарной продукции. Для поддержания ее конкурентоспособности горно-перерабатывающие предприятия модернизируют и совершенствуют существующие технологии с целью получения весьма чистых продуктов с минимальными включениями вредных примесей, основными из которых являются диоксид кремния и сера. По сравнению с зарубежным железорудное сырье, производимое в России, характеризуется более высокой массовой долей серы. Поскольку для производства металлизированной продукции проблема производства низкосернистого железорудного сырья стоит особо остро и разработка способов снижения массовой доли серы в сырье для металлизации актуальна, то основной задачей в представленной работе является экспериментальное исследование методов и способов удаления серы при термическом воздействии (т. е. производстве окатышей). Металлургическая ценность рядовых магнетитовых концентратов месторождений КМА в значительной мере определяется массовой долей в них вредных примесей, особенно серы (табл.).

Таблица
Table

Химический состав магнетитовых концентратов
Chemical composition of magnetite concentrates

Наименование компонента	Массовая доля компонента в концентратах предприятий КМА, %			
	ПАО «Михайловский ГОК»	АО «Комбинат КМАруда»	ОАО «Стойленский ГОК»	АО «Лебединский ГОК»
$Fe_{общ}$	65.1	66.0	66.8	68.56
Fe_2O_3	64.6	63.5	65.2	64.69
FeO	25.7	28.7	27.4	30.00
$Fe^{+2}/Fe_{общ}$	30.6	33.71	31.80	33.92
SiO_2 общ/своб	8.82/7.35	7.1/5.6	6.5/5.6	4.35/3.7
$S_{общ}$	0.007	0.032	0.03	0.11

Например, массовая доля серы в рядовом магнетитовом концентрате ПАО «Михайловский ГОК» не превышает 0.007%, а в концентратах, полученных из железистых кварцитов Старооскольского железорудного района – 0.03–0.11%. Сера привносится, главным образом, сульфидами железа (пирит, пирротин, халькопирит), присутствие которых в железистых кварцитах и их взаимоотношение, как с оксидами железа, так и между собой оказывают значительное влияние на получение весьма чистых магнетитовых концентратов.

Технология переработки железистых кварцитов зависит от состава и свойств компонентов рудной шихты. Получение из кварцитов металла проходит определенный путь: руда – концентрат – окучкованное сырье (окатыши, агломерат) – металл. Вещественный состав руды – минеральный, химический, фазовый, текстура и структура, как внешняя, так и внутренняя – определяет способ ее переработки и, в конечном итоге, качество металла. Таким образом, в каждом минеральном сырье заложен свой «технологический код», смысл которого заложен в вещественном составе сырья. «Технологический код» руды наследует и магнетитовый концентрат, из которого путем термообработки получают окучкованное сырье для производства металлизированного продукта. В свою очередь вещественный состав полученного магнетитового концентрата определяет восстановимость железорудного сырья, а залогом получения высококачественных сталей является использование для производства металлизированных



продуктов весьма чистых магнетитовых концентратов. Но в ряде случаев присутствие в железистых кварцитах сульфидов железа и других особенностей вещественного состава кварцитов получить концентрат высокого качества на стадии обогащения не представляется возможным.

Железистые кварциты, условно разделенные на три группы по сульфидному фактору: легко-, средне- и труднообогатимые, характеризуются массовой долей серы в концентрате от 0.02 до 0.78% [Чантурия, Гзогян, 2009]. Ранее проведенными оптико-минералогическими исследованиями, рентгеноструктурным анализом и мессбауэровской спектроскопией установлено [Чантурия, Гзогян, 2009], что в железистых кварцитах характерной особенностью сульфидов железа является тесное срастание с магнетитом, как внешнее, так и внутреннее со сложными извилистыми границами, пойкилитовыми включениями их в магнетит и наоборот. Это все приводит к переходу сульфидов железа и их концентрации в процессе магнитного обогащения в концентрат.

Таким образом, особенности состава и свойств железистых кварцитов и выделенных из них концентратов являются определяющими в разработке технологии получения металлургической продукции высокого качества. Удаление сульфидов железа из магнетитового концентрата при переработке традиционными способами проблематично. В этом случае, по мнению автора, целесообразно применить методы энергетического вскрытия минеральных комплексов, внедрять новые технологические решения [Чантурия, 2008].

В данной работе автором изучены аспекты влияния термических воздействий на сульфиды и оксиды железа, рассмотрены закономерности фазовых преобразований минерального вещества при воздействии высоких температур.

Объекты и методы исследования

Объектом исследования являются природные мономинеральные фракции магнетита, пирита и пирротина, выделенных из железистых кварцитов (АО «Лебединский ГОК», АО «Комбинат КМАруда»). Образцом сравнения для пирита служил стандартный образец пирита (СОФС 16/86 ФГУП ВИМС).

Чистота выделенных фракций проверена мессбауэровской спектроскопией, химическим и минералогическим анализом и установлено:

- мономинеральная фракция пирита в своем составе содержит изоморфные примеси в виде пирротина (2.0%) и магнетита (2.5%);
- мономинеральная фракция пирротина в своем составе содержит изоморфные примеси в виде пирита (8.0%) и магнетита (2.0%) и по своим параметрам выделенная фракция близка к моноклинному пирротину;
- мономинеральная фракция магнетита в своем составе имеет незначительное количество изоморфных примесей, по своим параметрам выделенная фракция близка к стехиометрическому магнетиту.

Опыты по термическому удалению серы производились в программно-управляемой муфельной печи Nabertherm LHT08/18 (Германия) в атмосфере воздуха, со скоростью нагрева 70°C/мин (выдержка при заданной температуре 10 мин) и скоростью охлаждения – 100°C/мин.

Для проведения экспериментов выделенные мономинеральные фракции доизмельчались сухим способом в дисковой вибрационной мельнице «RS 200» с агатовой размольной гарнитурой (Retsch, Германия) до массовых долей класса минус 0.045 мм 92.0%, близкой к промышленной. Навеска мономинеральной фракции массой 10 г помещалась в платиновый тигель и далее в муфельную печь, где производился постепенный нагрев в воздушной среде с выдержкой при заданной температуре, а затем постепенное охлаждение. Для анализа минеральных фаз образцы после охлаждения исследовались методом мессбауэровской спектроскопии, оптической микроскопии и химическим методом.

Мессбауэровские спектры снимались на спектрометре MS-1104 Em с источником $Co\ 57$ в матрице родия, изомерный сдвиг определялся относительно $\alpha\text{-Fe}$. Обработка спектров осуществлялась по программе Univem MS (РГУ, г. Ростов-на-Дону).

Согласно [Куликов и др., 1978], фазовые переходы окисления до гематита находятся в области температур для: пирита – 380–700°C, пирротина – 430–750°C, магнетита – 580–1000°C, исходя из этого область термического воздействия выбрана от 300 до 750°C с температурным интервалом 50°C.

Фазовые переходы выделенных мономинеральных фракций определены на термоанализаторе SDT Q600 фирмы TA Instruments (США) со скоростью нагрева 10°C/мин в области температур от 100 до 1000°C в инертной атмосфере (аргон).

Результаты и их обсуждение

Выделенные навески мономинеральных фракций пирита, пирротина и магнетита подвергались термическому воздействию в выбранном интервале температур.

На ранних стадиях термического воздействия изменяется микроструктура и химический состав пирротина: при $t = 450^\circ\text{C}$ начинает образовываться магнетит; при $t = 500^\circ\text{C}$ увеличивается массовая доля гематита и магнетита и уменьшается количество пирротина, а при $t = 550^\circ\text{C}$ фазовый переход пирротина в магнетит и гематит завершается (рис. 1а).

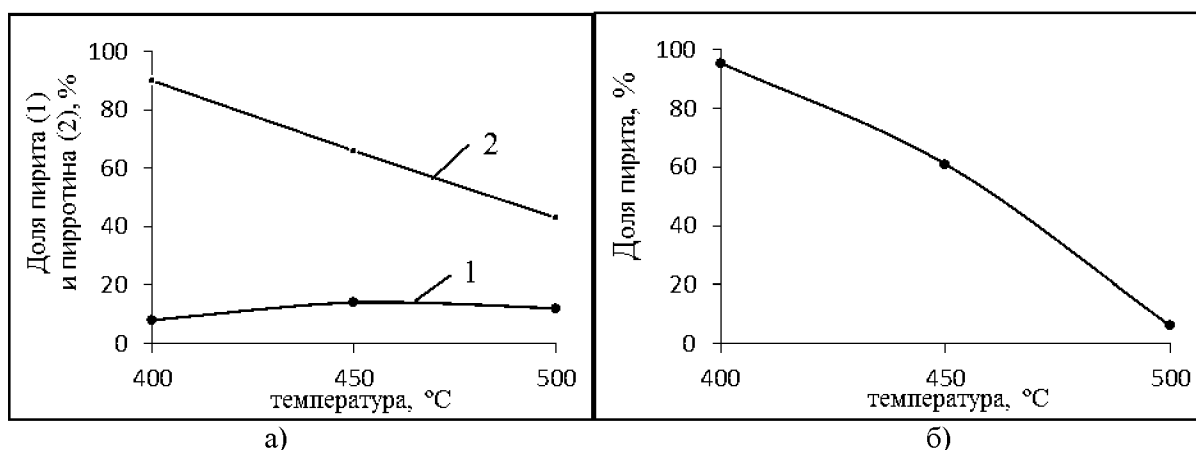


Рис. 1. Влияние термических воздействий на мономинеральные фракции пирротина (а) и пирита (б)

Fig. 1. The influence of thermal effects on monomineral fractions of pyrrhotite (a) and pyrite (б)

Мессбауэровские спектры образцов пирротина при $t = 650\text{--}700^\circ\text{C}$ свидетельствуют о полном превращении пирротина в гематит (рис. 2).

В образце сравнения пирита при $t = 500^\circ\text{C}$ начинаются структурные изменения, дальнейшая термообработка не изменяет фазовый состав, а лишь изменяет распределение железа между фазами, что свидетельствует об увеличении фазы гематита и уменьшении фазы пирита. При $t = 700^\circ\text{C}$ пирит плавно и полностью перешел в гематит в отличие от мономинеральной фракции пирита, выделенной из железистых кварцитов. Как показано на рисунке 1б, в отличие от образца сравнения образец мономинеральной фракции пирита ведет себя несколько иначе: структурные изменения начинаются уже с $t = 450^\circ\text{C}$, интересен факт фазового превращения пирит – гематит через промежуточную фазу магнетит. Как было показано в [Чантурия, Гзогян, 2009], это связано с процессами замещения пиритом магнетита и пирротина в железистых кварцитах.

Дальнейшее увеличение температуры приводит к тому, что при $t = 550^\circ\text{C}$ фазовое превращение пирит-гематит прошло, а при $t = 600^\circ\text{C}$ процесс фазового превращения завершается полностью в отличие от образца сравнения (см. рис. 2).

Интенсивное удаление сульфидной серы в процессе обжига окатышей идет при умеренных температурах (температура воспламенения пирита 365°C , а термическая диссоциация начинается с температуры 565°C). Чем более окислительная атмосфера создается в зоне реакций разложения пирита, тем в большей мере процесс идет в сторону газификации серы, которая уносится отходящими газами.

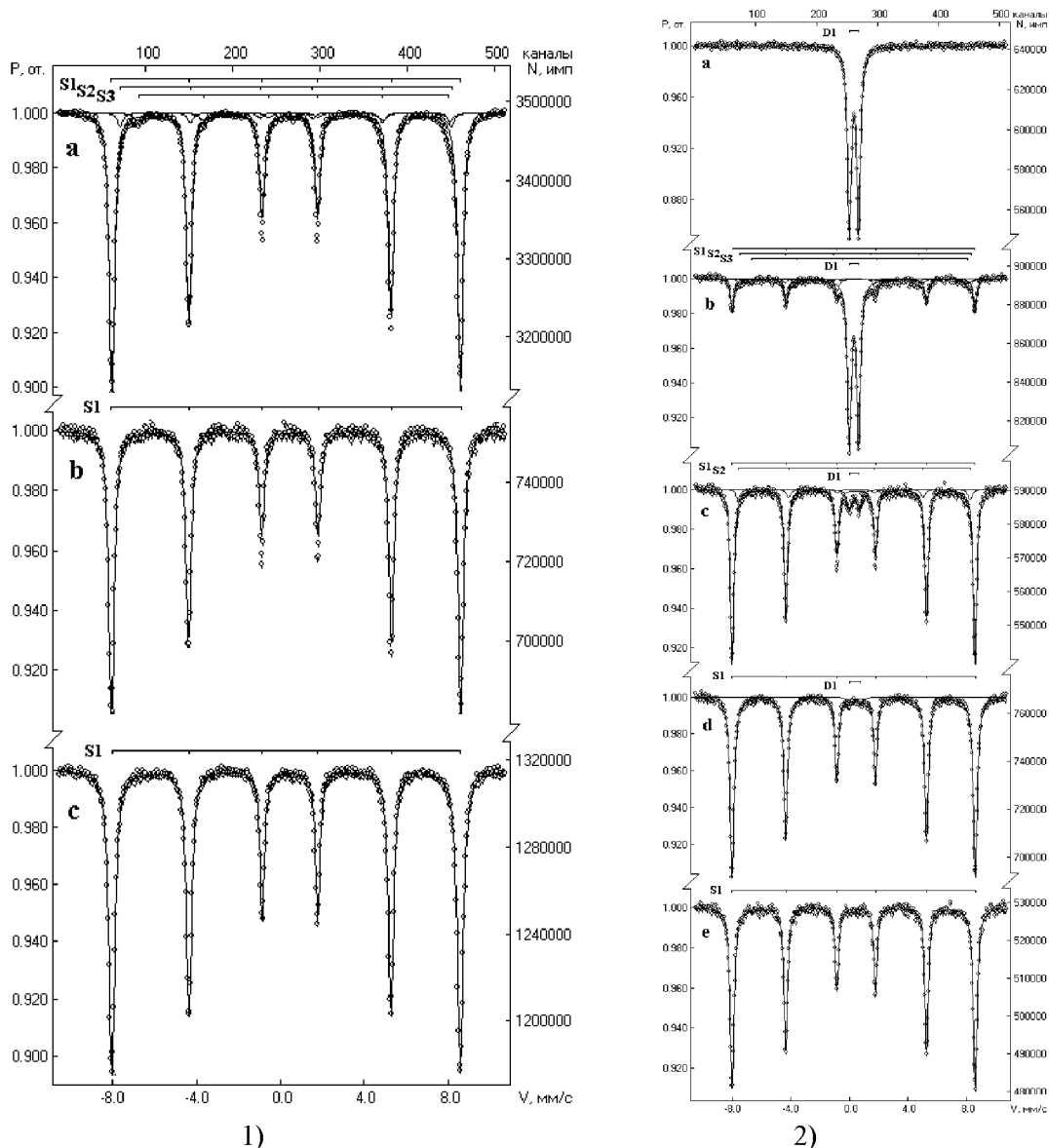


Рис. 2. Мессбауэровские спектры после термического воздействия на пирротин (1) при температурах: а – 600°C ; б – 650°C ; в – 700°C ; и пирит (2) при температурах: а – 400°C ; б – 450°C ; в – 500°C ; д – 550°C ; е – 600°C

Fig. 2. Mössbauer spectra after thermal treatment of pyrrhotite (1) at temperatures: a – 600°C ; b – 650°C ; c – 700°C ; and pyrite (2) at temperatures: a – 400°C ; b – 450°C ; c – 500°C ; d – 550°C ; e – 600°C

Мономинеральная фракция магнетита для термического воздействия была взята как основная промышленная, входящая в состав минерального сырья для окомкования. При термическом воздействии, начиная с $t = 350^{\circ}\text{C}$ идет процесс интенсивного фазового превращения магнетит-гематит, а при $t = 700\text{--}750^{\circ}\text{C}$ магнетит на 80–85% перешел в гематит и процесс находится на стадии завершения.

Сравнение результатов термического воздействия на сульфиды и оксиды железа показывает, что в области температур $550\text{--}600^{\circ}\text{C}$ процесс фазовых превращений сульфидов железа до магнетита – гематита завершился, что подтверждается

термомагнитными кривыми вышеуказанных образцов (рис. 3). Термограммы, полученные на образце мономинеральной фракции пирита показывают незначительный экзотермический эффект при $t = 361.3^\circ\text{C}$ и экзотермический эффект окисления до гематита при $t = 708.3^\circ\text{C}$ (см. рис. 3а).

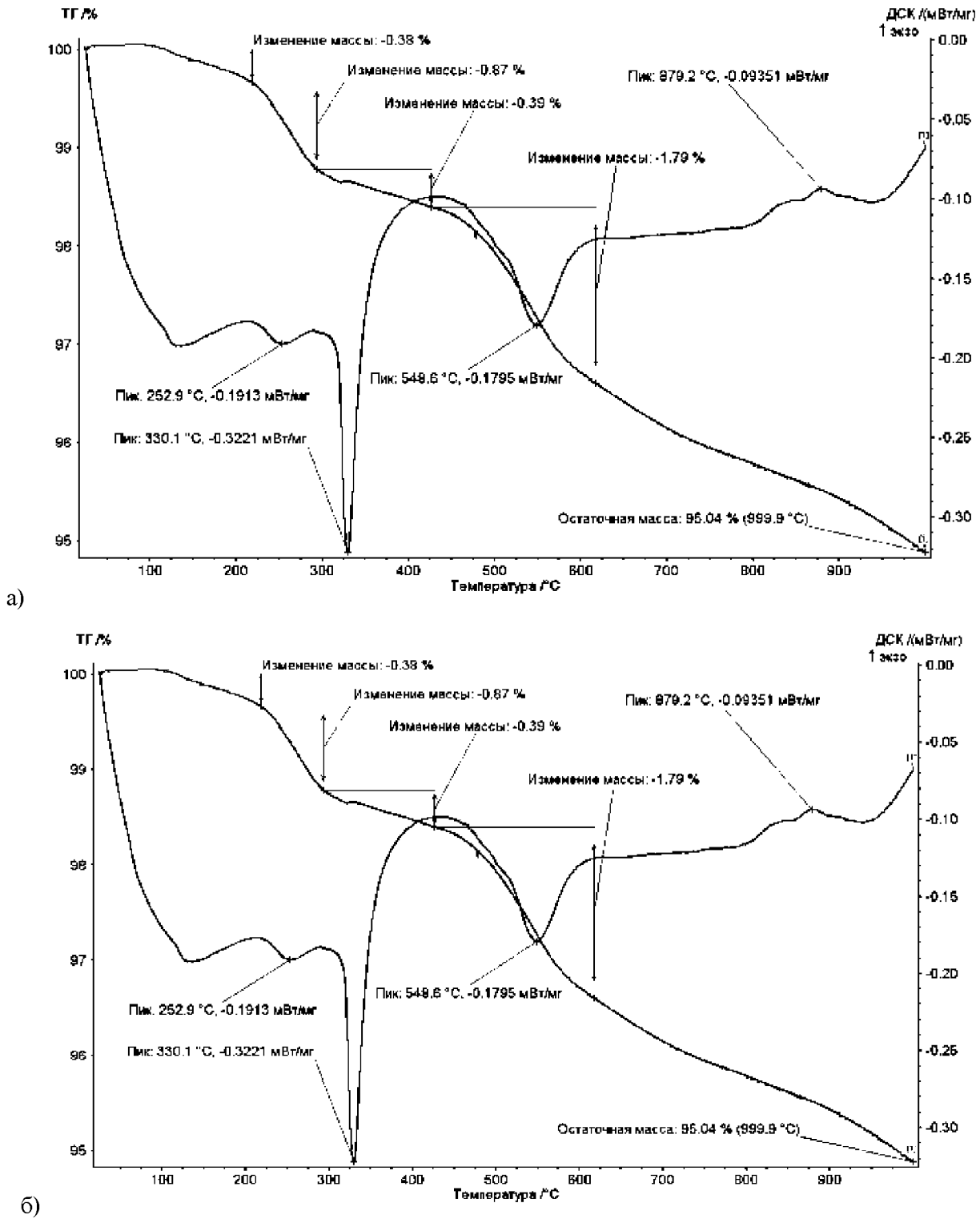


Рис. 3. Термограммы мономинеральных фракций пирита (а) и пирротина (б)
 Fig. 3. The thermograms monomineral fractions of pyrite (a) and pyrrhotite (b)

Термограммы, полученные на образце мономинеральной фракции пирротина фиксируют эндотермический эффект перехода моноклинного пирротина в гексагональный

при $t = 330.1^\circ\text{C}$ и его окисления до гематита при эндотермическом эффекте при $t = 548.6^\circ\text{C}$ (см. рис. 3б).

Терромагнитными кривыми, снятыми с образца магнетита экзотермический эффект его окисления до гематита, фиксируется при $t = 579.3^\circ\text{C}$.

Окускованное сырье при обжиге подвергается постепенному термическому воздействию до температур $1100\text{--}1300^\circ\text{C}$, изучив поведение мономинеральных фаз, слагающих железорудное сырье, можно сделать вывод о том, что в зоне охлаждения фазовый состав обожженных окатышей по периферии будет представлен гематитом с ядром из магнетита. Изменение температурно-теплого режима воздействия в значительной мере сказывается на процессе удаления сульфидной серы. На рисунке 4 представлена зависимость степени выгорания серы от изменения отношения $Fe^{+2}/Fe_{\text{общ}}$ в концентрате. Это отношение является косвенным показателем температурно-тепловых условий обжига окатышей, а также показателем развития восстановительной атмосферы в зоне их формирования.

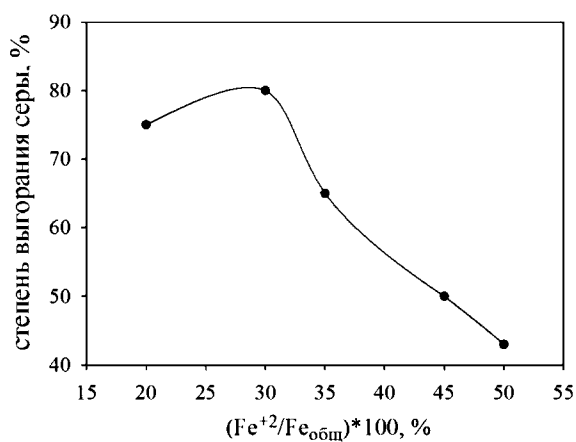


Рис. 4. Зависимость степени выгорания серы от соотношения $Fe^{+2}/Fe_{\text{общ}}$ в концентрате
Fig. 4. The dependence of the degree of burnout of sulfur from the ratio Fe^{+2}/Fe_{com} in concentrate

Выводы

1. Разложение пирита осуществляется по схеме: $4FeS_2 + 11O_2 = 8SO_2\uparrow + 2Fe_2O_3$. Образующиеся в результате обжига железорудного сырья газообразные соединения серы предлагается утилизировать с получением серной кислоты по технологии SNOX с применением катализаторов фирмы «Haldor Topsøe» (Финляндия).

Технология SNOX – это каталитический процесс очистки отходящих газов от SO_x , при этом улавливается до 98% SO_2 и SO_3 с получением серной кислоты 93–96% концентрации.

2. Проведенные исследования показали, что в области термического воздействия на окускованный магнетитовый концентрат будет получен металлизированный продукт, состоящий преимущественно из оксидов железа.

3. Внедрение предложенной технологии позволит вовлечь в переработку труднообогатимые по сере железистые кварциты.

Список литературы

References

1. Куликов Б.Ф., Зуев В.В., Вайншенкер И.А. 1978. Минералогический справочник технолога-обогапителя. Л., 208.

Kulikov B.F., Zuev V.V., Vainsencher I.A. 1978. Mineralogicheskij spravochnik tehnologa-obogatitelja [Mineralogical reference book of the technologist-concentrator]. Leningrad, 208. (in Russian)



2. Чантурия В.А. 2008. Перспективы устойчивого развития горноперерабатывающей индустрии России. *В кн.: Прогрессивные технологии комплексной переработки минерального сырья*. М.: 5–22.

Chanturia V.A. 2008. Prospects for sustainable development of the mining industry in Russia. *In: Progressivnyye tehnologii kompleksnoj pererabotki mineral'nogo syr'ja* [Progressive technologies of complex processing of mineral raw materials]. М.: 5–22. (in Russian)

3. Чантурия Е.Л., Гзогян С.Р. 2009. Особенности сульфидной минерализации железистых кварцитов. *Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых*, (5): 95–98.

Chanturia, E. L., Gzogyan S. R. 2009. Features of sulfide ferruginous quartzite mineralization. *Physical-technical problems of development of minerals*, (5): 95–98. (in Russian)