ОСОБЕННОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ, АЛЮМИНИЯ, МАГНИЯ И КОБАЛЬТА МЕЖДУ МИНЕРАЛАМИ В АГЛОМЕРАТАХ ИЗ КОНЦЕНТРАТОВ ОКИСЛЕННЫХ ЖЕЛЕЗИСТЫХ КВАРЦИТОВ

*И. С. БЕРСЕНЕВ, канд. техн. наук, руководитель группы, i.bersenev@torex-npyr.ru
(ООО "Научно-производственное внедренческое предприятие "ТОРЭКС",
Россия, Свердловская обл., г. Екатеринбург)*

Аннотация. Цель работы — исследование особенностей и механизма миграции компонентов при агломерации концентратов окисленных железистых кварцитов. В результате определено, что силикатная стекловидная связка ($B_2 = 0.9\text{--}1.1$; $FeO = 17\text{--}23\%$; $SiO_2 = 35\text{--}40\%$) концентрирует в своей структуре щелочные металлы, $MgO = 0.3\text{--}6.0\%$; $Al_2O_3 = 0.2\text{--}7.2\%$. Она сформирована на основе силикатных минералов пустой породы концентрата. Рудные фазы содержат в качестве изоморфной примеси MgO (до 3.0%), Al_2O_3 (до 1.0%), CoO (до 0.43%). Источниками магния и алюминия выступают флюсовые и железосодержащие компоненты исходной шихты, источник кобальта — железорудный концентрат, в котором кобальт входит в состав магнетита как изоморфная примесь. Принципиальные отличия в распределении элементов между рудными фазами при агломерации окисленных железистых кварцитов и неокисленных (магнетитовых) отсутствуют, что обусловлено сопоставимым составом пустой породы и механизмом формирования и кристаллизации расплава.

Ключевые слова: миграция элементов; калий; магний; алюминий; изоморфные примеси; окисленные железистые кварциты; агломерат.

Ссылка для цитирования. Берсенев И.С. Особенности распределения щелочных металлов, алюминия, магния и кобальта между минералами в агломератах из концентратов окисленных железистых кварцитов // Черная металлургия. Бюллетень научно-технической и экономической информации. 2018. № 10. С. 18–26.

Doi: 10.32339/0135-5910-2018-10-18-26

Наиболее важные факторы, определяющие структуру агломерата, — это исходный компонентный состав, основность, условия спекания и термообработки [1–3]. В настоящей работе представлены результаты анализа микроструктурных исследований, предпринятых с целью выявить особенности миграции элементов между минеральными составляющими агломерационного спека при агломерации окисленных железистых кварцитов (ОЖК). Причинами недостаточной изученности миграции элементов при агломерации ОЖК ранее являлись сложность проведения исследований и отсутствие технологий обогащения ОЖК. К настоящему моменту в связи с широким развитием электронной микроскопии и актуализацией задач по утилизации отходов обогащения ПАО "Михайловский ГОК" (МГОК) с получением концентратов ОЖК эти причины устранены [1–3]. Полученные данные могут дополнить современные представления о закономерностях формирования расплава, последовательности кристаллизации фаз, влиянии микроструктуры на прочность спека [4–8].

Изучение этого аспекта процесса формирования спека позволит более точно установить механизм формирования аглоспека и выяснить особенности концентрации различных элементов

в железосодержащих и силикатных фазах, что весьма полезно как при оптимизации работы существующих технологических линий, так и для разработки новых. Понимание особенностей миграции элементов является важным источником данных о полноте взаимодействия компонентов шихты при спекании и температурно-временных условиях процесса.

Закономерности распределения кальция, кремния, железа, серы между минералами спека и жидкими продуктами доменной плавки изучены достаточно подробно [4, 9], что обусловлено их значительным количеством в исходном сырье, агломерате, шлаке и чугуне и, соответственно, определяющим влиянием на технико-экономические показатели производства. Особенности миграции других элементов (например, щелочных металлов, Co) не могут быть предсказаны на основе общих закономерностей геохимии [10] и требуют экспериментальной проверки. В работе [11] были проанализированы особенности концентрации некоторых элементов в минералах аглоспека из шихты на основе магнетитового концентрата Михайловского месторождения железных руд. Весьма интересно также сравнить полученные данные с аналогичными результатами для ОЖК и выяснить, насколько существ-

венно влияние типа концентрата на особенности и механизм миграции компонентов при агломерации ОЖК. Это является актуальной задачей, новизна которой состоит в объекте исследования — продуктах окускования концентратов ОЖК. Попытка ее решения составляет цель настоящей работы.

В качестве объектов исследования были использованы железорудные агломераты, полученные в установке типа “аглочаша”. Методика получения и составы шихт изложены в работе [12]. Ранее проведенные исследования выявили, что показатели металлургических свойств агломерата из концентрата ОЖК (с содержанием железа 65,6 и 66,9 %) в комплексе выше, чем агломерата из рядового концентрата из железистых кварцитов Михайловского месторождения железных руд. При этом был проведен анализ микроструктуры с использованием оптических исследований и электронной микроскопии, результаты которого частично изложены в работе [1]. Настоящая работа идеологически является продолжением исследований [1, 11–13] и служит расширению понимания физико-химических особенностей агломерации концентратов ОЖК.

При составлении иллюстраций экспериментальные данные дифференцировались как по генезису сырья, из которого получен агломерат (ОЖК — окисленные железистые кварциты, ММС — рядовой магнетитовый концентрат), так и по типам диагностированных минералов (магнетит, гематит, новообразованные оксиды, стеклофаза).

В работе [14] высказано предположение о положительном влиянии ионов натрия [при подаче NaOH на уровне 0,08 % (мас.)] на процесс спекания железорудных материалов. Для железорудных концентратов месторождений Курской магнитной аномалии, и в частности концентрата ПАО МГОК, характерно относительно высокое содержание щелочных компонентов ($\text{Na} + \text{K} > 0,5\%$) в составе пустой породы. Экстраполяция ранее полученных в работе [14] закономерностей на условия спекания железорудных агломератов из концентратов ПАО МГОК некорректна, поскольку различается как вещественный состав сырья, так и технология его окускования. Это делает исследование закономерностей распределения Na^+ и K^+ и оценку его взаимосвязи с качеством агломерата актуальной задачей. При термообработке ионы натрия и калия переходят в расплав и далее в спек или силикатную фазу [4–8], что определяется общими закономерностями структурообразования. Однако закономерности количественного распределения Na^+ и

K^+ между отдельными минералами и группами минералов неизвестны, для их прояснения приведен рис. 1.

Данные рис. 1 показывают, что содержание щелочных металлов (K, Na) наиболее высоко в стеклофазе следующего состава: $\text{B}_2 = 0,9\text{--}1,1$; $\text{FeO} = 17\text{--}23\%$; $\text{SiO}_2 = 35\text{--}40\%$. Этот состав соответствует остаточному железистому расплаву с низкой температурой плавления (по мере снижения температуры кристаллизации повышается железистость оливинов [10]), затвердевание которого происходит после кристаллизации других фаз в конечной стадии формирования спека. Наличие калия и натрия в кристаллических фазах спека не диагностировано. Источником щелочных металлов в спеке являются силикатные минералы пустой породы концентрата. Полученные данные свидетельствуют, что силикаты щелочных металлов концентрируются в стеклофазе и их миграции в рудные минералы не происходит как в связи с более высоким химическим сродством SiO_2 и $(\text{Na} + \text{K})$, так и вследствие того, что силикаты исходного концентрата практически полностью переходят в силикатный расплав. Интенсифицирующее воздействие щелочных компонентов на прочность спека не проявляется, поскольку натрий и калий на протяжении всего процесса спекания находятся в связанном состоянии.

Данные рис. 2 показывают, что содержание алюминия наиболее высоко в стеклофазе следующего состава: $\text{B}_2 = 0,9\text{--}1,1$; $\text{FeO} + \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Fe}_2\text{O}_3 = 15\text{--}25\%$; $\text{FeO} = 15\text{--}25\%$. Этот состав соответствует остаточному расплаву с низкой температурой плавления, затвердевание которого происходит после кристаллизации других фаз в конечной стадии формирования спека. Содержание Al_2O_3 имеет высокую дисперсию и изменяется в пределах 0,2–7,2 %. Источником Al_2O_3 в спеке являются силикатные минералы пустой породы концентрата, при этом дисперсия его содержания в силикатной связке обусловлена различиями в температурно-временных условиях термообработки отдельных микрообъемов слоя. Также Al_2O_3 диагностировался в кристаллических железосодержащих фазах, с концентрацией на уровне 0,5–1,0 %. Магнетит, как наиболее изоморфемкий минерал [15, 16], содержит в качестве примеси алюминий и магний (рис. 3), которые, согласно работе [10], являются главными элементами-примесями в магнетите, а также кобальт (рис. 4).

Рис. 1. Взаимосвязь содержания K_2O и SiO_2 , модуля основности $B_2 = CaO/SiO_2$, FeO , Na_2O в стеклофазе (силикаты)

Fig. 1. The interrelation between the K_2O and SiO_2 content, $B_2 = CaO/SiO_2$, FeO , Na_2O basicity modulus in the silicates

Рис. 2. Взаимосвязь содержания Al_2O_3 , модуля основности $B_2 = CaO/SiO_2$ и оксидов железа в отдельных фазах

Fig. 2. The relationship between Al_2O_3 content and the $B_2 = CaO/SiO_2$ basicity modulus and iron oxides in individual phases

Рис. 3. Взаимосвязь содержания MgO , модуля основности $B_2 = CaO/SiO_2$ и оксидов железа в отдельных фазах

Fig. 3. The relationship between MgO content and the $B_2 = CaO/SiO_2$ basicity modulus and iron oxides in individual phases

Рис. 4. Взаимосвязь содержания CoO и оксидов железа, алюминия, магния в железосодержащих кристаллических фазах

Fig. 4. Interrelation of CoO content and oxides of iron, aluminum, magnesium in iron-containing phases

Данные рис. 2 указывают на то, что в кристаллических фазах содержание Al_2O_3 обратно пропорционально содержанию железа. Такая зависимость связана, вероятно, с условиями и последовательностью кристаллизации: более высокая доля изоморфных примесей характерна для кристаллов, сформированных на более поздних (низкотемпературных) стадиях процесса.

На рис. 3 приведены зависимости содержания магния в минеральных фазах. Видно, что стеклофаза ($B_2 = 0,9-1,1$; $FeO + Fe_3O_4 + Fe_2O_3 = 15-25$ %; $FeO = 15-25$ %) имеет в своем составе 0,3–6,0 % MgO , а для кристаллических рудных фаз наблюдается тенденция снижения содержания

MgO с 3 до 0,3 % при повышении содержания оксидов железа с 93 до 98 %. Таким образом, магний входит в структуру рудных фаз как изоморфная примесь, при этом концентрации этого элемента в отдельных минеральных фазах не происходит.

На рис. 4 приведены зависимости содержания CoO и оксидов железа, алюминия, магния в железосодержащих кристаллических фазах (в силикатной стеклофазе кобальт не диагностирован). Видно, что кобальт концентрируется в кристаллических рудных фазах, содержащих значительные количества изоморфных примесей — Ca , Al , Mg (в сумме до 4–5 %). Источником ко-

бальта служит магнетит концентрата ОЖК, а магнетит аглоспека его концентрирует в своем составе.

Полученные закономерности распределения элементов между минеральными компонентами для агломератов из ОЖК ПАО МГОК и концентратов из магнетитового концентрата ПАО МГОК [11] аналогичны, что обусловлено сопоставимым

составом пустой породы и механизмом формирования и кристаллизации расплава. Результаты данной работы и работы [11] свидетельствуют в пользу мнения о существенной роли вмещающих пород на качество агломерата и возможности эффективного использования геометаллургического подхода к анализу процессов окускования, описанного, например, в работах [4, 15–17].

Выводы

1. Силикатная стекловидная связка ($B_2 = 0,9-1,1$; $FeO = 17-23\%$; $SiO_2 = 35-40\%$) концентрирует в своей структуре щелочные металлы, $MgO = 0,3-6,0\%$; $Al_2O_3 = 0,2-7,2\%$. Она сформирована на основе силикатных минералов пустой породы концентрата.

2. Рудные фазы содержат в качестве изоморфной примеси MgO (до $3,0\%$), Al_2O_3 (до $1,0\%$), CoO (до $0,43\%$). Источниками магния и алюминия выступают флюсовые и железосодержа-

щие компоненты исходной шихты, источник кобальта — железорудный концентрат, в котором кобальт входит в состав магнетита как изоморфная примесь.

3. Принципиальные отличия в распределении элементов между рудными фазами при агломерации ОЖК и неокисленных (магнетитовых) кварцитов отсутствуют, что обусловлено сопоставимым составом пустой породы и механизмом формирования и кристаллизации расплава.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Берсенов И.С., Лопатин А.С., Белогуб Е.В. и др. Металлургические свойства агломератов из концентрата окисленных железистых кварцитов // Черная металлургия. Бюллетень научно-технической и экономической информации. 2017. № 3. С. 48–53.
2. Олейник Т.А., Муляк В.И., Ляшенко В.И., Олейник М.О. Развитие технологий и технических средств обогащения гематитовых руд // Черная металлургия. Бюллетень научно-технической и экономической информации. 2016. № 5. С. 5–10.
3. Стратегия развития черной металлургии России на 2014–2020 годы и на перспективу до 2030 года (утверждена приказом Минпромторга России № 839 от 5 мая 2014 г.).
4. Малышева Т.Я., Долицкая О.А. Петрография и минералогия железорудного сырья: учебное пособие для вузов. — М.: МИСиС, 2004. — 424 с.
5. Фролов Ю.А. Агломерация. Технология. Теплотехника. Управление. Экология. — М.: Металлургиздат, 2016. — 672 с.
6. Пузанов В.П., Кобелев В.А. Структурообразование из мелких материалов с участием жидких фаз. — Екатеринбург, 2001. — 634 с.
7. Каплун Л.И. Анализ процессов формирования агломерата и совершенствование технологии его производства: Автореф. дис. ... д-ра техн. наук. — Екатеринбург: УГТУ-УПИ, 2000. — 49 с.
8. Журавлев Ф.М., Малышева Т.Я. Окашки из концентратов железистых кварцитов. — М.: Металлургия, 1991. — 127 с.
9. Современный доменный процесс. Введение / М. Геердерс, Р. Ченьо, И. Курунов и др. — М.: Металлургия, 2016. — 280 с.
10. Родыгина В.Г. Курс геохимии: учебник для вузов. — Томск: изд-во НТЛ, 2006. — 288 с.
11. Берсенов И.С., Ганин Д.Р., Дружков В.Г., Панычев А.А. Некоторые особенности концентрации химических элементов в минералах при агломерации концентратов из железистых кварцитов // Черные металлы. 2019. (в печати).
12. Берсенов И.С., Петрышев А.Ю., Майстренко Н.А. и др. Агломерация окисленных железистых кварцитов // Сталь. 2016. № 12. С. 2–7.
13. Берсенов И.С., Полуяхтов Р.А., Горбачев В.А. и др. Перспективы использования гематитовых руд для производства железорудного сырья // Сталь. 2008. № 12. С. 14–16.
14. Bersenev I.S., Bersenev E.S., Evstyugin S.N. etc. Influence of alkaline batch additives on the strength of iron ore pellets // Steel in Translation. 2014. Vol. 44. № 8. P. 588–589.
15. Юсфин Ю.С., Малышева Т.Я. Влияние структурных особенностей кристаллов магнетита на процесс спекания агломератов // Изв. вузов. Черная металлургия. 2015. Т. 58. № 7. С. 473–478.

16. Малышева Т.Я., Павлов Р.М., Мансурова Н.Р., Деткова Т.В. Влияние природного рудообразования на минеральный состав и холодную прочность офлюсованных железорудных агломератов // Изв. вузов. Черная металлургия. 2015. Т. 58. № 3. С. 180–185.
17. Роль железа магнетита в агломерации как развитие геометаллургических представлений о процессе / Т.Я. Малышева, В.Б. Горбунов, Г.С. Подгородецкий, С.А. Писарев // Металлургия чугуна — вызовы XXI века. Труды VIII Междунар. конгресса доменщиков. — М.: Издательский дом “Кодекс”. 2017. С. 522–524.

PECULIARITIES OF ALKALINE METALS, ALUMINUM, MAGNESIUM AND COBALT DISTRIBUTION AMONG MINERALS IN IRON ORE SINTER MADE OF OXIDIZED FERRUGINOUS QUARTZITES CONCENTRATES

I. S. BERSENEV, PhD (Tech), Head of Dpt, i.bersenev@torex-npvp.ru
(OJSC “R&D and Implementation Enterprise “TOREX”, Russia, Sverdlovsk rqn., Ekaterinburg)

Abstract. The aim of the work was to study the peculiarities and mechanism of migration of the components during the sintering of the oxidized ferruginous quartzites concentrates. As a result, it was determined that the silicate vitreous bond ($B_2 = 0,9\text{--}1,1$; $\text{FeO} = 17\text{--}23\%$; $\text{SiO}_2 = 35\text{--}40\%$) concentrates alkaline metals in its structure, $\text{MgO} = 0,3\text{--}6,0\%$, $\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,2\text{--}7,2\%$. It was formed at the basis of silicate minerals of the concentrate waste rock. Ore phases contain as an isomorphic impurity MgO (up to 3.0%), Al_2O_3 (up to 1.0%), CoO (up to 0.43%). The flux and iron-containing components of the original raw materials were the sources of magnesium and aluminum, the iron ore concentrate, in which cobalt is a part of magnetite as an isomorphic admixture was the source of cobalt. Fundamental differences in the distribution of elements between the ore phases in the agglomeration of oxidized ferruginous quartzites and non-oxidized (magnetite) were absent, due to the comparable composition of the waste rock and the mechanism of formation and crystallization of the melt.

Key words: migration of elements, potassium, magnesium, aluminum, isomorphic impurities, oxidized ferruginous quartzites, sinter.

For citation: Bersenev I.S. Peculiarities of alkaline metals, aluminum, magnesium and cobalt distribution among minerals in iron ore sinter made of oxidized ferruginous quartzites concentrates. *Chernaya metallurgiya. Byulleten nauchno-tehnicheskoy i ekonomicheskoy informacii = Ferrous metallurgy. Bulletin of scientific, technical and economic information*, 2018, no. 10, pp. 18–26. (In Russ.).

Doi: 10.32339/0135-5910-2018-10-18-26

REFERENCES

1. Bersenev I.S., Lopatin A.S., Belogub E.V., Chesnokov Yu.A., Anisimov N.K., Maistrenko N.A. Metallurgical properties of sinter made of oxidized ferruginous quartzite concentrates. *Chernaya metallurgiya. Byulleten nauchno-tehnicheskoy i ekonomicheskoy informacii = Ferrous metallurgy. Bulletin of scientific, technical and economic information*, 2017, no. 3, pp. 48–53. (In Russ.).
2. Oleinik T.A., Mulyavko V.I., Lyashenko V.I., Oleinik M.O. Development of technologies and technical means of hematite ores concentration. *Chernaya metallurgiya. Byulleten nauchno-tehnicheskoy i ekonomicheskoy informacii = Ferrous metallurgy. Bulletin of scientific, technical and economic information*, 2016, no. 5, pp. 5–10. (In Russ.).
3. *Strategiya razvitiya chernoi metallurgii Rossii na 2014–2020 gody i na perspektivu do 2030 goda* [Strategy of steel industry development for years 2014–2020 and till 2030]. Order of the Ministry of Industry and Trade of Russia No. 839 of May 5, 2014. (In Russ.).
4. Malysheva T.Ya., Dolitskaya O.A. *Petrografiya i mineralogiya zhelezorudnogo syr'ya* [Petrography and mineralogy of iron ore raw materials]. Moscow: MISiS, 2004, 424 p. (In Russ.).
5. Frolov Yu.A. *Aglomeratsiya. Tekhnologiya. Teplotekhnika. Upravlenie. Ekologiya* [Agglomeration. Technology. Heat engineering. Management. Ecology]. Moscow: Metallurgizdat, 2016, 672 p. (In Russ.).
6. Puzanov V.P., Kobelev V.A. *Strukturoobrazovanie iz melkikh materialov s uchastiem zhidkikh faz* [Structure formation from fine materials at participation of liquid phases]. Ekaterinburg, 2001, 634 p. (In Russ.).
7. Kaplun L.I. *Analiz protsessov formirovaniya aglomerata i sovershenstvovanie tekhnologii ego proizvodstva. Avtoref. dis. ... dokt. tekhn. nauk* [Analysis of processes of sinter formation and its production technology improving. Extended Abstract of Dr. Sci. Diss.]. Ekaterinburg: UGTU-UPI, 2000, 49 p. (In Russ.).
8. Zhuravlev F.M., Malysheva T.Ya. *Okatyshi iz kontsentratov zhelezistykh kvartsitov* [Pellets made of ferruginous quartzite concentrates]. Moscow: Metallurgiya, 1991, 127 p. (In Russ.).
9. Geeders M., Chen'o R., Kurunov I., Lingardi O., Rikkets D. *Sovremennyy domennyi protsess. Vvedenie* [State-of-the-art BF process. Introduction]. Moscow: Metallurgiya, 2016, 280 p. (In Russ.).
10. Rodygina V.G. *Kurs geokhimii* [A course of geochemistry]. Tomsk: izdatel'stvo NTL, 2006, 288 p. (In Russ.).
11. Bersenev I.S., Ganin D.R., Druzhkov V.G., Panychev A.A. Some peculiarities of chemical elements in minerals concentration at sintering ferruginous quartzite concentrates. *Chernye metally*, 2019. (in the press). (In Russ.).
12. Bersenev I.S., Petryshev A.Yu., Maistrenko N.A., Lopatin A.S., Anisimov N.K. Sintering of ferruginous quartzite concentrates. *Stal'*, 2016, no. 12, pp. 2–7. (In Russ.).

13. Bersenev I.S., Poluyakhtov R.A., Gorbachev V.A., Ershov M.P., Zinyagin G.A., Yaroshenko Yu.G. Perspectives of hematite ores utilization for iron ore raw materials production. *Stal'*, 2008, no. 12, pp. 14–16. (In Russ.).
14. Bersenev I.S., Bersenev E.S., Evstyugin S.N., Poluyakhtov R.A., Sudai A.V. Influence of alkaline batch additives on the strength of iron ore pellets. *Steel in Translation*, 2014, vol. 44, no. 8, pp. 588–589.
15. Yusfin Yu.S., Malysheva T.Ya. Influence of structure features of magnetite crystals on the agglomerates sintering process. *Izv. VUZov. Chernaya metallurgiya*, 2015, vol. 58, no. 7, pp. 473–478. (In Russ.).
16. Malysheva T.Ya., Pavlov R.M., Mansurova N.R., Detkova T.V. Natural ore formation influence on the mineral composition and cold strength of fluxed iron ore agglomerates. *Izv. VUZov. Chernaya metallurgiya*, 2015, vol. 58, no. 3, pp. 180–185. (In Russ.).
17. Malysheva T.Ya., Gorbunov V.B., Podgorodeckij G.S., Pisarev S.A. *Rol' zheleza magnetita v aglomeratsii kak razvitie geometallurgicheskikh predstavlenii o protsesse* [The role of magnetite iron in agglomeration as a development of geo-metallurgical conception about the process]. *Metallurgiya chuguna — vyzovy XXI veka. Trudy VIII Mezhdunar. kongressa domenshchikov* [Metallurgy of cast iron – the challenges of the XXI century. Proceedings of the VIII Intern. Congress of blast-furnace operators]. Moscow: Izdatel'skii dom "Kodeks", 2017, pp. 522–524. (In Russ.).