

*М.К. МУХЫМБЕКОВА, А.А. МУХТАР, А.С. МАКАШЕВ, Б.К. КАСЫМОВА**

*Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева, Караганда, *bkosimova@mail.ru*

ТЕХНОЛОГИЯ ОБОГАЩЕНИЯ ЖЕЛЕЗИСТЫХ ПЕСКОВ ГЛИНОЗЕМНОГО ПРОИЗВОДСТВА

Статья посвящена проблеме расширения сырьевой базы металлургической промышленности. С привлечением различных видов спектрального, Мессбауэровского, рентгенофазового, химического и термического анализов установлен элементный, фазовый и химический составы железистого песка. Проведены исследования по обжигу железистого песка в присутствии твердого восстановителя. Результаты экспериментов показали, что в интервале 700-850 °С процессы дегидратации и магнетизации протекают наиболее интенсивно. Изучена возможность магнитного обогащения продуктов обжига. Найдены оптимальные напряженности магнитного поля при магнитной сепарации огарков. Установлено, что обжиг-магнитное обогащение железистых песков позволяет получить железный концентрат с содержанием железа 58,2 % и немагнитный продукт с содержанием глинозема 34,4 %. Изучен фазовый состав продуктов обогащения.

Ключевые слова: железистые пески, глинозем, измельчение, обжиг-магнитное обогащение, магнитная сепарация, концентрат.

Введение. На АО «Алюминий Казахстана» разработаны технологические процессы, позволяющие перерабатывать низкокачественные бокситы в смеси с качественными бокситами. При этом доля вовлеченных в производство низкокачественных бокситов уже составила более 50 % с тенденцией к ее увеличению. В результате внедрения этих разработок из процесса выводятся железистые пески, которые являются отходами производства, однако с ними теряется значительное количество оксидов алюминия и железа.

Ряд важных с практической и теоретической точки зрения вопросов, относящихся к процессам пиро- и гидрометаллургической переработки компонентов глиноземного производства, получил освещение в результате исследований, проведенных металлургами и обогатителями [1-3].

Утилизация железистых песков (ЖП) имеет важное экологическое значение. Переработка ЖП позволяет снизить загрязнение водного и воздушного бассейна, снижает потребность в оборудовании отвалов и шламохранилищ, которые требуют значительных расходов глиноземного производства. С другой стороны, масштабность железистых песков, наличие в них значительного количества железа (38-40 %), оксида алюминия (14,0-18,5 %) позволяет использовать их как перспектив-

ный источник сырья для металлургической промышленности, что делает процесс переработки низкокачественных бокситов практически безотходным.

В разрабатываемой нами технологии получения железо- и глиноземсодержащих концентратов из железистых песков глиноземного производства в качестве сырья рассматривается промышленный отход – железистый песок (ЖП).

Цель работы – разработка технологии обогащения железистых песков глиноземного производства. Исследование возможностей получения железо- и глиноземсодержащего концентратов.

Методы анализа. Выполнен сравнительный химический анализ составов боксита, красного шлама и железистого песка. Состав ЖП изучен методами рентгенофазового анализа и рентгеноспектрального микроанализа, выполненного на электронном микроанализаторе SUPERPROB-773 (фирма JEOL, Япония). Для изучения соотношения железосодержащих фаз в ЖП применен метод Мессбауэровской спектроскопии. Исследования проводили на спектрометре MS-1104Em с источником γ – квантов Co^{57} в матрице хрома по программе Univem MS (РГУ, Ростов-на-Дону). Проведены термические исследования исходного железистого песка на дериватографе Q-1500 (Венгер-

ский оптический завод, г. Будапешт, 1986 г.).

Экспериментальная часть и обсуждение результатов. Для обогащения ЖП были предварительно проведены анализы элементного, фазового и химического состава железистых песков.

Элементный состав ЖП по данным спектрального анализа соответствует значениям, представленным в таблице 1. Результаты фазового анализа приведены в таблице 2.

Изучение сравнительного химического состава боксита, красного шлама и железистого песка показало, что в ЖП, по сравнению с бокситом и красным шламом, отмечено повышенное содержание железа. Установлено, что по химическому составу ЖП близки к железоглиноземистым рудам (Лисаковское, Аятское и др. месторождения с содержанием железа 38-40%). Кроме того ЖП характеризуются более высоким содержанием оксида алюминия - до 16-18 % против 4,3 % в Лисаковской руде.

На основании проведенных исследований установлено, что по вещественному составу исследованные железистые пески относятся к каолинит-гипсбситовому типу. Основные минералы железистого песка: гипсбсит, гематит, гидрогематит, каолинит, сидерит в небольшом количестве кальцит и шамозит, а также в виде примесей присутствуют гетит, алюмогетит, магнетит, магнетит, кварц и пирит. Суммарная относительная магнитная восприимчивость ЖП позволяет обогатить его в магнитных полях невысокой интенсивности.

Для изучения соотношения железосодержащих фаз в ЖП применен метод Мессбауэровской спектроскопии при следующих условиях: источником γ – квантов служил кобальт 57 в матрице хрома, активностью 100 мКи. Спектры обрабатывались на ПК методом

«наименьших квадратов». Величины изомерных сдвигов приведены относительно α - Fe. Температура снятия спектров – 293 К.

На рисунке 1 и в таблице 3 приведено графическое изображение и результаты расшифровки Мессбауэровского спектра исходного ЖП. Известно, что анализ спектров поглощения позволяет установить степень окисления (Fe), электронную конфигурацию, координационное число, магнитное состояние и кристаллическую симметрию атомов железа в структуре веществ. Основными параметрами Мессбауэровского спектра являются изомерный сдвиг (IS), квадрупольное расщепление (QS), эффективное магнитное поле $H_{\text{эфф.}}$ (кэ), относительное содержание (S,%) действующих на ядрах железа.

$$\Delta \text{IS} = \pm 0,03 \text{ мм/с}; \quad \Delta \text{QS} = \pm 0,03 \text{ мм/с};$$

$$\Delta H_{\text{эфф.}} = \pm 5 \text{ кэ}; \quad \Delta S = \pm (3 - 5) \text{ \%}.$$

Из данных таблицы 3 следует, что преобладающей фазой в ЖП является γ -Fe₂O₃ со значениями $H_{\text{эфф.}} = 485 \text{ кэ}$, $\text{IS} = 0,30 \text{ мм/с}$ и $\text{QS} = 0,03 \text{ мм/с}$, что объясняет значение его магнитных свойств.

С целью изучения процесса в интервале температур от 22 до 1000 °С в реальных температурно-временных условиях проведены термические исследования исходного железистого песка.

На дифференциальных кривых ДТА и ДТГ нагревания ЖП (рисунок 2) обнаруживаются эндотермические эффекты при 110-165 °С, характерные удалению гигроскопической и физической влаги, а при 320 °С - дегидратации гидрогетита, это соответствует потере массы в этих температурных интервалах (кривые ТГ).

Таблица 1 – Данные спектрального анализа железистых песков

Элемент	O	Al	Si	Na	S	Cl	Ca	Mn	Fe	Ti	C	Итого
Содержание, %	37,27	6,79	3,71	1,28	2,57	0,21	4,89	0,29	39,75	1,57	1,67	100

Таблица 2 – Химический и фазовый состав железистых песков

Массовая доля, %			Содержание Fe ₂ O ₃ в форме, %			Содержание Al ₂ O ₃ в форме, %		
Fe _{общ}	Al ₂ O ₃	SiO ₂	гетит	гематит	сидерит	гипсбсит	каолинит	корунд
38-41,5	16,6-18,0	6,0-7,5	2,5-3,4	40-48	11,15	15-19	10-14	0,2-0,36

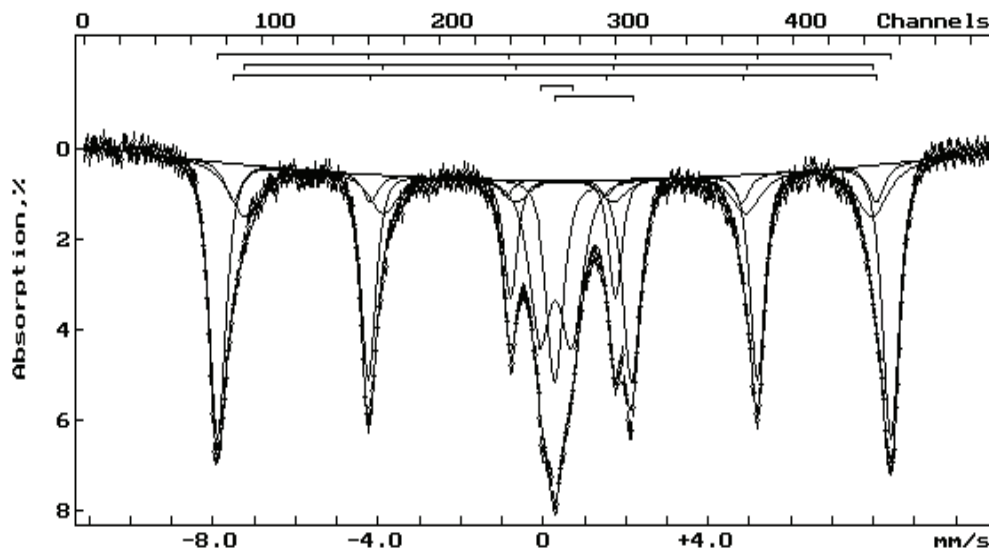


Рисунок 1 – Мессбауэровский спектр исходного железистого песка

Таблица 3 – Данные по расшифровке Мессбауэровского спектра ЖП

Образец	$H_{\text{эфф.}}$, кЭ	IS, мм/с	QS, мм/с	S, %	Параметры фаз
Железистый песок	506	0,37	-0,21	44	Фаза, близкая по параметрам к $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Несколько меньшее поле $H_{\text{эфф.}}$ чем то, которое должно наблюдаться у стехиометрического оксида $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, может указывать на небольшое замещение железа металлами, стоящими от него слева в периодической таблице, т.е. $(\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x)_2\text{O}_3$.
	485	0,30	0,03	6	Фаза, близкая по параметрам к $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Несколько меньшее поле $H_{\text{эфф.}}$ чем то, которое должно наблюдаться у стехиометрического оксида $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, может указывать на небольшое замещение железа металлами, стоящими от него слева в периодической таблице, т.е. $(\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x)_2\text{O}_3$.
	471	0,45	-0,15	16	Фаза, содержащая Fe^{3+} , близкая по параметрам к $\epsilon\text{-FeOOH}$.
	-	0,32	0,78	17	Парамагнитная фаза Fe^{3+} , близкая по параметрам к акаганеиту ($\beta\text{-FeOOH}$) или лепидокрокиту ($\gamma\text{-FeOOH}$).
	-	1,23	1,86	17	Парамагнитная фаза с содержанием Fe^{2+} , близкая по параметрам к сидериту FeCO_3 , возможно замещенному, например $(\text{Fe}, \text{Ca})\text{CO}_3$.

Экзотермический пик в области 430 и 480 °C связан с развитием восстановительных процессов за счет летучих соединений (сидерит) ЖП. Эндотермический эффект в области 550 и 760 °C обусловлен разрушением кристаллической решетки железосодержащих соединений и дегидратацией гиббсита, каолинита. Экзотермический эффект в области 860 и 1000 °C соответствует образованию гематита, метакаолинита и частично магнетита.

Для обогащения исходного железистого песка (содержание основных компонентов, %: 38,4 - Fe; 16,9 - Al_2O_3 ; 5,2 - SiO_2) была проведена магнитная сепарация на сепараторе 25Т при различных напряженностях магнитного поля от 500 до 4000 эрстед. Перед обогащением ЖП подвергался измельчению до крупности класса -0,16+0 мм не менее 90,7 %.

Проведены эксперименты по магнетизации ЖП при температурах 700-850 °C и про-

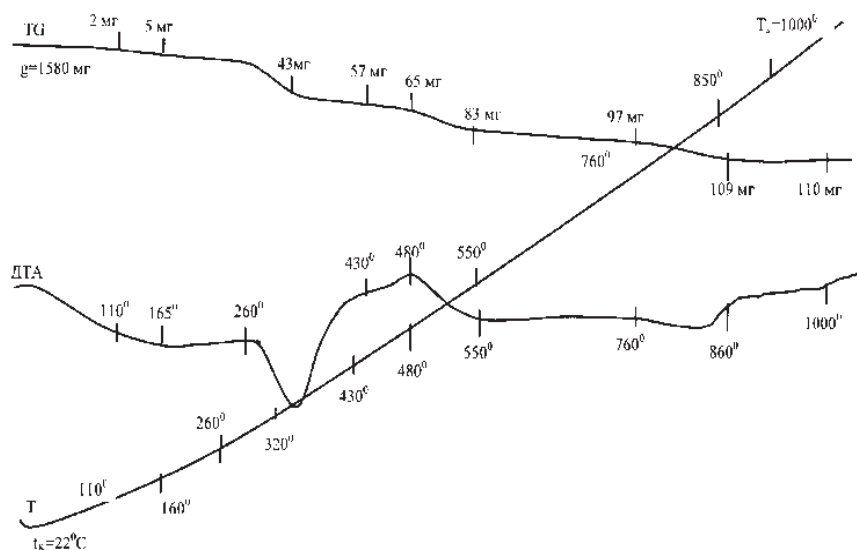


Рисунок 2 – Термические кривые исходного железистого песка

должительности 60-120 минут. В качестве восстановителя использован кокс АО «Казахстан КомирИнвест». Изучено влияние количества восстановителя (2-6 %), а также напряженности магнитного поля (400, 1100, 1800 и 2500 эрстед) на показатели обжигмагнитного обогащения. Были проведены исследования различных схем магнитного обогащения железистых песков.

Установлено, что ЖП является достаточно сильномагнитным материалом, его относительная магнитная восприимчивость всего в 4,5 раза меньше магнитной восприимчивости природного мономинерального магнетита.

Результаты экспериментов по магнитной сепарации исходного ЖП, полученные при оптимальной напряженности магнитного поля, представлены в таблице 4.

Из данных таблицы 4 видно, что содержание оксида алюминия в немагнитном продукте составляет 21,74 %, при выходе и извлечении соответственно - 77,50 и 81,20 %. При этом содержание железа в магнитном продукте 41,84 %, при извлечении и выходе - 26,75 и 22,50 %.

Таблица 4 – Результаты магнитной сепарации исходного ЖП

Продукт	Выход, %	Массовая доля, %			Извлечение, %		
		Fe _{общ}	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe _{общ}	Al ₂ O ₃	SiO ₂
Магнитная фракция	22,50	41,84	17,29	3,93	26,75	18,79	13,71
Немагнитная фракция	77,50	33,27	21,74	7,19	73,25	81,20	86,29

Результаты рентгенофазовых исследований показали, что при магнитной сепарации исходного ЖП селективного разделения железо- и глиноземсодержащих компонентов не происходит. На дифрактограмме образца немагнитной фракции имеются четкие дифракционные отражения, характерные для гиббсита, каолинита, гематита и кварца.

Результаты экспериментов магнитной сепарации по изучению влияния напряженности магнитных полей на показатели обогащения огарков показали возможность разделения железо- и глиноземсодержащих компонентов в магнитном поле невысокой интенсивности.

Результаты магнитной сепарации огарков, полученных при оптимальных условиях магнетизирующего обжига и напряженности магнитного поля, представлены в таблице 5.

Из данных таблицы видно, что при магнитной сепарации получен железосодержащий концентрат (магнитная фракция) с содержанием железа 58,20 % при извлечении 84, 83 %. Содержание оксида алюминия в немагнитной фракции 34,41 % при извлечении 82,24 %.

Таблица 5 – Результаты магнитной сепарации магнетизированных огарков

Продукт	Выход, %	Массовая доля, %			Извлечение, %		
		Fe _{общ}	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe _{общ}	Al ₂ O ₃	SiO ₂
Магнитная фракция	55,97	58,20	5,90	3,25	84,83	17,76	26,59
Немагнитная фракция	44,03	13,26	34,41	11,50	15,17	82,24	73,41

На рисунке 3 представлены результаты по изучению влияния количества восстановителя на содержание железа в магнитной фракции (3а) и оксида алюминия в немагнитной фракции (3б).

Фазовый и химический состав полученного железо- и глиноземсодержащего концентрата определен рентгенофазовым и химическим анализом. Фазовый состав железного концентрата представлен: магнетитом, гематитом и кварцем, а глиноземсодержащего концентрата – гиббситом, каолинитом и кварцем. Приведенные результаты магнитной сепарации исходного ЖП в сравнении с показателями обжигмагнитного обогащения показали, что при обжигмагнитном обогащении качество полученных магнитных и немагнитных продуктов выше (таблица 5), чем при мокрой магнитной сепарации исходного ЖП.

Выводы. При обжигмагнитном обогащении ЖП получен железный концентрат с содержанием железа 58,2 %, при извлечении 84,83 % и немагнитный продукт с содержанием глинозема 34,4 %, при извлечении 82,24 %. Магнитный концентрат может быть использован в черной металлургии, а немагнитный

концентрат является пригодным к переработке в составе шихты для спекания красного шлама в ветви Байера.

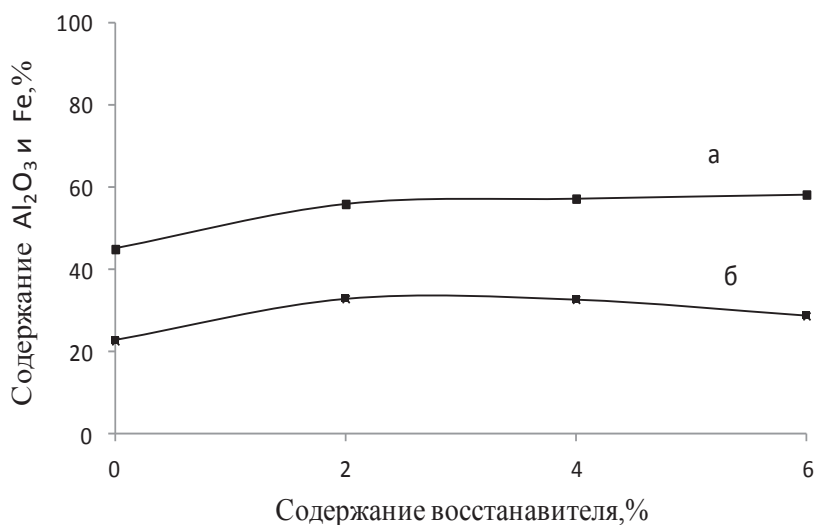
Результаты экспериментов подтверждают, что отходы глиноземного производства – железистый песок – могут служить перспективным источником получения железа и глинозема.

Внедрение в основное производство глинозема передела по получению дополнительного глинозема из отходов производства значительно повысит экономическую эффективность технологии переработки низкокачественных железосодержащих бокситов.

С экологических позиций обжигмагнитное обогащение железистых песков имеет ряд преимуществ, так как процесс практически безотходен и не требует отвалов и шламохранилищ.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Наумчик А.Н., Дубовиков О.А. Производство глинозема из низкокачественного сырья. - Л.:ЛГИ, 1987.- 99 с.
- 2 Лабораторные и технологические исследования по обогащению минерального сырья // Экспресс-информация. ЦМ - 1975. - № 5. - 12 с.



а – содержание Fe в магнитной фракции, б – содержание Al₂O₃ в немагнитной фракции

Рисунок 3 – Зависимость от концентрации восстановителя

3 Будон С.В., Ибрагимов А.Т., Твердохлебов С.А., Медведев В.В. Технология обогащения железистых песков АО «Алюминий Казахстана» // Обогащение руд. - 2011. – № 4 - С.8-11.

4 Рахимов А.Р., Абишев Ж.Н., Мухымбекова М.К., Балапанов М.К. Комплексная переработка высокосидеритизированных бокситов Казахстана // Сырьевая база алюминиевой промышленности Казахстана: Матер. семинара – совещания, Алматы, 2002. – С. 54-56.

5 А.С. 176871 СССР. Способ переработки высокожелезистых и высококремнистых бокситов. Первушин Н.Г., Семьякин В.С., Масовец В.Г., Первушина В.П., Баженов М.В., Шмидт А.А. 1964.

6 Мухымбекова М.К., Касымова Б.К. Способы извлечения глинозема из высокожелезистых и высококремнистых глиноземсодержащих материалов // Проблемы и перспективы развития горно-металлургической отрасли: теория и практика: Матер. Междунар. научн.-практ. конф., Караганда, 2013. - С. 151 - 154.

7 Мұхтар А.А., Мұхымбекова М.К., Макашев А.С., Қасымова Б.К., Нұсқабеков Ж.С. Глинозем өндірісі қалдықтарын кешенді ұқсату. // Наука и образование – ведущие факторы стратегии Казахстан-2050: Матер. Междунар. научн.-практ. конф., Караганда, 2013. – С. 239 -241.

8 Мухтар, А.А. Мухымбекова М.К., Макашев А.С., Каткеева Г.Л., Айтбаева М.К. Обжигмагнитное обогащение железистых песков. // Конгресс обогатителей стран СНГ: Матер. конф. Т II., Москва, 2013. - С. 422-424.

REFERENCES

1 Naumchik A.N., Dubovikov O.A. *Proizvodstvo glinozema iz nizkokachestvennogo syr'ya*. L.: LGI, 1987, 99. (in Russ).

2 *Laboratornye i tekhnologicheskie issledovaniya po obogashcheniyu mineral'nogo syr'ya. Ehkspress-informatsiya. Ts.M*, 1975, 5, 12. (in Russ).

3 Budon S.V., Ibragimov A.T., Tverdokhlebov S.A., Medvedev V.V. *Obogashchenie rud*, 2011, 4, 8-11. (in Russ).

4 Rakhimov A.R., Abishev Zh.N., Mukhymbekova M.K., Balapanov M.K. *Syr'evaya baza alyuminiyevoj promyshlennosti Kazakhstana: Mater. seminar – soveshchaniya*, Almaty, 2002, 54-56. (in Russ).

5 А.С. 176871 USSR. *Spособ pererabotki vysokozhelezistykh i vysokokremnistykh boksitov*. Pervushin N.G., Semyakin V.S., Masovets V.G. Pervushina V.P., Bazhenov M.V., Shmidt A.A. 1964. (in Russ).

6 Mukhymbekova M.K., Kasymova B.K. *Problemy i perspektivy razvitiya gorno-metallurgicheskoy otrasli: teoriya i praktika: Mater. Mezhdun. nauchn.-prakt. konf.*, Karaganda, 2013, 151-154. (in Russ).

7 Mukhtar A.A., Mukhymbekova M.K., Makashev A.S., Kasymova B.K., Nuskabekov Zh.S. *Nauka i obrazovanie – vedushchie faktory strategii Kazakhstan-2050: Mater. Mezhdunar. nauchn.-prakt. konf.*, Karaganda, 2013, 239-241. (in Kaz.).

8 Mukhtar, A.A. Mukhymbekova M.K., Makashev A.S. Katkeeva G.L., Aitbaeva M.K. *Kongress obogatitelej stran SNG: Mater. konf.*, Moscow, 2013, II, 422-424. (in Russ).

Түйіндеме

Мақала темір және глинозем өндірісінің шикізат базасын темірлі қалдықтарды пайдалану арқылы кеңейтуге арналған. Темірлі қалдықтардың элементтік, фазалық және химиялық құрамы спектрлі, мессбауэрлі, рентгенттік, химиялық, термиялық әдістермен зерделенді. Темірлі қалдықтарды қатты тотықсыздандырғыштың қатысуымен 700-850 °C интервалында күйдіргенде сусыздану және магниттелу аса жоғары болатыны байқалды. Күйдіру өнімдерін магниттік байыту мүмкіндігі зерделенген. Күйінділерді магниттік байыту арқылы құрамында 58,20 % темір бар темірлі концентрат және 34,40 % глинозем бар, глиноземді концентрат алынды. Байытылған өнімдердің фазалық құрамы зерделенді.

Түйінді сөздер: темір, темір тотығы, глинозем, күйдіру, байыту, магниттік сепарация, магниттік фракция, концентрат.

Summary

Article covers problem of expansion of metallurgical industry raw-material base. Element, phase and chemical composition of ferriferous sand is determined by using various types of spectral, Mössbauer, X-ray phase, chemical and thermal analyses. Researches on ferriferous sand roasting in the presence of solid reductant are carried out. Results of the experiments showed that in the range of 700- 850 °C processes of magnetization and dehydration occur most intensively. Possibility of magnetic beneficiation for products of roasting was studied. Magnetic field's optimum strength for magnetic separation of cinder was found. It is established, that roasting-magnetic beneficiation of ferriferous sands allows to obtain the iron concentrate with iron content 58,2 % and non-magnetic product with alumina content 34,4 %. The phase structure of enriched products has been studied.

Keywords: iron, alumina, grinding, roasting-magnetic beneficiation, magnetic separation, concentrate

Поступила 28.02.2014.