

УДК 622.778

ЛАБОРАТОРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МАГНЕТИЗИРУЮЩЕГО ОБЖИГА ЖЕЛЕЗНОЙ РУДЫ МЕСТОРОЖДЕНИЯ GARA DJEBILET (АЛЖИР)

Л.А. Зайнуллин¹, В.Г. Карелин¹, А.Ю. Епишин¹, Д.А. Артов¹, Т. Belghait²

¹ – Открытое акционерное общество «Научно-исследовательский институт
металлургической теплотехники» (ВНИИМТ)

(г. Екатеринбург, Россия);

² – Feraal Spa, Алжир

Abstract. Apart from magnetite, the iron ore from Gara Djebilet (Algeria) deposit contains a significant amount of hematite, and that requires magnetizing roasting before the subsequent magnetic separation for the most efficient beneficiation. The magnetizing roasting of the Algerian ore unfolds efficiently at the temperature of $900 \pm (10-20)^\circ\text{C}$ using gaseous reducer or solid reducer whatsoever. The Algerian ore has a high concentration of phosphorus (0.75 % to 0.79 %) which almost completely remains in the roasted ore after the magnetizing roasting.

Железная руда месторождения Gara Djebilet (Алжир) является смешанной гематито-магнетитовой. Поэтому для эффективного обогащения руды необходимо проведение магнетизирующего обжига руды с переводом гематита в магнетит и последующей магнитной сепарации. Лабораторные исследования магнетизирующего обжига алжирской руды были проведены с газообразным и твердым восстановителями на двух пробах железной руды крупностью 2-0 мм. В качестве газообразного восстановителя использовалась смесь $\text{CO} + \text{CO}_2$ в соотношении, при котором по термодинамическим условиям восстановление оксидов железа в руде происходит только до магнетита, а образование FeO исключено.

Обжиг с газообразным восстановителем проводился в реакционном стакане, помещенном в электрическую печь, с продувкой пробы восстановительным газом. В качестве твердого восстановителя использовали полукокс крупностью 3-0 мм. Обжиг с твердым восстановителем проводили в лабораторной вращающейся печи обогреваемой снаружи электрическими нагревателями.

Проведенные опыты показали, что при температуре обжига $900-950^\circ\text{C}$ спекание руды не происходит, а её спекание происходит при температуре 1000°C и более. При этом получаемый спек – непрочный. В исходной алжирской руде содержится гидратная влага, количество которой составляет 6,29 и 4,66 % в пробах 1 и 2 соответственно. При магнетизирующем обжиге гидратная влага удаляется и в обожженном продукте гидратная влага практически отсутствует. За счет удаления при обжиге гидратной влаги и частичного уменьшения кислорода в руде при восстановлении гематита в магнетит содержание железа в обожженной руде увеличивается до 57,5-58,1 % на пробе 1 и до 60,2-61,3 % на пробе 2 при содержании железа в исходной руде 52,1 и 55,9 % для проб 1 и 2 соответственно.

В ходе магнетизирующего обжига оксиды железа гематита, гетита и гидрогетита восстанавливаются до магнетита. При этом процесс восстановления до магнетита при газовом восстановлении успешно протекает в области температур от 750 до 960°C . При магнетизирующем обжиге с твердым восстановителем при удельном расходе полукокса 1,0-1,5 % получаются показатели по содержанию железа и закиси железа примерно одинаковые с газовым восстановлением. Кроме того, как на твердом, так и на газовом восстановителях получают одинаковые количества магнитной фракции при последующей магнитной сепарации обожженной руды, что указывает на одинаковое качество обжига на твердом и газовом восстановителях при прочих одинаковых условиях.

В исходной алжирской руде содержится фосфор – 0,75 и 0,79 % в пробах 1 и 2 соответственно. После магнетизирующего обжига фосфор практически полностью остается в обожженной руде. С учетом последующих операций магнитной сепарации обожженной руды и обработки полученного концентрата слабым раствором серной кислоты для получения

наиболее полного обесфосфоривания алжирской руды оптимальная температура магнетизирующего обжига составляет $900 \pm (10-20)$ °С для проб 1 и 2.

Выводы

- С целью получения эффективных показателей обогащения железной руды, содержащей не только магнетит, но и гематит, месторождения Gara Djebilet (Алжир) необходим магнетизирующий обжиг для перевода немагнитного гематита в магнетит, обладающий высокими магнитными свойствами.
- Магнетизирующий обжиг алжирской руды на опробованных пробах протекает успешно как с газообразным, так и с твердым восстановителем.
- Оптимальная температура магнетизирующего обжига $900 \pm (10-20)$ °С.
- После магнетизирующего обжига фосфор практически полностью остается в обожженной руде.

УДК 622.778

ОБЖИГМАГНИТНОЕ ОБОГАЩЕНИЕ ОКИСЛЕННОЙ ЖЕЛЕЗНОЙ РУДЫ МЕСТОРОЖДЕНИЯ «GARA DJEBILET» (РЕСПУБЛИКА АЛЖИР)

А.Ан. Мушкетов¹, Н.А. Сопина¹, А.Ал. Мушкетов¹, В.Г. Карелин², Т. Belghait³

¹ – *Открытое акционерное общество «Научно-исследовательский и проектный институт обогащения и механической обработки полезных ископаемых «Уралмеханобр» (ОАО «Уралмеханобр») (г. Екатеринбург, Россия)*

e-mail: umbr@umbr.ru;

² – *Открытое акционерное общество «ВНИИМТ» (г. Екатеринбург, Россия)*

aup@vniimt.ru

³ «Feraal Spa»

Abstract. The paper considers the results of technological research on roasting-magnetic enrichment of oxidized iron ore. The results of the material analysis of the original and calcined ore are presented. The results of wet magnetic enrichment in various size are given.

Рост мирового промышленного производства требует постоянного увеличения добычи железных руд и производство концентратов, являющихся основным источником для производства чугуна и стали. По этой причине государствам, не обладающим промышленными запасами магнетитовых руд, приходится вовлекать в переработку месторождения окисленных железных руд, являющихся более труднообогатимыми.

В таких рудах основными железосодержащими минералами являются гематит, маггемит, сидерит, гётит, гидрогетит и лимонит, которые образовались в процессе окисления магнетита в естественных условиях. Такие руды не позволяют получать богатые железные концентраты при низких потерях железа с отвальными хвостами. Высокие потери железа с хвостами при обогащении таких руд связаны со слабыми магнитными свойствами железных минералов. Низкое содержание железа в концентратах, получаемых из этих руд, за исключением гематита и маггемита (70 %), в первую очередь связано с низким содержанием железа в самих минералах (гётит – 63 %; гидрогетит – 60-62 %; сидерит – 48 %). Кроме того, в таких железных рудах довольно часто содержится фосфор в виде апатита, фосфорита и других минералов [0]. Единственным способом повышения технологических показателей обогащения такого типа руд является их предварительная термообработка, которая позволяет перевести эти минералы в сильномагнитную форму (магнетит, маггемит). Но это негативно сказывается на себестоимости получаемых железных концентратов.

Одним из видов окисленной железной руды, является руда месторождения «Gara Djebilet», исследования на обогатимость которой произведены совместно с ОАО «ВНИИМТ» и ОАО «Уралмеханобр».

Месторождение «Gara Djebilet» расположено на западе алжирской Сахары в 130 км от города Тиндуф. Месторождение находится в 380 км к востоку от Атлантического океана и почти на 1600 км от побережья Средиземного моря. В таблицах 1 и 2 представлены химический и минералогический составы исследуемой пробы исходной руды.

Результаты анализа показали, что массовая доля железа в руде составляет 52,1 %, большая часть которого является трёхвалентным. Наиболее распространенным минералом в пробе является гематит, менее распространены маггемит, шамозит, магнетит, гетит и гидрогетит. Редкими минералами в пробе являются кальцит, доломит, кварц, апатит, силикаты (амфиболы, пироксены, слюды) и алюмофосфаты. Крайне редко в пробе обнаруживается ильменит. Суммарная массовая доля железорудных минералов в пробе составляет 72 %. По относительному размеру зерен структура отдельно взятой частицы в большинстве случаев равномернозернистая. По абсолютному размеру зерен в различных частицах пробы наблюдаются структуры от мелко- до тонкозернистых.

Таблица 1

Химический состав пробы руды месторождения «Gara Djebilet»

| Компонент | Массовая доля, % | Компонент | Массовая доля, % |
|--------------------------------|------------------|-------------------------------|------------------|
| Fe | 52,1 | CaO | 2,49 |
| FeO | 12,1 | MgO | 0,56 |
| Fe ₂ O ₃ | 61,1 | MnO | 0,38 |
| SiO ₂ | 8,74 | C _{общ.} | 0,89 |
| Al ₂ O ₃ | 5,22 | V ₂ O ₅ | 0,12 |
| P | 0,75 | TiO ₂ | 0,34 |
| S _{общ.} | 0,036 | Пмпп. найд. | 6,29 |

Таблица 2

Минералогический состав пробы руды месторождения «Gara Djebilet»

| Минералы | Массовая доля минерала, % |
|--|---------------------------|
| Железорудные минералы | |
| Гематит | 35 |
| Маггемит | 14 |
| Гётит и гидрогетит | 12 |
| Магнетит | 11 |
| Сидерит | 4 |
| Ильменит | <1 |
| Нерудные минералы | |
| Шамозит | 14 |
| Кальцит и доломит | 3 |
| Кварц | 2 |
| Апатит | 2 |
| Силикаты, алюмосиликаты и алюмофосфаты (амфиболы, пироксены и слюды) | 3 |

По заполнению пространства у большинства частиц пробы преобладает ярко выраженная микропористая структура, реже наблюдается плотная структура и сильнопористая структура с размером пор до 0,5 мм. По форме и взаимоотношению зерен структура аллотриоморфнозернистая.

У пробы определены оолитовая, брекчиевая и брекчиевидная и комбинированная текстуры, что достаточно характерно для бурых железняков.

Оолитовая текстура обусловлена концентрически-зональными агрегатами преимущественно гематитового состава, сцементированными окислами железа и нерудными минералами. В ряде случаев внутри оолитов наблюдается перекристаллизация гематита и образование полости с микрокристаллами гетита.

Брекчиевая и брекчиевидная текстуры характерны для частиц пробы сложенных плотными угловатыми или окатанными зернами одного минерала, сцементированных тонкозернистым материалом из другого минерала. При этом в качестве цемента и обломков у различных частиц пробы, выступают различные, как рудные, так и нерудные минералы.

Комбинированная текстура встречается редко, характеризуется наличием оолитов и обломков минералов, сцементированных в одном минеральном агрегате, при этом в ряде случаев в качестве обломков наблюдаются фрагменты более тонкообломочной брекчии.

Анализ результатов минералогических исследований на степень раскрытия зёрен рудных и нерудных минералов показал, что зёрна минералов железа в самом мелком исследуемом классе -0,044+0,000 мм раскрыты только на 88 %. Нерудные минералы в этом же классе раскрыты на 92 %, апатит – на 79 %. Зёрна минералов железа в мелких классах находятся в сростках с апатитом в незначительном количестве.

Технологическая схема получения железного концентрата заключалась в предварительном магнетизирующем обжиге исходной руды с восстановлением окисленных

железных минералов до магнетита и с последующим стадийным обогащением обожжённой руды. В таблице 3 приведены результаты фазового анализа на формы проявления железа в исходной и обожжённой рудах.

Результаты анализа показали, что в процессе обжига произошёл переход большей части окислённых железных минералов в магнетит. До обжига с магнетитом было связано 15,58 % железа, после обжига – 87,3 %. Доля железа, связанная с окисленными железными минералами, в сумме сократилась с 75 до 3 %. Доля железа, связанная с труднорастворимыми силикатами, возросла с 0,68 до 3,03 %.

Таблица 3

Формы проявления железа в исходной и обожжённой рудах

| Формы проявления железа | Распределение железа, % | | | |
|--|-------------------------|----------|-----------------|----------|
| | исходная руда | | обожжённая руда | |
| | абсолют. | относит. | абсолют. | относит. |
| – с магнетитом | 8,24 | 15,58 | 50,1 | 87,3 |
| – с маггемитом | 9,71 | 18,36 | < 0,01 | – |
| – с гематитом | 22,4 | 42,34 | 1,79 | 3,1 |
| – железо металлическое | 0,70 | 1,32 | 1,53 | 2,7 |
| – с вюститом | – | – | < 0,01 | – |
| – с труднорастворимыми силикатами (амфиболы, пироксены) и пирит | 0,36 | 0,68 | 3,03 | 5,2 |
| – с силикатами легкорастворимыми (шамозит, хлорит, актинолит) | 3,56 | 6,72 | < 0,01 | – |
| – с гидроксидами | 6,30 | 11,90 | – | – |
| – с карбонатами (сидерит) | 1,64 | 3,10 | – | – |
| – с фаялитом | – | – | 0,95 | 1,7 |
| Итого | 52,9 | 100,0 | 57,4 | 100,0 |
| Примечание - «-» в таблице означает, что соответствующего вида зерен при анализе обнаружено не было. | | | | |

Результаты технологических исследований обожжённой руды в различной крупности, представленные в таблице 4, показали отсутствие связи качества магнитного продукта с массовой долей расчётного класса. Массовая доля железа в магнитном продукте составила 61,9-61,4 % при закономерном снижении его выхода с увеличением массовой доли расчётного класса, а массовая доля железа в хвостах соответствующих опытов изменялось от 34 до 38 %. Массовая доля фосфора в магнитном продукте составила 0,54-0,60 %.

Таблица 4

Технологические показатели магнитного продукта ММС в различной крупности

| Массовая доля класса, % | | Выход, % | Массовая доля, % | |
|-------------------------|---------|----------|------------------|------|
| -71 мкм | -44 мкм | | Fe | P |
| Один приём обогащения | | | | |
| 73 | 45 | 84,6 | 61,9 | 0,60 |
| 95 | 66 | 81,7 | 61,7 | 0,54 |
| 100 | 98 | 81,6 | 61,4 | 0,60 |
| Три приёма обогащения | | | | |
| 95 | 66 | 80,1 | 63,2 | 0,56 |

Обогащение обожжённой руды в три приёма при крупности 95 % кл. -71 мкм позволило повысить массовую долю железа до 63,2 %. Массовая доля фосфора в магнитном продукте с увеличением числа приёмов обогащения практически не изменилась составила 0,56 %.

В таблице 5 представлены результаты минералогического анализа на степень раскрытия зёрен рудных и нерудных минералов в обожжённой руде.

Результаты анализа показывают, что с уменьшением крупности обожжённой руды доля свободных зёрен минералов железа и немагнитных минералов в мелких классах (-44+32; -32+29 и -29+0 мкм) снижается при одновременном увеличении доли зёрен их совместных сростков

Таблица 5

Степень раскрытия зёрен минералов в обожжённой руде в различной крупности

| Класс крупности, мкм | Минералы железа (М.ж.) | | | | Апатит (Ап) | | | | Нерудные минералы (Н.м.) | | | |
|-------------------------------------|------------------------|-----------|------|------|-------------|-----------|------|------|--------------------------|-----------|----|------|
| | С.з. | Сростки с | | | С.з. | Сростки с | | | С.з. | Сростки с | | |
| | | Ап | Н.м. | М.к. | | М.ж. | Н.м. | М.к. | | М.ж. | Ап | М.к. |
| 73 % кл. -71 мкм, 45 % кл. -44 мкм | | | | | | | | | | | | |
| -100+71 | 31 | 4 | 62 | 3 | 12 | 75 | – | 13 | 22 | 75 | – | 3 |
| -71+44 | 46 | 4 | 48 | 2 | 35 | 55 | – | 10 | 37 | 61 | – | 2 |
| -44+32 | 67 | 3 | 29 | 1 | 56 | 36 | 2 | 6 | 48 | 52 | <1 | <1 |
| -32+29 | 78 | 1 | 21 | – | 76 | 24 | – | – | 60 | 40 | – | – |
| -29+0 | 91 | – | 9 | – | 100 | – | – | – | 88 | 12 | – | – |
| 95 % кл. -71 мкм, 66 % кл. -44 мкм | | | | | | | | | | | | |
| -100+71 | 28 | 1 | 70 | 1 | 12 | 72 | – | 16 | 24 | 74 | – | 2 |
| -71+44 | 44 | 8 | 48 | <1 | 42 | 51 | – | 7 | 36 | 63 | – | 1 |
| -44+32 | 57 | 3 | 40 | <1 | 53 | 39 | 3 | 5 | 47 | 53 | <1 | <1 |
| -32+29 | 72 | 1 | 27 | – | 80 | 20 | – | – | 64 | 36 | – | – |
| -29+0 | 90 | – | 10 | – | 100 | – | – | – | 90 | 10 | – | – |
| 100 % кл. -71 мкм, 98 % кл. -44 мкм | | | | | | | | | | | | |
| -44+32 | 47 | 2 | 50 | 1 | 42 | 43 | 8 | 7 | 49 | 48 | 1 | 2 |
| -32+29 | 61 | 3 | 36 | – | 65 | 31 | 4 | – | 60 | 40 | <1 | – |
| -29+0 | 76 | – | 24 | – | 100 | – | – | – | 87 | 13 | – | – |

Примечания

1 С.з. – свободные зёрна минералов;

2 М.ж., Ап и Н.м. – минералы железа, апатит и нерудные минералы соответственно; М.к. – многокомпонентные сростки;

3 Знак «–» в таблице означает, что соответствующего вида зерен при анализе обнаружено не было.

Представленные результаты можно объяснить наличием тонких сростков зёрен магнитных и немагнитных минералов, которые в процессе разрушения более крупных классов не раскрываются и переходят в более мелкие классы, снижая содержания свободных зёрен рудных и нерудных минералов.

Наличие тонких вкраплений породных минералов в полученном магнетите приводит к тому, что сростки имеют магнитную восприимчивость, достаточную для их извлечения в магнитный продукт в слабом магнитном поле. Также в процессе магнетизирующего обжига не исключена вероятность замещения в кристаллической решётке магнетита ионов железа на ионы других элементов (Al, Ti и т.д.), что также влияет на ухудшение его магнитных свойств. Всё это затрудняет выделение магнитной сепарацией из обожжённой руды как качественного железного концентрата, так и бедных по железу хвостов [1].

Выводы

- Главными рудными минералами окисленной железной руды месторождения «Gara Djebilet» являются гематит, маггемит, гётит, гидрогетит, магнетит и сидерит. Массовая доля железа в руде составляет 52,1 %.

- Результаты фазового анализа показали, что магнетизирующий обжиг исходной руды позволил перевести значительную часть слабомагнитных окислённых минералов железа в

форму магнетита. В обожжённой руде с магнетитом связано 87,3 % всего железа по сравнению с 15,58 % в исходной руде.

- Магнитное обогащение обожжённой руды в один приём при различной крупности позволило получить магнитный продукт с массовой долей железа 61,4-61,9 %. Обогащение обожжённой руды в три приёма магнитной сепарации позволило увеличить массовую долю железа в магнитном продукте до 63,2 %.

- Низкая массовая доля железа в магнитном продукте и высокая массовая доля железа в хвостах магнитной сепарации обожжённой руды связана с наличием твёрдых растворов магнетита и породных минералов, образующихся в результате магнетизирующего обжига.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Справочник по обогащению руд. Обоганительные фабрики / Под ред. О. С. Богданова, Ю. Ф. Ненароковой. 2-е изд. М.: Недра, 1984. – 358 с.
- 2 Шинкоренко, С. Ф. Справочник по обогащению руд чёрных металлов. 2-е изд. / С. Ф. Шинкоренко, Е. П. Белецкий – М.: Недра, 1980. – 527 с.

УДК 622.778

ДЕФОСФОРАЦИЯ ЖЕЛЕЗНОЙ РУДЫ МЕСТОРОЖДЕНИЯ GARA DJEBILET (АЛЖИР)

Л.А. Зайнуллин¹, В.Г. Карелин¹, А.Ю. Епишин¹, Д.А. Артов¹, Т. Belghait²

¹ – Открытое акционерное общество «Научно-исследовательский институт
металлургической теплотехники» (ВНИИМТ)

(г. Екатеринбург, Россия);

² – Feraal Spa, Алжир

Abstract. The laboratory studies of dephosphorization of two iron ore samples from Gara Djebilet (Algeria) deposit through the integrated pyro-hydrometallurgical process have been undertaken. The final concentrate containing 0.17 % to 0.19 % and 0.21 % to 0.22 % of phosphorus for the first and second sample, respectively, has been produced.

Железная руда месторождения Gara Djebilet (Алжир) имеет повышенное содержание фосфора, не позволяющее использовать ее в традиционных металлургических технологиях. Железо в этой руде связано как с магнетитом, так и с гематитом и гидрогематитом. Поэтому на первой стадии обработки руды необходимо провести магнетизирующий обжиг с восстановлением гематита до магнетита. А затем с целью максимального извлечения железа провести магнитную сепарацию обожженной руды. В алжирской руде фосфор связан с тремя минеральными формами, % (относительный): с апатитом – 54,67/49,37 (здесь и далее в числителе для пробы 1, а в знаменателе для пробы 2); с минералами железа – 29,33/27,88; с вивианитом и алюмофосфатами – 16,00/24,05. Фосфор, связанный с апатитом, в значительной мере удаляется в немагнитную фракцию при магнитной сепарации обожженной руды. Фосфор, связанный с железными минералами, вивианитом и алюмофосфатами, может быть удален сернокислотной обработкой.

По указанной выше комплексной пиро-гидрометаллургической технологии в ОАО «ВНИИМТ» проведены лабораторные исследования по дефосфорации двух проб алжирской железной руды. Магнетизирующий обжиг руды и сернокислотная обработка концентрата проводились в ОАО «ВНИИМТ», а магнитная сепарация обожженной руды – в ОАО «Уралмеханобр».

В исходных пробах содержится, %: железо – 52,1/55,9; фосфор – 0,75/0,79; гидратная влага – 6,29/4,66. В результате обжигмагнитного обогащения был получен концентрат с содержанием, %: железо – 64,3/65,7; фосфор – 0,50/0,52.

Концентраты указанного качества подвергались дефосфорации методом обработки слабой серной кислотой с концентрацией 20 %. Дефосфорацию концентратов проводили в емкости с мешалкой. После окончания процесса дефосфорации пульпа фильтровалась и промывалась дистиллированной водой до исчезновения следов серной кислоты, фиксируемого лакмусовой ленточкой в фильтрате.

Эффективность процесса дефосфорации зависит от нескольких параметров. При дефосфорации необоженной и не обогащенной исходной руды в крупности 2-0 мм остаточное содержание фосфора в обработанном концентрате составило 0,54/0,55 % при степени дефосфорации от руды – 28,0/30,4 %. В этих условиях в раствор при сернокислотной обработке переходит только фосфор, связанный с апатитом.

Весьма существенным фактором является крупность концентрата, направляемого на сернокислотную обработку. При крупности концентрата 2-0 мм степень дефосфорации составила 40,0/54,4 %. А наилучшая степень дефосфорации от руды была получена при крупности 95 % класса менее 0,071 мм, обеспечивающей наиболее полное вскрытие полезных компонентов руды. Поэтому во всех последующих опытах использовали концентраты, полученные после измельчения перед магнитной сепарацией обожженной руды до крупности 95 % класса менее 0,071 мм.

Одним из решающих факторов дефосфорации является температура магнетизирующего обжига. С увеличением температуры выше 700 °С остаточное содержание фосфора в обработанном концентрате уменьшается. Так для пробы 1 остаточное содержание фосфора в обработанном концентрате составило, %: 0,24; 0,19; 0,16 при температурах обжига 760, 850 и 910 °С соответственно. При этом степень дефосфорации от руды составила 68,0; 74,7 и 78,7 % соответственно. При дальнейшем увеличении температуры до 950 °С уменьшение остаточного содержания фосфора (0,17 %) в обработанном концентрате не происходит. Для пробы 2 в аналогичных условиях содержание фосфора в обработанном концентрате составило, %: 0,24; 0,19 и 0,20 при степени дефосфорации от руды, %: 69,6; 75,9 и 74,7 соответственно. Такую зависимость степени дефосфорации от температуры обжига можно объяснить следующим образом. Фосфор, связанный с апатитом и оставшийся в сростках с железорудными минералами, переходит в раствор при сернокислотной обработке. Более трудно происходит дефосфорация железосодержащих и не железорудных минералов (вивианита и гидратированных железистых алюмосиликатов, содержащих фосфор). Из необожженной алжирской руды при сернокислотной обработке в раствор переходит только фосфор, связанный с апатитом. При обжиге руды гидратная влага по литературным данным удаляется из вивианита при температуре 180 °С, а из железосодержащих минералов при температуре 350-400 °С. Разложение гидратированных железистых алюмосиликатов, содержащих фосфор, происходит при температуре выше 700 °С. При дегидратации этих минералов происходит разрушение их кристаллических решеток, что облегчает доступ серной кислоты к фосфору в этих минералах при последующей сернокислотной обработке. При этом энергия связи гидратной влаги не постоянна, что требует повышения температуры обжига для выделения гидратной влаги ряда ее форм. Оптимальная температура обжига алжирской руды составляет $900 \pm (10-20)$ °С, при которой достигается наибольшая степень дефосфорации.

В области температуры пульпы при сернокислотной обработке 25-65 °С в обработанном концентрате пробы 1 получается одинаковое (0,15-0,16 %) содержание фосфора при степени дефосфорации от руды 78,7-80,0 % при прочих одинаковых параметрах.

При проведении сернокислотной обработки концентрата, полученного при магнитной сепарации, в оптимальных условиях получены конечные концентраты с содержанием фосфора 0,18/0,21 %. При этом степень дефосфорации от руды составила 74,7-77,3 % для первой пробы и 70,7-72,0 % для второй пробы. Содержание железа в конечном концентрате составило 65,2/66,9 %. Увеличению содержания железа в конечном концентрате способствует частичный переход в раствор кремнезема. Так, например, для первой пробы руды содержание кремнезема составило, %: в концентрате, полученном при магнитной сепарации 4,72, и 3,71-3,87 в конечном концентрате после дефосфорации.

На первой пробе руды был проведен опыт по сернокислотной обработке концентрата, полученного при магнитной сепарации обожженной руды, в лабораторном вращающемся барабане. В этом опыте получен конечный концентрат после дефосфорации с содержанием фосфора 0,19 % при степени дефосфорации от руды 74,7 %.

Выводы

- Крупность концентрата для его сернокислотной обработки должна быть 95 % класса 0,071 мм.
- Для наиболее эффективной дефосфорации температура предварительного обжига должна быть $900 \pm (10-20)$ °С.
- При сернокислотной обработке можно из алжирской руды получить конечный концентрат с содержанием фосфора 0,17-0,19/0,21-0,22 % и с содержанием железа 65,2/66,9 %.

УДК 622.778

ДЕФОСФОРАЦИЯ ЛИСАКОВСКОГО ЖЕЛЕЗОРУДНОГО КОНЦЕНТРАТА

Л.А. Зайнуллин, В.Г. Карелин, А.Ю. Епишин, Д.А. Артов

*Открытое акционерное общество «Научно-исследовательский институт
металлургической теплотехники» (ВНИИМТ)
(г. Екатеринбург, Россия)*

Abstract. The dephosphorization of the concentrate from Lisakovsk deposit using a diluted sulfuric acid solution only takes place after the dissolution of the phosphorus-containing component accompanied by release of high-temperature hydrate moisture. When testing the dephosphorization of the concentrate from Lisakovsk deposit on a commercial scale it was established that the concentrate roasting process is stable and the process of concentrate dephosphorization using a sulfuric acid solution depends largely on the reliability of work and design of the dephosphorization device. The proposition is made to carry out dephosphorization in a rotary dephosphorization device.

Лисаковское железорудное месторождение (Республика Казахстан) разрабатывается с 1970 года. С использованием лисаковской железной руды функционирует горно-обогатительный комбинат (Лисаковский филиал ТОО «Оркен»), на котором по гравитационно-магнитной технологии получают железорудный концентрат с содержанием железа 49 % и 0,8-0,9 % фосфора. Повышенное содержание фосфора сдерживает использование такого концентрата в металлургическом производстве. Поэтому важнейшей задачей является поиск технологии и конструкции аппарата, позволяющим удалить фосфор из лисаковского концентрата на стадии подготовки руды к доменному переделу.

Проведенный нами патентный поиск по обесфосфориванию железорудных материалов показал, что в мире уделяется этой проблеме значительное внимание. Известны: 7 патентов в Китае, 4 патента в Австралии и 3 международных заявки. Однако, информации о стабильной реализации таких патентов в промышленном масштабе отсутствует.

В основе подавляющего большинства патентных решений лежит пиро-гидрометаллургическая технология. На первой стадии проводится обжиг железорудного материала, а на второй стадии – дефосфорация минеральной кислотой.

В наших проведенных лабораторных исследованиях показано, что из необоженного или обожженного при температуре 400-700 °С концентрата, раствором серной кислоты не удастся удалить фосфор из концентрата. Процесс дефосфорации начинает происходить после обжига при температуре выше 800 °С. Наилучшие результаты получаются при дефосфорации концентрата обожженного при температуре 925-950 °С. После обжига при температуре более 800 °С и сернокислотной обработки наблюдается уменьшение остаточного содержания фосфора в обесфосфоренном концентрате, которое составляет 0,126 % после обжига при температуре 950 °С. После обжига при температуре 1100 °С содержание остаточного фосфора в обесфосфоренном концентрате увеличивается до 0,24 %, вследствие значительного уплотнения частиц концентрата, что затрудняет проникновение раствора серной кислоты вглубь частиц и ухудшает степень обесфосфоривания.

Лисаковский гравитационно-магнитный концентрат имеет ПМПП (потери массы при прокаливании) в количестве около 12 %, которые выделяются неравномерно при различных температурах. При температуре менее 400 °С ПМПП составляет около 9-10 % и объясняются выделением гидратной влаги из гидрогетита, т.е. связанной с оксидом железа. В области температур 400-750 °С происходит уменьшение массы на 0,3-0,5 %, что связано с выгоранием природного углерода, содержащегося в оолитах исходной лисаковской руды. При температурах 800-1000 °С наблюдается уменьшение массы примерно на 2 %. В области таких повышенных температур выделяется газ, который в специальных опытах был атрибутирован как водяные пары. Таким образом, способность фосфора лисаковского концентрата к дефосфорации после обжига при температурах 800-1000 °С связана с кристаллохимическим превращением фосфорсодержащего компонента, содержащего высокотемпературную

гидратную влагу. Только после разложения такого фосфорсодержащего компонента с выделением высокотемпературной гидратной влаги может происходить обесфосфоривание концентрата при обработке раствором серной кислоты. Таким образом, качество подготовки концентрата при обжиге к процессу обесфосфоривания определяется степенью удаления высокотемпературной гидратной влаги. А показателем качества обжига является содержание остаточных ПМПП в обожженном концентрате. Чем меньше остаточное содержание ПМПП в обожженном концентрате, тем полнее может пройти последующий процесс дефосфорации и тем меньше будет получено остаточное содержание фосфора в обесфосфоренном концентрате.

На Лисаковском филиале ТОО «Оркен» (г.Лисаковск, Республика Казахстан) построен опытно-промышленный участок для обесфосфоривания гравитационно-магнитного концентрата. Обжиг на этом участке проводился во вращающейся печи диаметром 4,5 м и длиной 110 м с проектной производительностью 80 т/ч по обожженному концентрату. Во вращающейся печи находится четыре технологических зоны: сушки, удаления низкотемпературной гидратной влаги, подогрева и обжига с удалением высокотемпературной гидратной влаги. Отопление вращающейся печи производится природным газом, сжигаемым в объеме печи с помощью специализированной горелки. Движение обжигаемого концентрата и продуктов сжигания природного газа во вращающейся печи – противоточное. В ходе проведения пуско-наладочных работ на вращающейся печи были получены следующие результаты: - остаточное содержание ПМПП в обожженном концентрате, %: 0,19; 0,15 и 0,22 при производительности 75, 85 и 95 т/ч по сырому концентрату соответственно (при проектных показателях: остаточное содержание ПМПП в обожженном концентрате 0,30-0,35 % и производительность 118 т/ч по сырому концентрату). В наших лабораторных исследованиях было установлено, что оптимальная температура обжига составляет 925-950 °С, которая была подтверждена на промышленной вращающейся печи.

Охлаждение обожженного концентрата производилось в барабанном охладителе диаметром 3,6 м и длиной 60 м. Охлаждение концентрата производилось водой, поливаемой снаружи на корпус охладителя, и подачей воды внутрь охладителя с её испарением. Кроме того, внутрь барабанного охладителя через разгрузочный торец подавался воздух, который подогревался за счет тепла обожженного концентрата до температуры около 400 °С, отводился через загрузочный торец барабанного охладителя и далее поступал во вращающуюся печь на сжигание природного газа. За счёт подогрева воздуха, проходящего через барабанный охладитель, уменьшался удельный расход природного газа, сжигаемого в объеме вращающейся печи. За счет регулирования расхода воды, подаваемой внутрь барабанного охладителя на испарительное охлаждение, температура охлажденного концентрата на выгрузке из барабанного охладителя поддерживалась не более 80 °С. При этом содержание влаги в охлажденном концентрате составляло менее 1,0 %.

Если при обжиге концентрата во вращающейся печи не возникали особые технологические затруднения, то при дефосфорации обожженного концентрата возникли особые проблемы, связанные в основном с конструкцией аппарата – дефосфоратора. Технология обесфосфоривания и конструкция аппарата-дефосфоратора (бак с мешалкой) проводилась Лисаковским филиалом ТОО «Оркен» (Arcelor Mittal) без участия ОАО «ВНИИМТ». В ходе пуско-наладочных работ было установлено, что процесс обесфосфоривания обожженного концентрата слабым раствором серной кислоты проходил вполне успешно. Но при этом возникли проблемы, связанные непосредственно с конструкцией дефосфоратора. При большом диаметре дефосфоратора (3,7 м) на частицах обожженного концентрата крупностью 3-0 мм и высокой плотностью (около 4 г/см³) происходило залегание частиц концентрата, что приводило к нарушению технологического режима. При увеличении числа оборотов мешалки происходило катастрофическое истирание лопастей мешалки. Исполнителями была произведена попытка в качестве дефосфоратора использовать бак с пневмоперемешиванием, которая не привела к положительному решению.

ОАО «ВНИИМТ» проверил в лабораторных условиях и предложил конструкцию

вращающегося дефосфоратора, в которой вместо внутренних перемешивающих устройств (мешалка, пневмоперемешиватели и др.) перемешивание концентрата и раствора серной кислоты производится за счет внешнего вращения дефосфоратора. При оптимальной скорости вращения осуществляется интенсивное перемешивание концентрата и раствора и отсутствует залегание концентрата. Испытания вращающегося дефосфоратора в лабораторном масштабе показали, что процесс дефосфорации лисаковского концентрата протекает успешно с получением остаточного содержания фосфора в обесфосфоренном концентрате 0,11-0,22 %.

В технологическом плане показатели процесса дефосфорации зависят от ряда факторов (концентрации и удельного расхода серной кислоты, отношения твердого к жидкому, длительности обесфосфоривания, температуры пульпы, крупности частиц, а также условий предварительного обжига). Наши лабораторные исследования показали, что при уменьшении температуры менее 25 °С, обесфосфоривание значительно уменьшается. Так, например, остаточное содержание фосфора в обесфосфоренном концентрате составляет 0,15; 0,18; 0,24 и 0,40 % при температурах обесфосфоривания 35, 25, 17 и 8 °С (соответственно) при прочих одинаковых условиях. Поэтому, в районах с холодным климатом, необходимо организовывать подогрев раствора серной кислоты.

Выводы

- В лисаковском гравитационно-магнитном концентрате фосфор связан с компонентом, содержащим высокотемпературную гидратную влагу. Поэтому обесфосфоривание концентрата раствором серной кислоты может происходить только после разложения такого компонента с выделением высокотемпературной гидратной влаги.
- Оптимальная температура обжига концентрата 925-950 °С.
- Пуско-наладочные работы на участке промышленного масштаба в ТОО «Оркен» показали, что обжиг концентрата во вращающейся печи протекает устойчиво, но существуют проблемы, связанные с надежностью работы аппарата-дефосфоратора.

УДК 622.778

КОМПЛЕКСНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ДВУХ ПРОБ ЖЕЛЕЗНОЙ РУДЫ МЕСТОРОЖДЕНИЯ GARA DJEBILET (АЛЖИР) И ПРОДУКТА ИХ ПЕРЕРАБОТКИ.

А.В. Верхорубова¹, И.А. Власов¹, Л.А. Зайнуллин², В.Г. Карелин², Т. Belghait³

¹ – Открытое акционерное общество «Научно-исследовательский и проектный институт обогащения и механической обработки полезных ископаемых «Уралмеханобр» (ОАО «Уралмеханобр» (г. Екатеринбург, Россия);

² – Открытое акционерное общество «Научно-исследовательский институт металлургической теплотехники» (ВНИИМТ) (г. Екатеринбург, Россия);

³ – Feraal Spa (Алжир)

Abstract. The material composition of two samples of iron ore from Gara Djebilet (Algeria) deposit has been studied. The chemical, phase and mineral composition of the samples has been identified. The degree of iron and phosphorus minerals exposure has been established.

Keywords: iron ore, Gara Djebilet deposit, Algeria, analyses, chemical, mineral, phase composition.

Железорудное месторождение Gara Djebilet расположено в Алжирской Сахаре. Исследования проведены на двух пробах исходной крупности 2-0 мм. В исходных пробах содержание железа – 52,1 и 55,9 %, а содержание фосфора – 0,75 и 0,79 % соответственно.

Вещественный состав проб руды проводился на оптическом и электронном сканирующем микроскопах с использованием данных, полученных на рентгеновском дифрактометре.

Обе пробы представлены песчаным материалом со значительным количеством тонкого пылевого материала. Установлены три типа текстуры фрагмента проб. Преобладает оолитовая структура, обусловленная концентрически-зональными агрегатами, преимущественно гематитового состава. В ряде случаев внутри оолитов наблюдается перекристаллизация гематита. Брекчиевая и брекчиевидная текстуры характерны для частиц сложенных плотными угловатыми или окатанными зернами одного минерала, сцементированных тонкозернистым материалом из другого минерала. Редко встречается комбинированная оолит-брекчиевидная текстура.

Среди железорудных минералов находятся, %: гематит – 35/37 (здесь и далее в числителе проба 1, в знаменателе проба 2), магнетит – 11/23, маггемит – 14/16, гетит и гидрогетит – 12/12. Среди нерудных минералов, %: шамозит – 14/12, сидерит – 4/3, апатит – 2/1, силикаты, алюмосиликаты и алюмофосфаты – 3/3 и др. В пробах среди железорудных минералов обнаружены несколько типов выделений оксидов железа: оолитовый, обломочный, жильный и натечный. Среди нерудных минералов наиболее распространен шамозит. Главным фосфорсодержащим минералом в пробах является апатит. Зерна апатита слабо пористые со следами разрушения, а кристаллическая огранка зерен отсутствует. Четких закономерностей ассоциаций зерен апатита с другими минеральными видами не выявлено. Вивианит и алюмофосфат непрерывно распределен по фрагментам пробы.

Определена степень раскрытия зерен минералов. В самом мелком классе крупности (-0,044+0,000 мм) массовая доля свободных зерен минералов железа составляет 88/92 %. В классе крупностью (-0,071+0,044 мм) доля свободных зерен минералов железа составляет 64/66 %. Доля свободных зерен апатита составляет 79/86 % и 57/61 % в классах крупности (-0,044+0,000 мм) и (-0,071+0,044 мм) соответственно. А в классе крупности (-0,071+0,044 мм) доля сростков апатита с минералами составляет 43/40 %. В состав зерен минералов железа, визуальнo не содержащих зерен фосфорсодержащих минералов, входит фосфор. Например, на участке зерна, содержащем 63,6 % железа, массовая доля фосфора составила 0,5 % для пробы 1, а для пробы 2 на участках зерна, содержащих 50,3 и 54,8 % железа, массовая доля фосфора составила 3,8 и 0,6 % соответственно. Анализ минералов железа методом

электронной микроскопии показал, что распределение химических элементов в зернах минералов железа равномерное, а строение зерен однородное, что позволяет утверждать, что фосфор находится в зернах железных минералов в виде изоморфной примеси или на близком к ней уровне. Доля сростков апатита с нерудными минералами во всех классах крупности составляет менее 1,0 %.

Определены формы проявления фосфора в исходных пробах руды. Массовая доля фосфора, связанного с различными минералами, составляет, % (относительный): с апатитом – 54,67/49,37; с вивианитом и алюмофосфатом – 16,00/24,05; с минералами железа – 29,33/22,78.

Проведено исследование конечного концентрата, полученного после магнетизирующего обжига руды, тонкого измельчения, мокрой магнитной сепарации и сернокислотной обработки. Содержание железа в конечном концентрате – 65,2/66,9 %, а содержание фосфора – 0,18/0,21 %. В минеральном составе конечного концентрата находятся, %: магнетит – 89,0; многокомпонентные силикаты и алюмосиликаты переменного состава – 11,0; другие железорудные минералы (гетит, гидрогетит, гематит) – менее 1,0; апатит – менее 1,0. По данным рентгенограммы конечного концентрата можно заключить, что структура магнетита близка к стехиометрической. Расшифровка аншлифа конечного концентрата показала, что в нем имеются частицы железоалюминиевого силиката, в котором содержится 0,3 % фосфора. Этот факт указывает на то, что в конечном концентрате после сернокислотной обработки часть остаточного фосфора находится в железоалюминиевом силикате.

Выводы

- В исходных пробах руды содержится, %: железо – 52,1/55,9; фосфор – 0,75/0,79.
- Железорудные минералы представлены, %: магнетит – 11/23; гематит – 35/27; маггемит – 14/16; гетит и гидрогетит – 12/12.
- Распределение фосфора по минералам, %: апатит – 54,67/49,37; вивианит и алюмофосфат – 16,00/24,05; железорудные – 29,33/22,78.
- Для наиболее полного раскрытия зерен в пробах необходимо измельчение до крупности 95 % класса менее 0,071 мм.
- В конечном концентрате, полученном после магнетизирующего обжига руды, тонкого измельчения, мокрой магнитной сепарации и сернокислотной обработки содержится, %: железо – 65,2/66,9; фосфор – 0,18/0,21.
- В конечном концентрате после сернокислотной обработки часть остаточного фосфора находится в частицах железоалюминиевого силиката, в которых содержание фосфора доходит до 0,3 %.