

УДК 622.341; 669.162

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ВЫСОКОМАГНЕЗИАЛЬНЫХ СИДЕРИТОВЫХ РУД БАКАЛЬСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

© 2014 С.П. Ключковский, А.Н. Смирнов, И.А. Савченко, Р.Н. Абдрахманов,
В.И. Сысоев

Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова

Поступила в редакцию 19.11.2014

В статье рассматриваются результаты работы по определению и проверке на лабораторном уровне физико-химических основ комплексной переработки высокомагнезиальных сидеритовых руд Бакальского месторождения. Создание технологии позволит существенно расширить сырьевую базу металлургических предприятий Урала, как в отношении железорудного сырья, так и сырья для получения различного вида огнеупоров и других соединений магния.

Ключевые слова: *магнезиоферрит, сидероплезит, магнезиовюстит, выщелачивание, угольная кислота, концентрат, сидерит, оксид магния*

В настоящее время черная металлургия, особенно уральская, испытывает острый дефицит передельного железорудного сырья. В то же время в недрах Урала имеются огромные запасы титаномагнетитовых, железохромоникелевых, железо-глиноземистых, сидеритовых руд, лейкоксеновых рутило-кварцевых песков. В этих рудах, кроме железа, находятся ванадий, титан, хром, никель, кобальт, медь, магний, редкоземельные элементы, глинозем, поэтому создание экологически безопасных и ресурсосберегающих схем переработки руд этих месторождений является насущной проблемой Уральского региона. Экономика этих схем будет определяться глубиной и широтой извлечения железа и сопутствующих элементов, а также использованием отходов обогащения и производства.

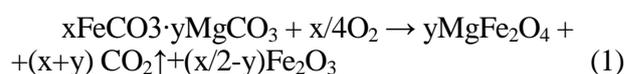
Сидеритовые руды Бакальского месторождения (Челябинская обл., запасы свыше 1 млрд тонн), крайне ограниченно используются в доменном процессе из-за относительно низкого содержания железа ($Fe_{общ}$ в среднем 27-30%) и высокого содержания в них оксида магния (MgO от 12% и выше). В тоже время они содержат мало фосфора (менее 0,05%), а содержание серы

0,1-0,3%. Анализ данных о составе перерабатываемых сидеритов Бакала показывает, что с каждым годом содержание в них железа уменьшается, а оксида магния возрастает.

Цель работы: определение и проверка на лабораторном уровне физико-химических основ комплексной переработки высокомагнезиальных сидеритовых руд бакальского месторождения.

Характеристика руд Бакальского месторождения, существующие и предлагаемые способы их переработки. Как следует из проведенного патентного и информационного поиска [1] основным рудообразующим минералом Бакальских карбонатных железных руд является сидероплезит и пистомезит, которые представляют собой изоморфную смесь карбонатов железа, магния и незначительные количества марганца. На них приходится в среднем 75-80%. Нерудные материалы: доломит, кварцит, алюмосиликаты, сланцы составляют 20-25%. Ныне применяемая технология переработки Бакальских сидеритов сводится к обжигу сырой руды фракцией 10-60 мм в шахтных печах при 1000-1100⁰С в окислительной атмосфере (рис. 1). Обожженный концентрат (КОС) подвергается сухой магнитной сепарации (СМС), что позволяет удалять, в основном, только нерудные материалы. Содержание железа при этом повышается до 50%, а оксида магния до 18-20%.

В процессе обжига исходные карбонаты разлагаются с выделением диоксида углерода и образуется преимущественно химически устойчивая магнезиевая шпинель магнезиоферрит (1):



Ключковский Станислав Петрович, кандидат химических наук. E-mail: klochkovskiy37@mail.ru

Смирнов Андрей Николаевич, доктор физико-математических наук, заведующий кафедрой физической химии и химической технологии. E-mail: stan@magtu.ru

Савченко Илья Андреевич, аспирант. E-mail: savchenkoilya@mail.ru

Абдрахманов Роберт Назымович, кандидат технических наук, инженер-исследователь. E-mail: robertabdrakhmanov@ya.ru

Сысоев Виктор Иванович, студент

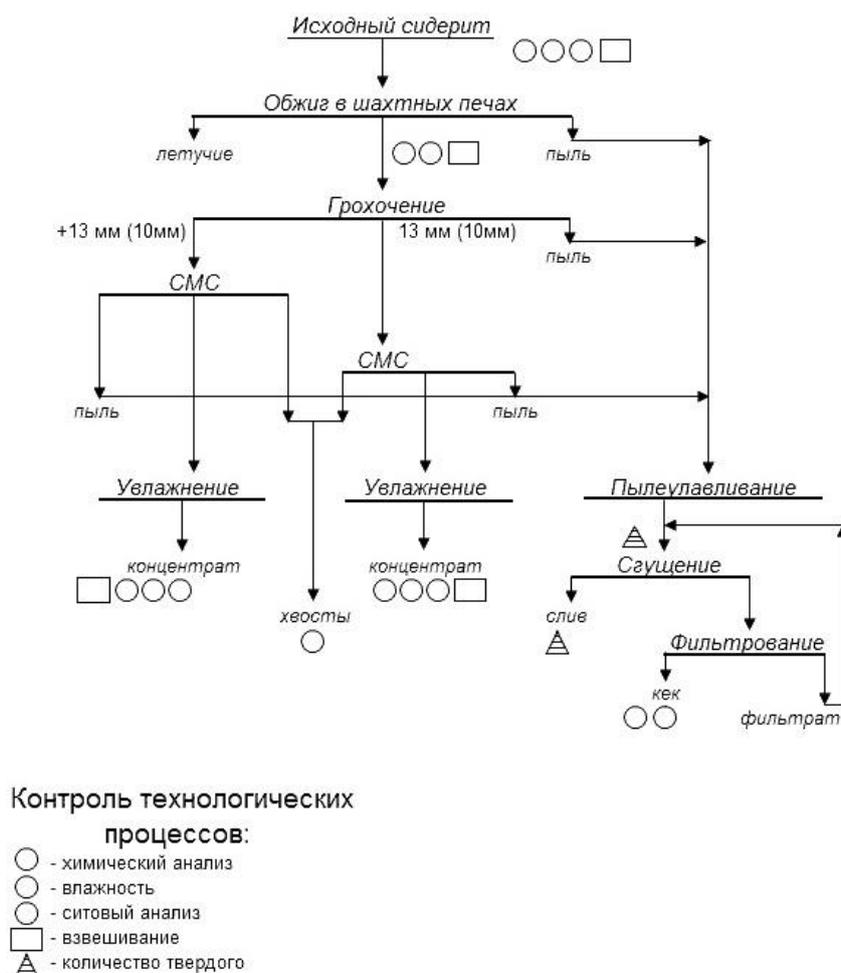


Рис. 1. Существующая технологическая схема переработки Бакальских сидеритов

Анализ ранее выполненных исследований показал, что применение традиционных технологий обогащения, таких как обогащение в тяжелых суспензиях, флотация, магнитная сепарация и др. для удаления оксида магния из руд Бакальского месторождения, малоэффективно. Это связано с тем, что карбонаты железа и магния, как в составе основного железосодержащего минерала, так и их оксиды после обжига, образуют общую кристаллическую решетку [2]. Практически приемлемым направлением в получении продукта с малым содержанием MgO является структурное разрушение кристаллической решетки методами пиро- и гидрометаллургии. Первое направление – это высокотемпературный восстановительный обжиг, приводящий к выделению железа в самостоятельную фазу [3], однако оно в настоящее время не является рентабельным и не предполагает получение второго продукта. Второе направление – химическое обогащение руды или продукта ее термического разложения (выщелачивание) должно основываться на применении способа (реагента), обеспечивающего селективное извлечение одного из компонентов [4]. Предлагаемые способы выщелачивания MgO с использованием сильных минеральных кислот

(H_2SO_4 , HCl , HNO_3) не пригодны как с экономической, так и экологической точки зрения.

Нами была разработана и опробована в лабораторных условиях схема переработки высокомагнезиальных Бакальских сидеритов, включающая выщелачивание MgO с помощью слабой угольной кислоты (рис. 2). В результате был получен КОС содержащий суммарно до 57% железа и марганца и 9% оксида магния, и второй продукт – высокоактивная магнезия с содержанием MgO не менее 98%.

Экспериментальные данные и их обсуждение. Работа проводилась на пробах, состав которых представлен в табл. 1. Предлагаемая нами схема переработки высокомагнезиальных бакальских сидеритов представлена на рис. 2.

Навеска исходной руды фракцией 2-20 мм и массой 100 г обжигалась в трубчатой печи без доступа атмосферного воздуха в температурном интервале $550-650^{\circ}C$ (т.н. «мягкий» обжиг). Температурный режим был выбран на основании данных термогравиметрических исследований (рис. 3), которые установили, что разложение основного минерала (первый пик) начинается около $400^{\circ}C$ и заканчивается при температурах

менее 650⁰С. Второй пик на рисунке соответствует температуре разложения доломита [5].

Окончание обжига определяли по прекращению прохождения газа через гидрозатвор.

Таблица 1. Усредненный химический состав сидеритовых руд Бакальского месторождения

2007 год								
Fe	FeO	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	SiO ₂	MnO	Al ₂ O ₃	п.п.п.
30,1	34,6	4,6	9,4	3,7	9,4	1,3	3,4	33
2012 год								
Fe	FeO	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	SiO ₂	MnO	Al ₂ O ₃	п.п.п.
29,3	37,1	0,7	12,0	5,3	2,5	1,1	1,0	35,8

Примечание: п.п.п. – потери при прокаливании



Рис. 2. Принципиальная схема предлагаемой технологии переработки руд Бакальского месторождения

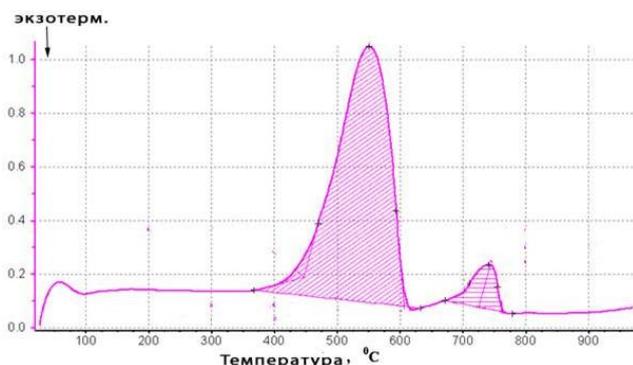
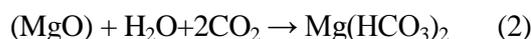
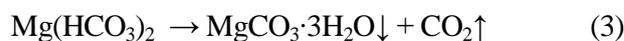


Рис. 3. Термограмма сырой сидеритовой руды Бакальского месторождения

Следует отметить, что H₂CO₃ действует селективно по отношению к оксиду магния, поэтому все остальные компоненты при выщелачивании остаются, в основном, в твёрдой фазе (2).



Процесс извлечения оксида магния угольной кислотой продолжался не менее 5 часов. После отделения твёрдого остатка раствор бикарбоната магния нагревают до 90⁰С, в результате чего в осадок выпадает водный гидрокарбонат магния, который подвергается декарбонизации при температуре свыше 650⁰С с выделением магнезии, содержащей не менее 98% MgO (реакции (3), (4)):



Результаты и выводы. Химический состав КОС, продуктов углекислотного выщелачивания, а также хвостов магнитного обогащения, представлены в табл. 2. Переработка высокомагнезиальных сидеритов по предлагаемой технологии позволяет повысить соотношение Fe_{общ}/MgO более чем в 2 раза (с 2,98 до 6,1), и почти в 2 раза уменьшить содержания оксида магния.

Таблица 2. Химический состав КОСа, хвостов магнитного обогащения и продукта углекислотного выщелачивания

	Fe	FeO	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	SiO ₂	MnO	Al ₂ O ₃	п.п.п.
КОС	51,2	0,4	72,8	17,2	3,6	2,0	1,9	0,9	0,36
Хвосты	14,3	13,8	5,1	14,1	19,4	6,9	0,51	1,5	35,8
Продукт	54,9	0,4	78,2	9,0	3,9	3,3	2,1	0,8	2,1

Примечание: хвосты – немагнитная фракция мягко-обожженной руды, масса которых составляет 20-25% от обожженной руды

Таким образом, применение рассмотренных методов переработки высокомагнезиальных сидеритовых руд Бакальского месторождения позволяет получать как минимум 2 продукта:

- качественный железорудный концентрат, содержащий суммарно до 57% железа и марганца, и около 9% оксида магния;

• высокоактивную магнезию, выход которой составил 70-80 кг на тонну концентрата, содержащей не менее 98% MgO.

Дальнейшие исследования будут направлены на сокращение времени, необходимого для выщелачивания, и повышение степени извлечения оксида магния.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. *Красноборов В.А.* Эффективность и перспективы применения сидеритовой руды в доменной плавке / *В.А. Красноборов, С.Л. Ярошевский, А.А. Денисов* и др. – Донецк, ООО «Новый мир», 1996. 87 с.
2. *Мень, А.Н.* Физико-химические свойства нестехиометрических окислов / *А.Н. Мень, Ю.П. Воробьев, Г.И. Чуфаров*. – Л.: Химия, 1972. 223 с.
3. *Леонтьев, Л.И.* Пирометаллургическая переработка комплексных руд / *Л.И. Леонтьев, Н.А. Ватолин, С.А. Шаврин, Н.С. Шумаков*. – М.: Металлургия, 1997. 432 с.
4. *Колокольцев, В.М.* Применение методов пирометаллургии для переработки сидеритовых руд с высоким содержанием оксида магния / *В.М. Колокольцев, А.С. Бессмертных, В.А. Бигеев* и др. // Горный журнал. Черные металлы. Специальный выпуск. 2012. С. 22-24.
5. *Клочковский, С.П.* Термомагнитный способ обогащения высокомагнезиальных сидеритов / *С.П. Клочковский, А.Н. Смирнов, Н.В. Рева, И.А. Савченко* // Современная металлургия начала нового тысячелетия: сборник научных трудов. 2012. С. 114-120.
6. *Klochkovskii, S.* The Principles of Processing Siderite Ores with a high Magnesium Oxide Content / *S. Klochkovskii, A. Smirnov* // Defect and Diffusion Forum. 2012. Vols. 326-328. P. 111-114.

PHYSICAL AND CHEMICAL BASES OF THE COMPLEX PROCESSING THE BAKALSKIY FIELD HIGH-MAGNESIAN SIDERITIC ORES

© 2014 S.P. Klochkovskiy, A.N. Smirnov, I.A. Savchenko, R.N. Abdrakhmanov,
V.I. Sysoev

Magnitogorsk State Technical University named after G.I. Nosov

In article results of work on definition and check at the laboratory level the physical and chemical bases of complex processing the high-magnesian sideritic ores of Bakalskiy field are considered. Creation the technology will allow to expand significantly a source of raw materials at Urals metallurgical enterprises, as concerning iron ore raw materials, and raw materials for receiving various type of fire-resistant materials and other compounds of magnesium.

Key words: *magnesioferrit, sideroplesite, magnesioiwustite, leaching, coal acid, concentrate, siderite, magnesium oxide*

*Stanislav Klochkovskiy, Candidate of Chemistry. E-mail:
klochkovskiysp37@mail.ru*

*Andrey Smirnov, Doctor of Physics and Mathematics, Head
of the Physical Chemistry and Chemical Technology
Department. E-mail: sman@magtu.ru*

*Iliya Savchenko, Post-graduate Student. E-mail:
savchenkoilya@mail.ru*

*Robert Abdrakhmanov, Candidate of Technical Sciences,
Engineer-Researcher. E-mail: robertabdrakhmanov@ya.ru*
Biktor Sysoev, Student