

УДК 622.7

С.Р. Гзогян, Е.Л. Чантурия

ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ НА СУЛЬФИДЫ И ОКСИДЫ ЖЕЛЕЗА

Представлены результаты термического воздействия на сульфиды и оксиды железа, рассмотрены закономерности фазовых преобразований минерального вещества в результате воздействия высоких температур. Установлены температуры десульфурации сульфидов железа в процессе обжига окускованного железорудного сырья.

Ключевые слова: железистые кварциты, пирит, пирротин, магнетит, мессбауэровская спектроскопия, термический анализ.

В связи с существующей экономической ситуацией требования настоящего времени в области металлургии заключаются в необходимости производства высококачественных магнетитовых концентратов.

Присутствие сульфидов железа в рудной шихте железистых кварцитов и их взаимоотношение, как с оксидами железа, так и между собой оказывают значительное влияние на получение высококачественных магнетитовых концентратов. В этой связи были изучены отношения сульфидов и оксидов железа в железистых кварцитах и разработана классификация железистых кварцитов по сульфидному фактору на основе текстурно-структурных особенностей разделяемых минеральных [1].

Технология переработки минерального сырья зависит от состава и свойств компонентов рудной шихты. Получение из руды металла проходит определенный путь: руда – концентрат – окускованное сырье (окатыши, агломерат) – металл. Вещественный состав руды – минеральный, химический, фазовый состав, текстура и структура, как внешняя, так и внут-

ренняя – определяет способ ее переработки и, в конечном итоге, качество металла. Таким образом, в каждом минеральном сырье заложен свой "технологический код", смысл которого в вещественном составе сырья. "Технологический код" руды наследует и магнетитовый концентрат, из которого путем термообработки получают окускованное сырье для производства металлizedанного продукта. Вещественный состав магнетитового концентрата определяет восстановимость железорудного сырья, поэтому залогом получения высококачественных сталей является использование для производства металлizedанных продуктов чистых высококачественных концентратов. Однако в ряде случаев присутствие в железистых кварцитах сульфидов железа и других особенностей вещественного состава таких руд получить магнетитовый концентрат высокого качества на стадии обогащения не представляется возможным.

Железистые кварциты условно разделены на три группы по сульфидному фактору: легко-, средне- и труднообогатимые (таблица) [1].

Обогатимость железистых кварцитов по сере

Группа по обогатимости по сере	Массовая доля серы общей, %	
	в исходной руде	в концентрате
легкообогатимые	0.17–0.23	0.02–0.06
среднеобогатимые	0.18	0.09
труднообогатимые	0.42–0.47	0.42–0.78

К первой группе отнесены кварциты, характеризующиеся простыми взаимоотношениями рудных минералов с сульфидными железами. Из кварцитов с массовой долей серы общей 0.17 – 0.23% в лабораторном концентрате остается 0.02– 0.06%.

Ко второй группе относятся кварциты, в которых структура взаимоотношений рудных минералов с сульфидными более сложная, что способствует переходу в магнетитовый концентрат, как свободных зерен пирротина, так и сростков магнетита с пирритом. В лабораторном концентрате остается до 0.09% серы общей против 0.18% в исходном кварците.

Третья группа представлена кварцитами с тесными структурными соотношениями сульфидов с магнетитом как внешними, так и внутренними, со сложными извилистыми границами, пойкилитовыми включениями пирита в магнетит и пирротин и наоборот, что приводит к переходу и концентрации сульфидов в процессе обогащения в магнетитовый концентрат. При массовой доле серы общей в исходном сырье 0.42–0.47% в концентрате ее доля увеличивается до 0.42 – 0.78%.

Таким образом, отмеченные особенности железистых кварцитов и выделенных из них концентратов являются определяющими в разработке технологии получения металлургической продукции высокого качества.

Удаление сульфидов железа из магнетитового концентрата при пе-

реработке традиционными способами проблематично. В этом случае, по мнению авторов, целесообразно применить методы энергетического вскрытия минеральных комплексов, внедрять новые технологические решения [2]. Разработка таких технологий может осуществляться только на основе глубокого изучения вещественного состава минерального сырья.

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

Объекты исследований и методика проведения эксперимента

Экспериментальные исследования проводились на мономинеральных фракциях сульфидов железа (пиррит, пирротин) и магнетита, выделенных из железистых кварцитов.

Опыты по термическому воздействию производилось в программно-управляемой электрической муфельной печи СНОЛ-1,6.2,51/13-И1 в атмосфере воздуха. Скорость нагрева составляла 70 °С/мин, выдержка при заданной температуре 10 мин, скорость охлаждения – 100 °С/мин.

Для проведения экспериментов использовались усредненные пробы с массовой долей класса минус 0.045 мм 92%, близкой к промышленной.

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

- пиррит содержит в своем составе изоморфные примеси в виде пирротина (2.0%) и магнетита (2.5%);

- пирротин по своим параметрам близок к моноклинному. В своем составе содержит изоморфные примеси в виде пирита (8%) и магнетита (2.0%);

- магнетит по своим параметрам близок к стехиометрическому. В своем составе имеет незначительное количество изоморфных примесей.

Образцом сравнения для пирита служил стандартный образец пирита (пирит (ст) СОФС 16/86 ФГУП ВИМС).

Навеска мономинеральной фракции массой 10 г помещалась в платиновый тигель, который помещался 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, а также химическим методом.

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

Согласно [3] фазовые переходы окисления до гематита находятся в области температур для: пирита – 380-700 °С, пирротина – 430-750 °С, магнетита – 580-1000 °С, исходя из этого область термического воздействия выбрана от 300 до 750 °С с температурным интервалом 50 °С.

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

Результаты экспериментов

На ранних стадиях термического воздействия изменяется микроструктура и химический состав пирротина:

при $t = 450$ °С начинает образовываться магнетит; при $t = 500$ °С

увеличивается массовая доля гематита и магнетита и уменьшается количество пирротина, а при $t = 550$ °С фазовый переход пирротина в магнетит и гематит завершается. Мессбауэровские спектры (рис. 1, а) образцов пирротина при $t = 650\text{-}700$ °С свидетельствуют о полном превращении пирротина в гематит.

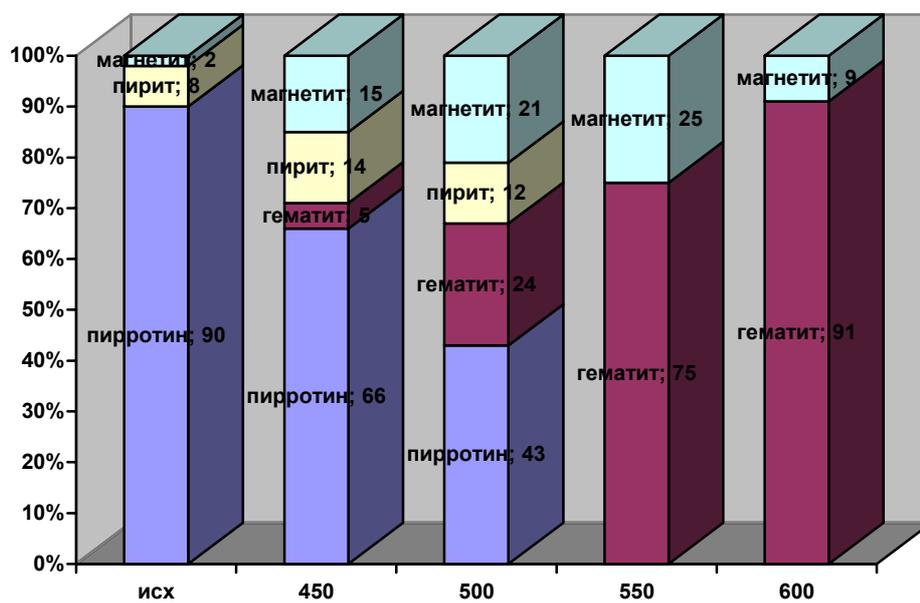
В образце сравнения пирита при $t = 500$ °С начинаются структурные изменения, дальнейшая термообработка не изменяет фазовый состав, а лишь изменяет распределение железа между фазами, что свидетельствует об увеличении фазы гематита и уменьшении фазы пирита (рис. 1, б).

При $t = 700$ °С пирит плавно и полностью перешел в гематит (рис. 1, б) в отличие от мономинеральной фракции пирита, выделенной из железистых кварцитов.

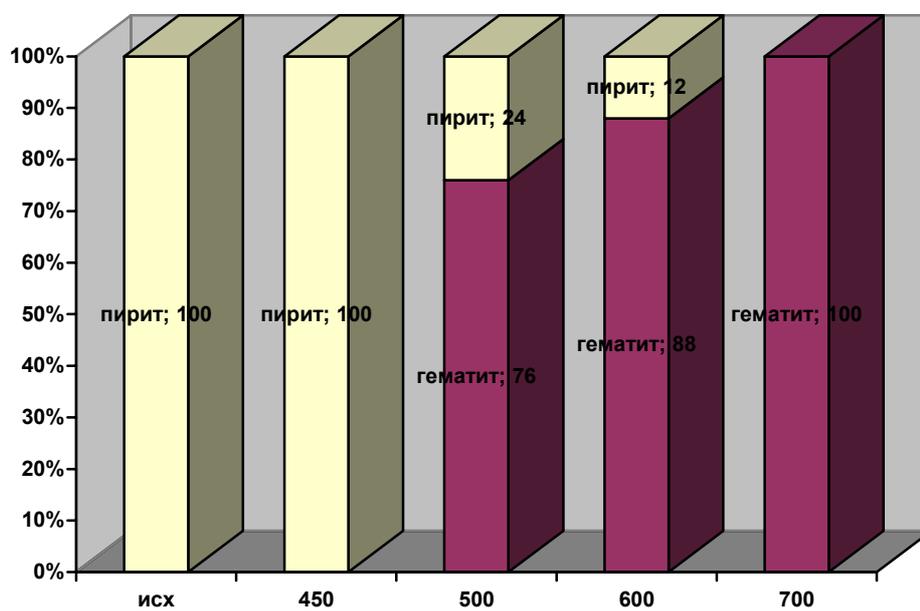
Как показано на рисунке 1в, в отличие от образца сравнения пирита образец мономинеральной фракции пирита ведет себя несколько иначе: структурные изменения начинаются уже с $t = 450$ °С, интересен факт фазового превращения пирит – гематит через промежуточную фазу магнетит.

Как было показано [1], это связано с процессами замещения пиритом магнетита и пирротина в железистых кварцитах. Дальнейшее увеличение температуры приводит к тому, что при $t = 550$ °С фазовое превращение пирит-гематит прошло, а при $t = 600$ °С процесс фазового превращения завершается полностью в отличие от образца сравнения.

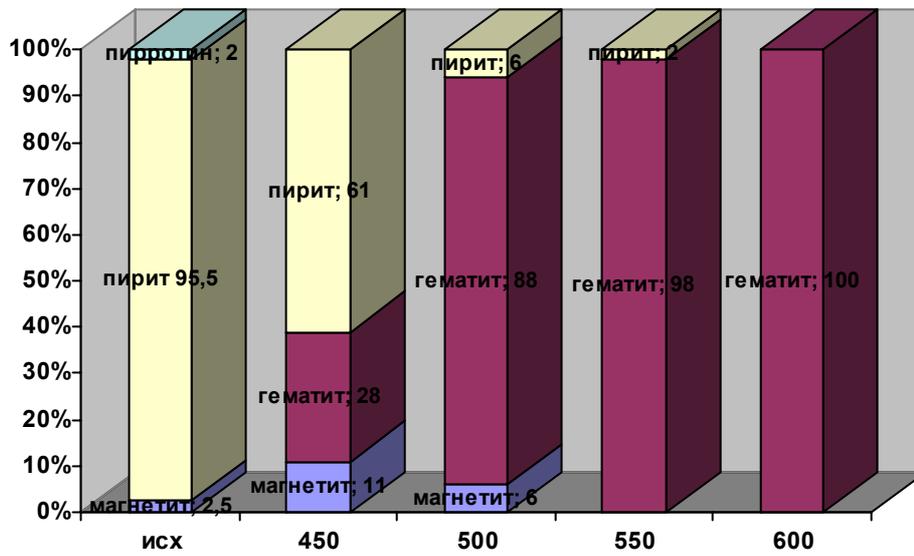
Магнетит для термического воздействия был взят как основной промышленный минерал, входящий в состав минерального сырья для окискования. Поведение магнетита при термическом воздействии представлено на диаграмме (рис. 1, г), откуда видно,



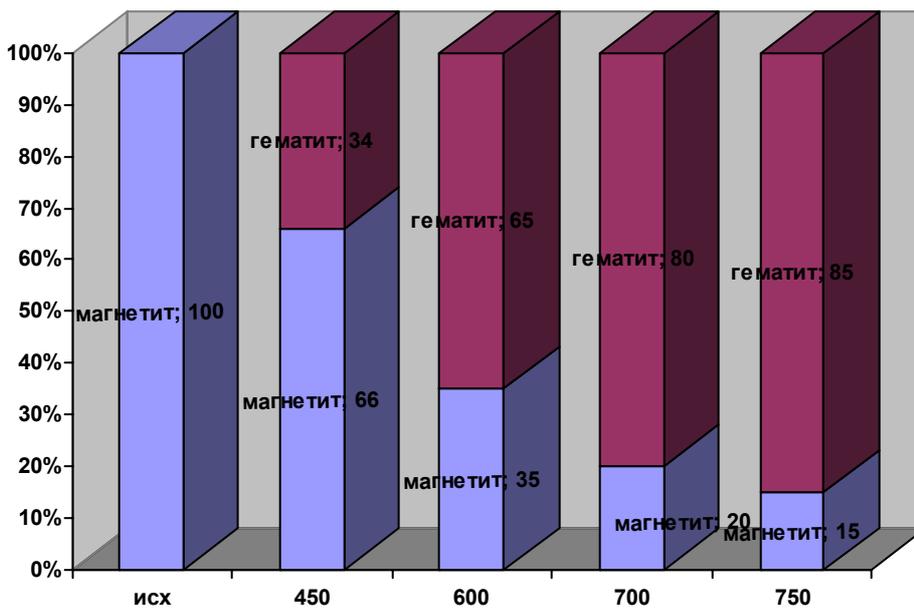
а) пирротин



б) пирит (ст)

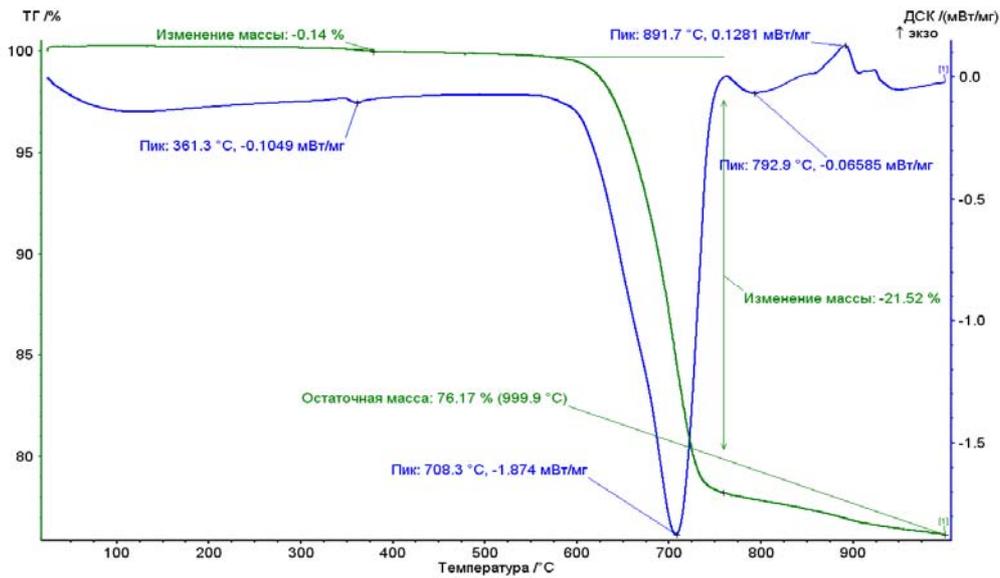


в) пирит

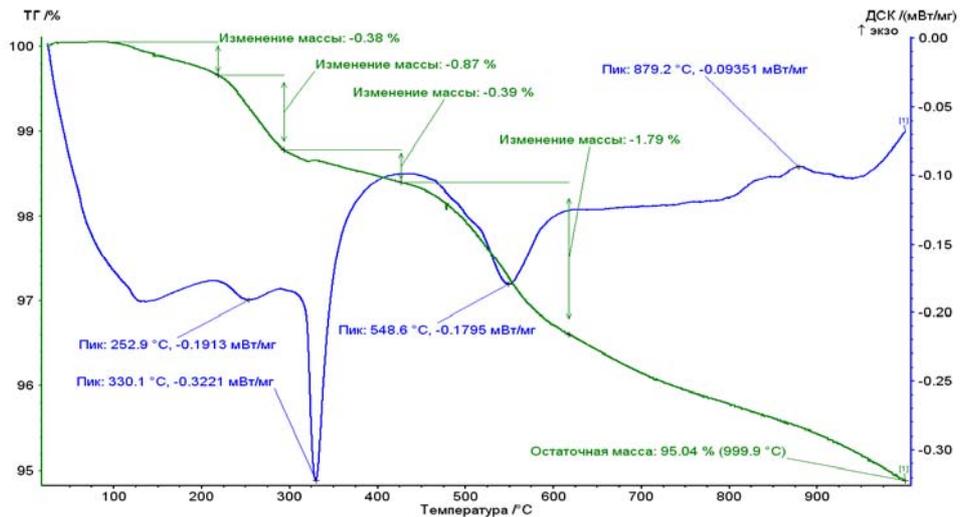


г) магнетит

Рис. 1. Влияние термического воздействия на пирротин (а), пирит ст (б) и моно-минеральную фракцию пирита (в), магнетит (г)



а) пирит



б) пирротин

Рис 2. Термограммы пирита (а) и пирротина (б)

что начиная с $t = 350\text{ }^{\circ}\text{C}$ идет процесс интенсивного фазового превращения магнетит-гематит, а при $t = 700\text{-}750\text{ }^{\circ}\text{C}$ 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 – 600 °C процесс фазовых превращений сульфидов железа до магнетита – гематита завершился.

Для подтверждения этих предположений нами сняты термомагнитные кривые вышеуказанных образцов. На рис. 2 представлены данные термографического анализа образцов мономинеральных фракций пирита и пирротина.

Термограммы, полученные на образце мономинеральной фракции пирита показывают незначительный экзотермический эффект при $t = 361.3 \text{ }^\circ\text{C}$ и экзотермический эффект окисления до гематита при $t = 708.3 \text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 2, а).

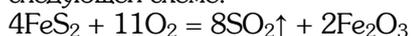
Термограммы, полученные на образце мономинеральной фракции пирротина фиксируют эндотермический эффект перехода моноклинного пирротина в гексагональный при $t = -330.1 \text{ }^\circ\text{C}$ и окисления до гематита при эндотермическом эффекте при $t = 548.6 \text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 2, б).

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

Окусованное сырье при обжиге подвергается постепенному термическому воздействию до температур $1100 - 1300^\circ\text{C}$, изучив поведение минеральных фаз, слагающих железорудное сы-

рье, можно сделать вывод о том, что в зоне охлаждения фазовый состав обожженных окатышей по периферии будет представлен гематитом с ядром из магнетита.

Разложение пирита осуществляется следующей схеме:



Образующиеся в результате обжига железорудного сырья газообразные соединения серы предлагается утилизировать с получением серной кислоты по технологии SNOX с применением катализаторов фирмы «Хальдор Топсе».

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.

Таким образом, проведенные исследования показали, что в области термического воздействия на окусованный магнетитовый концентрат будет получен металлизированный продукт, состоящий преимущественно из оксидов железа, а труднообогатимые по сере железистые кварциты могут быть вовлечены в переработку.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чантурия Е.Л., Гзогян С.Р. Особенности сульфидной минерализации железистых кварцитов. – «Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых», 2009, № 5.

2. Чантурия В.А. Перспективы устойчивого развития горноперерабатывающей индустрии России. //Прогрессивные техно-

логии комплексной переработки минерального сырья. Под ред. В.А. Чантурия, - М.: Издательский дом «Руда и металлы», 2008.

3. Куликов Б.Ф., Зуев В.В., Вайншенкер И.А. Минералогический справочник технолога-обогапителя, Л., Наука, 1978. **ТМБ**

Коротко об авторах

Гзогян С.Р. – старший научный сотрудник ФГУП ВИОГЕМ,
e-mail mehanobr1@yandex.ru

Чантурия Е. Л. – доктор технических наук, профессор кафедры «Обогащение полезных ископаемых», Московский государственный горный университет, Moscow State Mining University, Russia, <mailto:elenachan@mail.ru>