

УДК 622.78

Г.П. БРЕХАРЯ, д-р фіз.-мат. наук
(Україна, Київ, Інститут металофізики НАНУ),

Н.П. БОНДАРЬ

(Україна, Дніпродзержинськ, Дніпродзержинський державний технічний університет)

ЗБАГАЧЕННЯ ЗАЛІЗНОЇ РУДИ ТА РУДНИХ ВІДХОДІВ ШЛЯХОМ ПЕРЕТВОРЕННЯ ГЕМАТИТУ В МАГНЕТИТ У ВІДНОВЛЮВАЛЬНОМУ СЕРЕДОВИЩІ (МОЛЕКУЛЯРНИЙ ВОДЕНЬ, СИНТЕЗ-ГАЗ)

Введення

Відомо, що при підготовці руди до збагачення її подрібнюють, отримуючи порошок необхідної дисперсності. При цьому основною метою рудопідготовки є максимальне розкриття мінералів для кращого їх відокремлення при збагаченні. Значний вплив на розкриття руд і економіку процесу рудопідготовки має характер й міцність контактів зростання рудних і нерудних мінералів. Розкриття руди на початковому етапі відбувається переважно вздовж межмінеральних зон або контактів зростання з природними дефектами. З підвищенням дисперсності розкриття мінералів відбувається головним чином руйнуванням зерен і зрослихся агрегатів.

Також текстурно-структурні характеристики залізорудної сировини активно впливають на процеси рудопідготовки і визначають ефективність розкриття рудних і нерудних мінералів. Вони включають в себе ознаки морфології та взаєморозташування мінеральних агрегатів, характер їх зростання, а також розмір й форму індивідів. Крім того, на процес розкриття рудних зерен впливає їх внутрішня будова, обумовлена наявністю пор і "механічних включень", присутністю плівок окислення. Утворення плівок на магнетиті призведе до зниження магнітної сприйнятливості, що важливо при оптимізації технологічного процесу [1].

Але ступінь розкриття, як правило, нижче, ніж ступінь подрібнення. Чим тонша кінцева крупність подрібнення руди, тим менше залишається мінеральних зростків і тим більша вірогідність отримання якісних концентратів [2].

Вибір збагачення залізорудних порошків зазвичай визначається мінеральним складом. Так, ефективним методом концентрації гематиту є гравітаційний метод [3], а магнетиту – магнітна сепарація.

На сьогодні більш ефективним методом є магнітне збагачення, але треба враховувати, що в магнітних полях напруженістю 1 Тл і більше немагнітні частинки породних мінералів також ведуть себе як парамагнетики – починають притягуватися до полюсів магнітів сепаратора [4].

Враховуючи, що рудна сировина та металургійні відходи в більшості містять залізо у вигляді гематиту, то актуальним є вдосконалення збагачення гематитовмісних матеріалів за допомогою магнітної сепарації при попередньому відновленні гематиту до магнетиту. Так, в роботі [5] запропонований метод синтезу магнетиту шляхом механічного подрібнення гематиту в воді.

З урахуванням зазначених вище методів та способів отримання магнетиту та заліза, в роботі були дослідженні вплив механоактивації та температури відпалу в різних середовищах на відновлювальні процеси перетворення гематиту в магнетит.

Методика експерименту

Для досліджень використовували Криворізьку гематитову руду, що піддавалась попередньому подрібненню в вібраційному млині протягом 70 год.: 30 год. на повітрі, 10 год. в воді та 30 год. в воді з додаванням порошку карбонільного заліза в пропорціях 1:10, та червоні шлами Миколаївського ГЗКу у вихідному стані (порошок).

Вакуумна термообробка рудного порошку проводилась за допомогою вакуумної печі СШВЕ-12.5/25-43 при температурі 600°C та витримці протягом 1 год., а термообробка в середовищі молекулярного водню – в ІМФ НАНУ на установці ІВГМ-2М під тиском 0,6 МПа при температурах 300 і 400 °С протягом 30 хв. та при 500 °С протягом 5 хв.

Фазовий склад досліджуваних зразків визначався за допомогою рентгенофазового аналізу, що проводився на дифрактометрі ДРОН-3М у фільтрованому мідному випромінюванні.

Для уточнення хімічного складу проведений кількісний елементний аналіз порошків за допомогою енергодисперсійного методу на растровому мікроскопі РЕМ-106і.

Результати й їх обговорення

Результати досліджень гематитової руди показали, що внаслідок механоактивації відбувається зміна дисперсності порошку від 20 до 2 мкм.

Згідно з результатами рентгенофазових досліджень основними складовими гематитової руди є оксиди Fe_2O_3 і SiO_2 , але рентгеноспектральний аналіз свідчить про наявність в невеликій кількості в матеріалі карбонів у механоактивованих порошках (рис. 1, б), який утворюється внаслідок графітизації. Зазвичай графітизація відбувається при нагріванні, але при подрібненні в високоенергетичному млині значення необхідної теплової енергії досягається енергією пружної деформації.

Рентгенофазові дослідження показали, що термообробка подрібненого рудного порошку в вакуумі при температурі $T = 600$ °С протягом 1 год. призведе до часткового відновлення гематиту вуглецем.

Згідно з результатами рентгенофазових досліджень відпал гематитової руди, подрібненої в млині протягом 70 год., в середовищі молекулярного водню при температурі $T = 500$ °С, тиску $p = 0,6$ МПа і витримці при даній температурі $\tau_{\text{випр.}} = 5$ хв. сприяє повному відновленню гематиту до магнетиту. Згідно з результатами РСМА при нагріванні до 300 °С і збільшенні часу витримки до 30 хв. спостерігається лише часткове відновлення гематиту до магнетиту у зв'язку з погіршенням відновлювальної здатності вуглецю та водню.

Спеціальні та комбіновані методи

Згідно з літературними даними хімічна активність водню підвищується з утворенням атомарної форми, що спостерігається при температурі вище 300 °С [6]. Молекулярний водень, проникнувши в метал, зосереджується в дефектах кристалічної ґратки або на межах зерен. Внаслідок цього в цих місцях створюється дуже великий тиск.

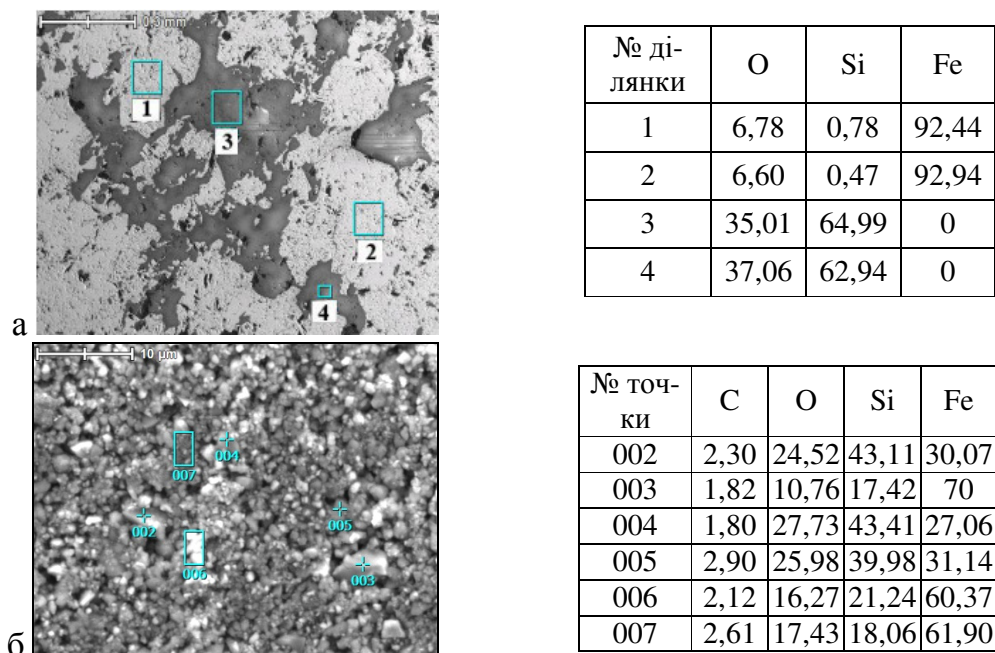
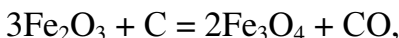


Рис. 1. Електронна мікрофотографія з відміченими ділянками РСМА та приблизний елементний склад відмічених ділянок вихідної гематитової руди (а) і рудного порошку (б), подрібненого в вібраційному млині протягом 70 год

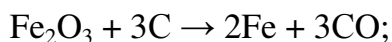
З метою теоретичного обґрунтування процесів відновлення та підтвердження експериментальних даних розглянемо термодинамічну вірогідність протікання відновлювальних реакцій.

Згідно з рівнянням:



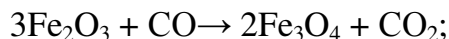
залежність зміни енергії Гіббса при протіканні данної хімічної реакції від температури має вигляд: $\Delta G_T = 118060 - 224,7T$. Таким чином, реакція відновлення гематиту до магнетиту вуглецем можлива при $T > 252$ °С.

Для відновлення гематиту вуглецем до чистого заліза необхідно підвищити температуру нагрівання майже в 2 рази. Для реакції:



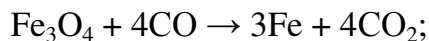
$$\Delta G_T = 118638 - 116,63T.$$

В розглянутих реакціях взаємодії гематиту з вуглецем продуктом є сполука CO, яка також може вступати в хімічну реакцію з гематитом. Згідно з кривою зміни енергії Гіббса реакція відновлення гематиту до магнетиту протікає в усьому інтервалі температур.



$$\Delta G_T = -79994 - 34,325T \ln T + 226,305T \text{ [7]}.$$

Відновлення до чистого заліза процес більш енергоємний:



$$\Delta G_T = -18844 - 9,66T \ln T + 86,695T \text{ [7]}.$$

Залежність зміни енергії Гіббса від температури при протіканні хімічної реакції з молекулярним воднем $3\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2 = 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$ має вигляд:

$$\Delta G_T = -43594 - 34,325T \ln T + 226,305T \text{ [7]}.$$

Відновлення магнетиту до чистого заліза має обмежений характер при температурах $T < 950$ °С, про що свідчить залежність $\Delta G_T(T)$ для відновлювальної реакції $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2 = 3\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O}$:

$$\Delta G_T = 17736 - 9.66T \ln T + 53.23T \text{ [7]}.$$

Метод отримання магнетиту з гематиту внаслідок відпалу в середовищі водню можна використовувати в металургійній промисловості для застосування магнітної сепарації, в якості способу збагачення гематитових руд або відходів металургійного виробництва, за рахунок переведення слабомагнітних мінералів у феромагнітний стан.

Проблема накопичення металургійного виробництва потребує негайного вирішення. По-перше, це дасть змогу отримати велику кількість вторинної сировини, по-друге, покращити екологічну обстановку в країні.

Встановлено, що з метою переробки червоних шламів можливе застосування проміжного етапу обробки - відновлювального відпалу, який призведе до фазових перетворень гематиту в магнетит.

Відновлювальним середовищем можуть бути водень, синтез-газ (суміш водню й оксиду вуглецю), природний газ. При цьому температура відпалу в першому випадку сягає 400-500 °С, в другому – 700-750 °С, в третьому – 650-700 °С. Також можливі перетворення гематиту в магнетит внаслідок вакуумної термообробки при $T = 600-650$ °С. Червоні шлами доцільно піддавати технологічній переробці зокрема завдяки вмісту ДМ, РМ, РЗМ, РА.

Спеціальні та комбіновані методи

Одним з альтернативних продуктів повторної переробки металургії є окалина завдяки переважному вмісту оксидів заліза Fe_3O_4 і Fe_2O_3 . Отримання залізорудного концентрату (64-65% Fe) з окалини можливе за рахунок відновлення гематиту до магнетиту та проведення магнітної сепарації. Технологічна схема переробки окалини наведена на рисунку 2.

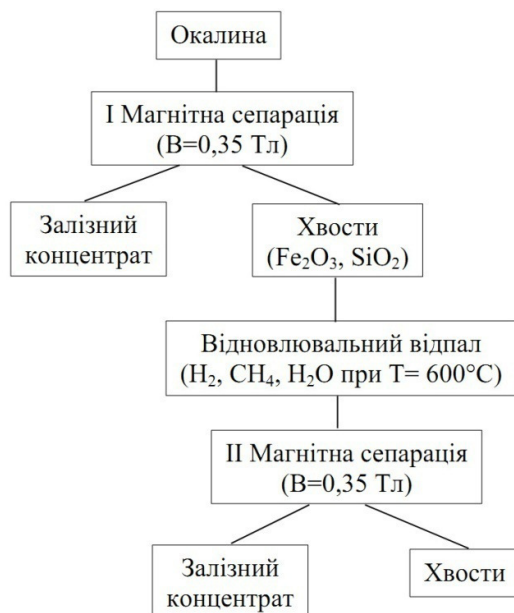


Рис. 2. Технологічна схема переробки окалини

Висновки

Враховуючи все вище зазначене, можна зробити висновки:

1. Механоактивація гематитової руди сприяє збільшенню дисперсності порошку і графітизації рудного матеріалу.
2. Процеси відновлення гематиту до магнетиту прискорюються внаслідок комплексного впливу водню та вуглецю.
3. Спосіб відновлення гематиту до магнетиту можна застосовувати не лише до залізної руди, але й для рудних відходів, що містять значну кількість гематиту [8].

Список літератури

1. Кравцов В.Н., Кравцов Н.К., Булах А.В. Влияние особенностей геологического образования железистых кварцитов Кривбасса на выбор технологии их обогащения // Разработка рудных месторождений. – 2010. – Вып. 93.
2. Олейник Т.А., Скляр Л.В., Харитонов В.Н. Особенности измельчения бурожелезняковой руды оолитовой и ноздреватой структур // Разработка рудных месторождений. – 2010. – Вып. 93.
3. Євтехов В.Д., Ніколаєнко К.В., Філенко В.В. Розробка технології збагачення залізо-вміщуючих відходів Валявкінського техногенного родовища // Вісник КТУ. – 2010. – Вып. 25.

4. Надутый В.П., Чельшкіна В.В., Усов О.А. Технология обогащения смешанных железных руд на основе применения гравитационно-магнитных аппаратов низкой напряжённости // *Металлургическая и горнорудная промышленность* – 2002. – №2 – С. 68-70.

5. Новиков С.И., Лебедева Е.М., Штольц А.К. Распределение катионов в механосинтезированном магнетите. // *Физика твердого тела*. – 2002. – №1, Т.44. – С. 119-127.

6. Водород и вода // *Вопросы медицинской элементологии*. – Харьков (<http://schoolchemistry.by.ru/tablmend/hydrogenium/him.htm>)

7. Вяткин Г.П., Михайлов Г.Г., Кузнецов Ю.С., Качурина О.И. К термодинамике процес сов восстановления оксидов железа в атмосфере водяного газа // *Вестник ЮУрГУ. Серия Metallургия*. – 2011. – Вып. 17, №36. – С. 33-38.

8. Брехаря Г.П., Дехтяренко В.А., Бедарев М.Б., Бондарь Н.П., Павлюченков І.О., Прядко Т.В. Патент на корисну модель №70556 "Спосіб збагачення залізовмісної сировини". – 2012.

© Брехаря Г.П., Бондарь Н.П., 2016

*Надійшла до редколегії 09.08.2016 р.
Рекомендовано до публікації д.т.н. П.І. Піловим*