ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ОЧИСТКЕ ОТ ПРИМЕСЕЙ МАГНЕТИТОВОЙ
ЖЕЛЕЗНОЙ РУДЫ АВТОКЛАВНО-ЩЕЛОЧНЫМ СПОСОБОМ

Н.П.Курин, Н.Ф.Стась, В.Ф.Дабижа, Э.В.Черепанов

Известно, что физико-химические методы обогащения руд, флотация, а также разработанные на их основе комбинированные методы позволяют получать железорудные концентраты в лучшем случае с содержанием двуоксида кремния 0,5% и суммой примесей 1,5% / 1 /. Такой концентрат не соответствует требованиям как порошковой металлургии, где его перерабатывают методами восстановления в порошковое и губчатое железо, так и электротехники, где из него готовят пластины высокочастотных щелочных аккумуляторов. Необходимая степень чистоты концентрата может быть определена исходя из требований к продукту его восстановления - порошковому железу, поскольку в процессах восстановления ни выгорания минеральных примесей, ни дополнительного загрязнения не происходит. Исходя из этого, в составе концентрата должно быть: железа не менее 71,8%, SiO_2 - не более 0,15% и всех остальных примесей (CaO, MgO, TiO_2, MnO) - не более 0,35%. Получение концентрата такой высокой чистоты возможно только химическим путем.

В Томском политехническом институте разработан автоклавно-щелочной метод очистки железных руд от примесей, который в опытах с криворожской рудой позволил получить концентрат с остаточным содержанием окислов кремния и алюминия 0,01% / 2 /. При этом теоретически выведено и подтверждено экспериментально уравнение, которым описывается процесс выщелачивания при линейном возрастании температуры в автоклаве:

$$\lg \frac{2,3 \cdot 10^6 \lg \frac{T}{T-2}}{T^2} = A - \frac{E}{4,575T} \quad (1)$$

где λ - степень выщелачивания при температуре T (°К);

E - энергия активации процесса;

A - постоянная величина, зависящая от скорости возрастания температуры / 2 /.

Исследования по автоклавно-щелочному способу очистки руд были продолжены на Красноярском заводе "Сибэлектросталь". В работе использовалась руда Оленегорского месторождения с содержанием железа 64,5% и SiO_2 - 8%. Выбор Оленегорской руды объясняется низким содержанием в ней примесей титана и марган-

ганца, которые нежелательны в некоторых производствах порошковой металлургии, стремлением проверить возможности автоклавно-щелочного способа на различных по составу и структуре рудах, а также необходимостью выполнения планового задания по получению крупной партии железорудного суперконцентрата для дальнейших его испытаний. В отличие от криворожской руды, где основным минералом является гематит с наибольшей примесью гетита, оленегорская руда представлена в основном магнетитом Fe_3O_4 с незначительной примесью гематита и пирита. Нерудные примеси представлены главным образом кварцем, который встречается как в свободном виде, так и в виде сростков и химических соединений с магнетитом и другими нерудными примесями; присутствуют также амфибол, хлорит, полевой шпат, гранат, слюда и карбонаты.

Учитывая новизну объекта исследования, вначале были проведены лабораторные опыты для уточнения технологических параметров процесса выщелачивания. Опыты проводились в автоклаве емкостью 2 л из нержавеющей стали X18H10T с пропеллерной мешалкой (150 об/мин) и наружным электрообогревом. В каждом опыте использовалось 100±200 г руды и 400±600 г раствора едкого натра. После загрузки руды и раствора автоклав герметизировался, включалось перемешивание и нагрев и, по достижении заданной температуры, фиксировалось время начала опыта. После выдержки автоклава в течение определенного времени при заданной температуре отключались обогрев и перемешивание, производился сброс избыточного давления, и пульпа из автоклава через отверстие в днище выгружалась в емкость из нержавеющей стали, в которой производился отстой, отделение раствора и промывка концентрата водой методом многократной декантации. Промытый концентрат фильтровался и высушивался при 100°C. В ходе опытов контролировались параметры процесса и содержание SiO_2 до и после выщелачивания.

В первой серии экспериментов использовалась так называемая "пыль" оленегорского товарного концентрата, которая в процессе его получения выносится газами из сушильных печей и улавливается в циклонах. Химический состав "пыли" характеризуется пониженным содержанием примесей и выражается следующими данными (%): железо - 70,1; SiO_2 - 2,24; Al_2O_3 - 0,19; CaO -

- 0,10; MgO - 0,19; TiO_2 - 0,25; MnO - 0,05; размер частиц в основном (96,5%) меньше 0,053 мм. В экспериментах использовался раствор едкого натра по ГОСТу 2263-59. Было изучено влияние продолжительности процесса на полноту выщелачивания примесей кремния. Полученные данные представлены в табл. I.

Таблица I

Влияние времени выщелачивания на степень очистки оленегорской железной руды от примесей кремния при температуре 170°C, концентрации $NaOH$ 50% и Ж:Т - 4

Время выщелачивания, мин.	Содержание SiO_2 в руде, %	Содержание SiO_2 в концентрате, %	Степень выщелачивания, %
30	2,24	0,72	68,0
45	"	0,50	76,8
60	"	0,50	76,8
90	"	0,49	77,2
120	"	0,43	80,7
180	"	0,36	84,0

Из таблицы видно, что магнетитовая оленегорская руда с помощью автоклавно-щелочного способа в значительной мере очищается от примесей кремния. Обращают на себя внимание данные, характеризующие кинетику процесса: большая часть кремнезема (68%) выщелачивается в течение первых 30 минут, по-видимому, это та часть примесей, которая находится в поверхностном слое частиц, а также свободный кварц внутри зерен. При дальнейшем увеличении продолжительности опыта приращение степени выщелачивания резко уменьшается, что можно объяснить вступлением в реакцию сложных химически прочных соединений кремния с окислами железа и другими примесями, а также диффузионным торможением с переходом реакции вглубь частиц руды.

Вторая серия экспериментов проводилась с использованием того же исходного продукта, но предварительно обогащенного методом мокрой магнитной сепарации (ММС), за счет чего содержание примесей SiO_2 снизилось до 1,2%. В опытах изменялась температура, другие параметры сохранялись постоянными. Полученные

результаты приведены в табл.2.

Таблица 2

Влияние температуры на процесс выщелачивания примесей кремния из Оленегорской железной руды при концентрации NaOH 50%, Ж:Т - 4 и времени 1 час

Температура, °С	Содержание SiO_2 в руде, %	Содержание SiO_2 в концентрате, %	Степень выщелачивания, %
140	1,20	0,45	62,5
150	"	0,43	64,2
160	"	0,38	68,3
170	"	0,20	83,5

Эксперименты показали, что с повышением температуры степень выщелачивания и чистота продукта увеличиваются, однако, это увеличение не столь существенно, как в опытах с криворожской рудой, где при повышении температуры на 10°C степень выщелачивания увеличивается на $15 \pm 20\% / 2 /$.

Сравнение результатов опыта при 170°C из данной серии с предыдущими экспериментами при той же температуре (табл.1) свидетельствует о том, что снижение содержания SiO_2 в исходном продукте с 2,24 до 1,2% уменьшает скорость реагирования, но позволяет достичь за одно и то же время более высокой чистоты получаемого концентрата (0,2% вместо 0,5%).

Обработка представленных в табл.2 экспериментальных данных по уравнению (1) показала, что это уравнение можно использовать для описания процесса выщелачивания двуокиси кремния из оленегорской руды. При этом с ростом температуры наблюдается изменение энергии активации: при температурах ниже 160°C эта величина равна 1,45, а при температурах выше 160°C - 14,8 ккал/моль. Аналогичное явление наблюдается при выщелачивании примесей кремния из криворожской руды, однако, в этом случае изменение энергии активации происходит не при 160°C , а при температуре $135^\circ\text{C} / 2 /$.

Таким образом, в соответствии с экспериментальными данными и результатами их обработки по уравнению (1), лимитирующей

стадией процесса при температурах менее 160°C является диффузия; при этом степень выщелачивания в зависимости от температуры в автоклаве может быть рассчитана по уравнению

$$\lg \frac{2,3 \cdot 10^6 \lg \frac{1}{1-x}}{T^2} = 1,52 - 320/T \quad (2)$$

При более высоких температурах лимитирующей стадией становится скорость химической реакции и в этом случае зависимость степени выщелачивания от температуры выражается уравнением

$$\lg \frac{2,3 \cdot 10^6 \lg \frac{1}{1-x}}{T^2} = 8,29 - 3240/T \quad (3)$$

Полученные уравнения позволяют рассчитывать степень выщелачивания SiO_2 при различных температурах и, наоборот, необходимую температуру процесса для получения концентрата заданной чистоты.

Дальнейшие лабораторные эксперименты проводились на товарном концентрате Оленегорского горнообогатительного комбината, который был доизмельчен до размеров 0,053 мм и обогащен методом ММС. С целью облегчения процессов диффузии, а также отмывки руды после выщелачивания, концентрация едкого натра в растворе была снижена до 33%. В экспериментах, которые проводились при постоянной температуре 170°C, изменялось время и соотношение Ж:Т. Полученные результаты представлены в табл.3.

Таблица 3

Влияние времени и соотношения Ж:Т на степень очистки оленегорской железной руды от примесей кремния при температуре 170°C и концентрации $NaOH$ -33%

Ж:Т	Время выщелачивания, мин.	Содержание SiO_2 в руде, %	Содержание SiO_2 в концентрате, %	Степень выщелачивания, %
3	60	0,82	0,17	79,2
3	180	"	0,14	83,0
4	60	"	0,13	84,1
4	90	"	0,12	85,4
4	180	"	0,11	86,6
6	60	"	0,096	88,3

Из таблицы видно, что степень выщелачивания примесей кремния возрастает с увеличением Ж:Т и продолжительности процесса; во всех опытах, за исключением первого, остаточное содержание SiO_2 в руде меньше, чем требуется для производства железного порошка высших марок. Дополнительные эксперименты, проведенные при температуре $170^{\circ}C$ с использованием растворов более разбавленных $NaOH$ (25 и 20%) показали, что снижение концентрации приводит к увеличению остаточного содержания SiO_2 соответственно до 0,15 и 0,20% и является нерациональным.

По результатам проведенных исследований можно рекомендовать в качестве оптимальных следующие режимы выщелачивания примесей из оленегорской руды: крупность материала не более 0,053 мм, температура не менее $170^{\circ}C$, концентрация $NaOH$ не менее 30%, весовое соотношение раствора щелочи и руды Ж:Т 4:1, продолжительность процесса не менее часа.

Из-за отсутствия на заводе специального промышленного автоклава получение крупной партии концентрата проводили в горизонтальном автоклаве, предназначенном для варки жидкого стекла, имеющем следующие характеристики: емкость $3 м^3$, рабочая температура до $150^{\circ}C$, рабочее давление до 4 ат, способ обогрева - "острым" паром, способ перемешивания - вращение корпуса со скоростью 9,5 об/мин, материал - ст.3. Ввиду низкой рабочей температуры время обработки руды в автоклаве было увеличено до 3-х часов, а концентрация едкого натра - до 40%. В качестве исходного материала использовалась "пыль" оленегорского концентрата, предварительно обработанная методом мокрой магнитной сепарации.

Разовая загрузка руды и щелочи в автоклав составляла 500 и 2000 кг, разогрев и набор давления продолжался 30-40 минут. В ходе разогрева и процесса выщелачивания расходовалось 400-450 кг "острого" пара, в связи с чем концентрация щелочи к концу операции уменьшалась до 33%, а соотношение Ж:Т возрастало до 5:1. После выщелачивания руда отмывалась от щелочи горячей водой путем многократной декантации до нейтральной реакции промышленной жидкости. После промывки пульпа фильтровалась на нутч-фильтрах; концентрат влажностью 10-15% сушился на электрообогреваемом поддоне до воздушно-сухого состояния. Проведено 9 операций по выщелачиванию, в результате которых получено около 5 т концентрата с содержанием (%): железа - 71,8; SiO_2 -

- 0,14; Al_2O_3 - 0,11; TiO_2 - 0,07; MnO - 0,10; CaO и MgO - 0,12; общее содержание примесей составляет 0,54%.

Полученный концентрат пригоден для получения высших сортов порошкового железа и в производстве аккумуляторов. На Сулинском металлургическом заводе концентрат восстановлен до порошкового железа, которое превосходит по чистоте аналогичный продукт зарубежных фирм. Партия порошкового железа направлена на Волжский автозавод для изготовления опытных деталей автомобилей.

Полученные результаты далеко не исчерпывают возможностей автоклавно-щелочного способа. Используя уравнение (3), приведенное выше, нетрудно показать, что увеличение температуры выщелачивания до $220^{\circ}C$ позволит довести остаточное содержание SiO_2 в руде до 0,012% и соответственно уменьшить содержание других примесей. Следовательно, при промышленном использовании автоклавно-щелочного способа для очистки магнетитовых руд следует рекомендовать проведение процесса выщелачивания при более высокой температуре.

Литература

1. Н.А.Вожова, Л.Л.Кузьмин. Известия вузов. "Химия и хим.технология", 8, 5, 623, 1965.
2. Н.П.Курин, Н.Ф.Стась. ЖТХ, 44, 10, 2251, 1971; 44, 8, 1710, 1970.

ПРОМЫШЛЕННЫЕ ИСПЫТАНИЯ АВТОКЛАВНО-ЩЕЛОЧНОГО СПОСОБА ОЧИСТКИ ЖЕЛЕЗНЫХ РУД ОТ ПРИМЕСЕЙ

Н.П.Курин, Н.Ф.Стась

В предыдущих работах /1,2/ нами показано, что при обработке железных руд растворами едкого натра примеси кремния и алюминия выщелачиваются в раствор в виде силиката и алюмината натрия. Резкое увеличение скорости реакций наблюдается при проведении процесса при повышенных температурах в автоклаве: например, при $200^{\circ}C$ выщелачивание окислов кремния и алюминия заканчивается за 15 минут, при $140^{\circ}C$ - за 2,5 часа, тогда как при $100^{\circ}C$ процесс продолжается несколько суток. Скорость процесса при постоянной температуре выражается уравнением перво-