

УДК 669.162.1: 669.046

ЭВОЛЮЦИЯ МИНЕРАЛЬНОГО СОСТАВА ОФЛЮСОВАННЫХ АГЛОМЕРАТОВ ИЗ КОНЦЕНТРАТА ЖЕЛЕЗНЫХ РУД КОВДОРСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

*Малышева Т.Я., к.г.-м.н., профессор кафедры энергоэффективных и ресурсосберегающих
промышленных технологий*

*Писарев С.А., аспирант кафедры энергоэффективных и ресурсосберегающих
промышленных технологий*

*Калинин А.С., магистр кафедры энергоэффективных и ресурсосберегающих
промышленных технологий (artemijkalinin@yandex.ru)*

Макавецкас А.Р., ведущий инженер Центра РТПМС

Фищенко Ю.Ю., инженер 1 категории Центра РТПМС

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»
(119049, Россия, Москва, Ленинский пр., 4)

Аннотация. Для железных руд Ковдорского месторождения с магнетитом гетерогенного строения до сих пор отсутствуют способы их металлургического передела. Для условий аглопроцесса в работе исследован механизм спекания ковдорских концентратов в широком интервале основности (1,2 – 3,0). Впервые показано определяющее влияние структуры кристаллов магнетита на направление фазовых превращений шихты в процессе спекания. При низкой основности шихты 1,2 – 2,0 в результате спекания образуется двухфазная аглосистема, состоящая из магнетита и силикатной связки мелилитового состава. Установлено, что мелилитовая связка является прямым аналогом основных и кислых доменных шлаков. При высокой основности 2,0 – 3,0 образуется сложная четырехфазная минеральная аглосистема. Ее основными минералами являются магнетит и связка из кристаллов алюмосиликоферрита кальция, которые вместе занимают практически весь объем готового агломерата. По составу и количеству фаз магнетито-ферритная композиция также является двухфазной аглосистемой. Для каждой из установленных аглосистем требуется разработка соответствующих технологических режимов спекания.

Ключевые слова: агломерация, железная руда, магнетит гетерогенного строения, мелилит, алюмосиликоферрит кальция.

DOI: 10.17073/0368-0797-2019-7-578-580

Ковдорская руда является редкой и сложной по составу железорудной системой с магнетитом гетерогенного строения и высокотемпературными силикатами вмещающих пород [1, 2]. В промышленном концентрате содержится, % (по массе): 63,5 Fe_{общ}; 5,0 MgO; 0,7 CaO; 2,7 SiO₂; 1,3 Al₂O₃; 1,0 TiO₂, а также сотые доли процента ванадия, щелочей и фосфора [3]. Обычно при промышленном производстве агломератов ковдорский концентрат используется в виде добавок к железосодержащим шихтам различных генетических типов руд. Как правило, качество готовой продукции при этом снижается. Попытки найти причину отсутствия. Ранее при исследовании агломератов с участием ковдорского концентрата установлено, что в интервале основности CaO/SiO₂ = 1,2 – 3,0 при спекании образуются две разные по минералогическому составу аглосистемы [4, 5]. При повторном спекании и подробном исследовании механизмов упрочнения офлюсованных агломератов из ковдорского концентрата установлено, что процесс их формирования начинается в шихтах низкой основности (1,2 – 2,0) с появления двухфазной минеральной аглосистемы из магнетита и силикатной

связки. Заканчивается данный процесс при высокой основности (2,0 – 3,0) с образования четырехкомпонентной минеральной системы, состоящей из магнетита, силикатной связки, алюмосиликоферрита кальция и железо-титанового граната – шорломита.

В агломератах низкой основности методом рентгеноспектрального микрозондирования установлено, что в условиях аглопроцесса кристаллы природного магнетита сохраняют свой первоначальный состав. Количество железа, магния и титана в составе кристаллов магнетита остается без изменения. Следовательно, подтверждается ранее высказанное предположение о том, что магнетит гетерогенного строения в агломератах низкой основности в процессах упрочнения участия не принимает. В интервале существования двухфазной аглосистемы силикатная связка представлена стеклофазой мелилитового состава. Силикатный расплав образуется в высокотемпературной зоне спекания в результате плавления нерудных составляющих шихты. В составе мелилитовой стеклофазы обнаружено, % (по массе): 35 CaO; 25 SiO₂; 4,0 Al₂O₃; 10,0 TiO₂. Количество железа в составе стеклофазы не превышает десятых до-

лей процента, оксид магния в пределах точности анализа составляет 0,3 – 0,5 %. В мелилитовой стеклофазе всегда присутствует фосфор (~2 % P_2O_5). Мелилитовые связки в составе железорудных агломератов являются редким исключением, связанным с отсутствием железа в расплавообразующем силикатном расплаве. Мелилит – сложный по строению и разнообразный по составу алюмосиликат кальция, который представляет собой промежуточный член в ряду минералов: окерманит ($Ca_2MgSi_2O_7$, $T_{пл} = 1458$ °C) – геленит ($Ca_2AlSiAlO_7$, $T_{пл} = 1590$ °C). Состав мелилита и область его твердых растворов в техногенном сырье определяются валентным состоянием железа и химическим составом силикатообразующего расплава. С технологической точки зрения особый интерес представляет установленная в работе аналогия состава мелилитовой связки железорудных агломератов с составом кислых и основных доменных шлаков.

Таким образом, при спекании агломератов из ковдорского концентрата низкой основности образуется двухфазная аглосистема, состоящая из природного магнетита и мелилитовой связки, представляющей собой аналог доменного безжелезистого шлака.

При повышении основности шихты выше двух и возросшем парциальном давлении кислорода в слое меняется механизм формирования агломератов. В реакцию минералообразования вступает магнетит гетерогенного строения и рудная композиция превращается в систему $Fe_3O_4 - Fe_2O_3$ [6]. По граням кристаллов магнетита появляется гематит. На контакте гематита с кальцием силикатного расплава активизируется процесс ферритообразования. В результате происходит смена силикатных связей на ферритные. Путем перераспределения компонентов шихты между вновь образовавшимися фазами в феррит переходит железо магнетита, а из мелилитового расплава – алюминий, кальций, кремний и титан. В процессе агломерации на стадии твердо-жидкого спекания первой фазой образуются пластинчатые кристаллы алюмосиликоферрита кальция. В их составе обнаружено, % (по массе): 68,3 Fe_2O_3 ; 15,3 CaO; 7,2 SiO_2 ; 5,5 Al_2O_3 ; 1,0 MgO; 2,0 TiO_2 . Морфологически новообразования алюмосиликоферрита кальция повторяют форму кристаллов магнетита, создавая прочную композицию двух рудных фаз, которая практически заполняет весь объем агломерата. В агломератах высокой основности сохраняется незначительное количество мелилитовой связки, в составе которой диагностируются дендриты железо-титанового граната – шорломита. Его состав, % (по массе): 44,0 CaO; 16,0 SiO_2 ; 1,2 Al_2O_3 ; 18,0 TiO_2 ; 20,0 Fe_2O_3 [7, 8].

Таким образом, высокофлюсованные агломераты из концентрата железных руд Ковдорского месторожде-

ния, представляющие собой четырехфазную минеральную систему, на самом деле являются двухфазной композицией магнетита с алюмосиликоферритной связкой, обеспечивающей этим агломератам высокие показатели прочности.

Выводы

Исследование показало, что из аглошихты с ковдорским концентратом при различных значениях основности ($CaO/SiO_2 = 1,2 - 3,0$) и парциального давления кислорода существует возможность производить две отличные по минералогическому составу аглосистемы.

При низкой основности шихты (1,2 – 2,0) в процессе спекания образуется двухфазная система, состоящая из магнетита и силикатной фазы мелилитового состава. Установлено, что мелилит в составе агломерата по своему составу является аналогом основных и кислых доменных шлаков.

Из шихт высокой основности (2,0 – 3,0) формируется двухфазная аглосистема из магнетита с алюмосиликоферритом кальция. Морфологически композиция двух железорудных фаз магнетита с алюмосиликоферритом кальция практически целиком заполняет весь объем агломерата.

Следовательно из железорудного ковдорского концентрата с магнетитом гетерогенного строения могут быть произведены две разные по минералогическому составу двухфазные аглосистемы и каждая из них может претендовать на существование.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Гайдукова В.С. Электронная микроскопия для решения практических геолого-минералогических задач. – М.: Недра, 1983. – 225 с.
2. Newhouse W.H., Glass J.P. Some physical properties of iron oxides // *Econ. Geol.* 1936. Vol. 31. P. 699 – 711.
3. Железорудная база России / Под ред. В.П. Орлова. – М.: ЗАО «Геоинформмарк», 1998. – 850 с.
4. Малышева Т.Я., Писарев С.А., Макавецкас А.Р., Фищенко Ю.Ю. К вопросу об использовании в аглопроцессе железных руд Ковдорского месторождения // *Изв. вуз. Черная металлургия.* 2018. Т. 61. № 5. С. 413 – 415.
5. Kadzialco – Hofmokl M., Kruszyk J. Low-temperature investigation on magnetic fraction of rocks // *Acta Geophys. Polonica.* 1968. Vol. 16. No. 3. P. 249 – 255.
6. Osborn E.F., Muan A. Phase equilibrium diagrams of oxide systems. – Columbus, Ohio: American Ceramic Society with the Edward Orton Jr. Ceramic Foundation, 1960.
7. Годовиков А.А. Минералогия. – М.: Недра, 1975. – 515 с.
8. Allen W.C. Temperature dependence of properties of magnesium ferrite // *Journal of the American Ceramic Society.* 1966. Vol. 49. No. 5. P. 257 – 260.

Поступила в редакцию 22 мая 2019 г.

После доработки 29 мая 2019 г.

Принята к публикации 15 июня 2019 г.

EVOLUTION OF MINERAL COMPOSITION OF FLUXED SINTER FROM IRON ORE CONCENTRATE OF THE KOVDOR DEPOSIT

T.Ya. Malysheva, S.A. Pisarev, A.S. Kalinin, A.R. Makavetskas, Yu.Yu. Fishchenko

National University of Science and Technology “MISIS” (MISIS), Moscow, Russia

Abstract. Metallurgical conversion methods are still missing iron ore with heterogeneous structure magnetite of the Kovdor deposit. Sintering mechanism of Kovdor concentrate was investigated in the wide CaO/SiO₂ basicity range of 1.2 – 3.0 for sintering process conditions. Main influence of magnetite crystal structure on the way of charge phase changing in sintering process is shown for the first time. As a result of sintering with the low basicity of 1.2 – 2.0 two phases sinter system was formed, containing magnetite and silicate bond of melilitic composition. The analysis has shown that melilitic bond is the straight analog of the basic and acid blast furnace slag. The difficult mineral composition, containing four phases, is formed with the high basicity of 2.0 – 3.0. Magnetite and bond of crystals of calciumalumosilicoferrite are the main minerals, which occupy almost the whole volume of the sinter. By composition and number of phases, magnetite-ferritic composition is two-phase sinter system. Development of appropriate sintering process regimes is required for each of the determined sinter systems.

Keywords: sintering, iron ore, heterogeneous structure of magnetite, melilite, calciumalumosilicoferrite.

DOI: 10.17073/0368-0797-2019-7-578-580

REFERENCES

- Gaidukova V.S. *Elektronnaya mikroskopiya dlya resheniya prakticheskikh geologo-mineralogicheskikh zadach* [Electron microscopy for solving practical geological and mineralogical problems]. Moscow: Nedra, 1983, 225 p. (In Russ.).
- Newhouse W.H., Glass J. P. Some physical properties of iron oxides. *Econ. Geol.* 1936, vol. 31, pp. 699–711.
- Zhelezorudnaya baza Rossii* [Iron Ore Base of Russia]. Orlov V.P. ed. Moscow: Geoinformmark, 1998, 850 p. (In Russ.).
- Malysheva T.Y., Pisarev S.A., Makavetskas A.R., Fishchenko Y.Y. On the use of Kovdor iron ore in sintering process. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy.* 2018, vol. 61, no. 5, pp. 413–415. (In Russ.)
- Kadzialco–Hofmohl M., Kruszyk J. Low-temperature investigation on magnetic fraction of rocks. *Acta Geophys. Polonica.* 1968, vol. 16, no 3, pp. 249–255.
- Osborn E.F., Muan A. *Phase equilibrium diagrams of oxide systems.* Columbus, Ohio: American Ceramic Society with the Edward Orton Jr. Ceramic Foundation, 1960.
- Godovikov A.A. *Mineralogiya* [Minerology]. Moscow: Nedra, 1975, 515 p.
- Allen W.C. Temperature dependence of properties of magnesium ferrite. *Journal of the American Ceramic Society.* 1966, vol. 49, no. 5, pp. 257–260.

Information about the authors:

T.Ya. Malysheva, Cand. Sci. (Geol.-Mineralogical), Professor of the Chair “Energy-Efficient and Resource-Saving Industrial Technologies”
S.A. Pisarev, Postgraduate of the Chair “Energy-Efficient and Resource-Saving Industrial Technologies”
A.S. Kalinin, MA Student of the Chair “Energy-Efficient and Resource-Saving Industrial Technologies” (artemijkalinin@yandex.ru)
A.R. Makavetskas, Senior Engineer
Yu.Yu. Fishchenko, Engineer

Received May 22, 2019

Revised May 29, 2019

Accepted June 15, 2019