

УДК 669.11+669.295-043.96+549.514.6

**ТВЕРДОФАЗНАЯ МЕТАЛЛИЗАЦИЯ  
ТИТАНОМАГНЕТитОВОГО КОНЦЕНТРАТА  
ИЗ ФОСФОР-ТИТАН-ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩЕЙ РУДЫ  
КРАПИВЕНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ**

**Д. Ю. БАБОШКО, В. В. ТКАЧ,  
Л. Н. САИТГАРЕЕВ, С. Н. ЗИМА**

*Государственное высшее учебное заведение  
«Криворожский национальный университет», Украина*

**О. С. ВОДЕННИКОВА**

*Запорожская государственная инженерная академия, Украина*

**Ключевые слова:** титаномагнетитовый концентрат, структурные преобразования, металлическое железо, шлаковая фаза.

**Введение**

В современных условиях традиционные источники железосодержащего металлургического сырья в большинстве своем начинают замещаться комплексными рудами, которые могут в полной мере удовлетворить потребности по получению не только железосодержащих, но и других необходимых и важных продуктов, например, титаносодержащих. Украина обладает большими запасами комплексных богатых титаномагнетитовых руд, технологии обогащения которых дают возможность получить титаномагнетитовый концентрат с различной массовой долей  $\text{TiO}_2$  [1], [2]. Определение соответствующих технологических параметров твердофазного карботермического восстановления титаномагнетитового концентрата с массовой долей  $\text{TiO}_2$  более 20 % позволит получить железосодержащий сплав и титаносодержащий продукт.

Крапивенское месторождение расположено в Житомирской области Украины. Как и другие Р-Тi-Fe месторождения (Федоровское, Стремигородское и Носачевское), оно имеет докембрийский возраст и относится к формации автономных анортозитов в пределах докембрийских платформ. Исследование вещественного состава руд указанных месторождений в последние 15–20 лет проводилось в научно-исследовательском и проектном институте «Механобрчермет» (г. Кривой Рог) и на кафедрах обогащения и металлургии Криворожского национального университета.

Химический состав руды Крапивенского месторождения определяется массовой долей  $\text{TiO}_2$  – 6,59;  $\text{P}_2\text{O}_5$  – 2,49 и  $\text{Fe}_{\text{общ}}$  – 21,2 мас. %. Основной формой железа является закисная, что соответствует содержанию  $\text{FeO}$  – 22,4 % и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 5,0 %. Фазовый, химический анализ показал, что массовая доля железа, входящего в состав сульфидов, не превышала 0,35 %, а связанного с оливином и пироксенами – 11,10 %.

Содержание порообразующих компонентов в руде следующее:  $\text{SiO}_2$  – 4,0 %;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 8,0 %;  $\text{CaO}$  – 10,42 %;  $\text{MgO}$  – 6,30 %. Щелочи –  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{K}_2\text{O}$  – содержатся в количестве 1,27 и 0,23 % соответственно. Массовая доля потерь при прокаливании составляет 2,41, а  $\text{CO}_2$  – 1,08 %.

Минеральный состав руды определяется содержанием рудных (ильменит, титаномагнетит и апатит) и порообразующих (плагноклазы, пироксены и оливин) ми-

нералов. Минералами – носителями серы являются преимущественно сульфиды железа – пирротин и пирит в почти равных количествах (сумма – около 0,7 %).

Титаномагнетит является преобладающим рудным минералом: его массовая доля в руде составляет 13,5 %. Минеральные фазы присутствуют в титаномагнетите в различном и нередко меняющемся соотношении. Обязательными при этом являются магнетит и ильменит, а в некоторых случаях и ульвошпинель. Магнетит образует как бы основу (матрицу) зерна, в которую согласно его октаэдрической отдельности погружены пластинчатые выделения ильменита (ульвошпинели) толщиной от долей до 2–3 и даже 8–10 мкм [3]–[5].

Целью работы является определение механизма и оптимальных условий твердофазного карботермического восстановления титаномагнетитового концентрата с массовой долей 22,03 %  $TiO_2$  для получения железосодержащего сплава и титаносодержащего продукта.

### Материалы и методика исследования

Для твердофазного карботермического восстановления использовался титаномагнетитовый концентрат, полученный после обогащения апатит-титаномагнетит-ильменитовой руды Крапивинского месторождения и имеющий состав, масс. %: 45,5 FeO; 23,0  $Fe_2O_3$ ; 22,03  $TiO_2$ ; 1,5  $SiO_2$ ; 1,2  $Al_2O_3$ ; 0,26 CaO; 3,4 MgO; 0,42 MnO; 0,516  $V_2O_5$ ; 0,04  $Cr_2O_3$ . Концентрат смешивался с восстановителем, флюсом, связкой и поддавался окомкованию. Оптимальное количество восстановителя было определено с помощью программного комплекса «ТЕРРА». Процесс твердофазного восстановления окатышей диаметром 10–14 мм проводили в печи при температуре 800–1500 °С. Для минералографического анализа из восстановленных окатышей были изготовлены полированные шлифы (аншлифы). Исследования выполнялись оптическим методом – на микроскопах отраженного света [6].

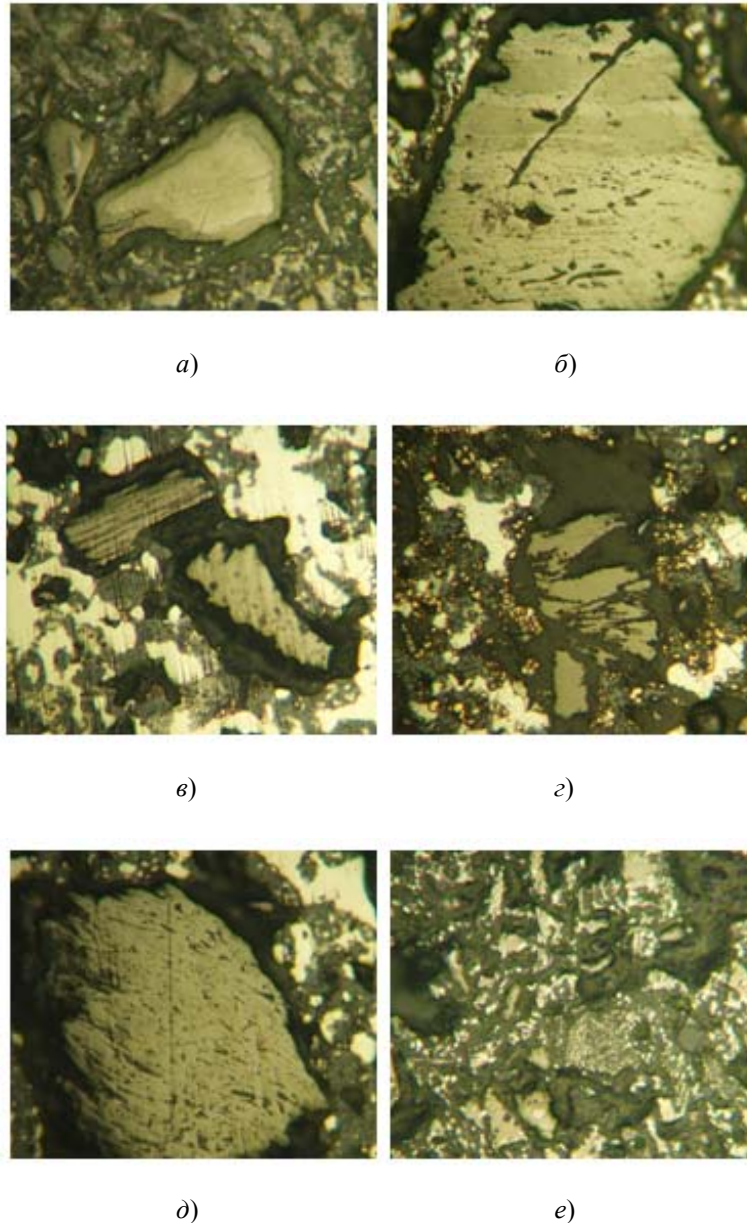
### Основная часть

Минералографическими исследованиями серий окатышей в указанном диапазоне температур 800–1500 °С было установлено, что восстановление титаномагнетитового концентрата начинается при температуре 900 °С и выдержке в печи 10–20 мин. Сначала восстанавливаются самые мелкие зерна (менее 40–50 мкм), крупные (до 0,6 мм) зерна могут сохраняться при самых высоких температурах. По контуру рудных зерен появляются каймы серого цвета (рис. 1, а). Затем зерна приобретают блоковое строение, обусловленное развивающимся восстановительным процессом (рис. 1, б). Блоки разобщаются (рис. 1, в, г), а в некоторых случаях уменьшаются в размере, при этом контур первоначального зерна заполнен, по нашему мнению, рыхлыми массами тонкозернистой неметаллической фазы, выкрашивающейся при изготовлении шлифа. При высокой интенсивности процесса восстановления остаточные рудные зерна подвергаются перекристаллизации с образованием призматических или тонкоигольчатых рутилоподобных агрегатов (рис. 1, д).

При температуре 1100 °С в контурах рудных зерен, изменивших цвет, или вблизи их поверхности наблюдается мелкая вкрапленность  $Fe^0$ , а за пределами рудных зерен начинает формироваться железная губка (рис. 1, е). Образование губки вызвано миграцией восстановленного  $Fe^0$  из кристаллической решетки железосодержащих минералов и магнетитовой части мелких титаномагнетитовых зерен в межзерновое пространство.

Все изменения титаномагнетитовых зерен в результате карботермического твердофазного восстановления связаны с выносом  $Fe^0$  из восстановленной магнетитовой матрицы зерна, на месте которой остается еще не восстановленная «ильменитовая сетка» (рис 2, а). Она является основой для получения титаносодержащего продукта

в виде шлаковой фазы (рис. 2, б). Структура и состав образованной «ильменитовой сетки» меняются в зависимости от времени выдержки и температуры процесса.



*Рис. 1.* Стадии зерен титаномагнетита в процессе восстановления. Отраженный свет, без анализатора. 200<sup>×</sup>. Белое – железо металлическое; кремное (различные оттенки) – титаномагнетит; серое и темно-серое – фазы шлака; черное – поры; оранжевое – выделения мелких «оранжевых» зерен: *a* – измененная кайма по контуру зерна, обусловленная различной степенью изменения его состава; *б* – блоковая структура зерен, обусловленная различной степенью изменения его состава; *в* – различная степень изменения двух зерен титаномагнетита в окружении металлической губки и шлака; *г* – разобщение очень измененного зерна титаномагнетита на разобщающиеся блоки; *д* – перекристаллизация измененного зерна титаномагнетита; *е* – начало изменения зерен титаномагнетита с развитием в них тонкой вкрапленности Fe<sup>0</sup>

При температуре 1200–1250 °С металлическое железо концентрируется в отдельных участках окатыша, формируя пятнистые структуры «блестящих пятен», чередующихся с матовой шлаковой фазой (рис. 2, в).

Следует отметить, что процесс восстановления титаномагнетитовых зерен после появления  $Fe^0$  и шлака фазы происходит одновременно в трех взаимосвязанных продуктах: остаточных зернах титаномагнетита,  $Fe^0$  и шлаковой фазе.

Дальнейший рост температуры до 1300 °С приводит к увеличению выделений  $Fe^0$  (рис. 2, *з*), а 10–15-минутная выдержка способствует повышению интенсивности восстановления крупных титаномагнетитовых зерен.

Повышение температуры восстановления до 1450–1470 °С способствует выносу  $Fe^0$  из «ильменитовой сетки» зерна. Образовавшееся  $Fe^0$  при выдержки 5–10 мин мигрирует и присоединяется к образовавшимся на периферии областям металлической фазы.

Таким образом, в восстанавливаемом материале образуется сферическая пустотелая скорлупа из шлаковой титаносодержащей фазы, к которой примыкает скоагулированное выделение  $Fe^0$ . Также в скорлупе могут находиться шаровидные выделения  $Fe^0$ , которые не успели мигрировать [7], [8].

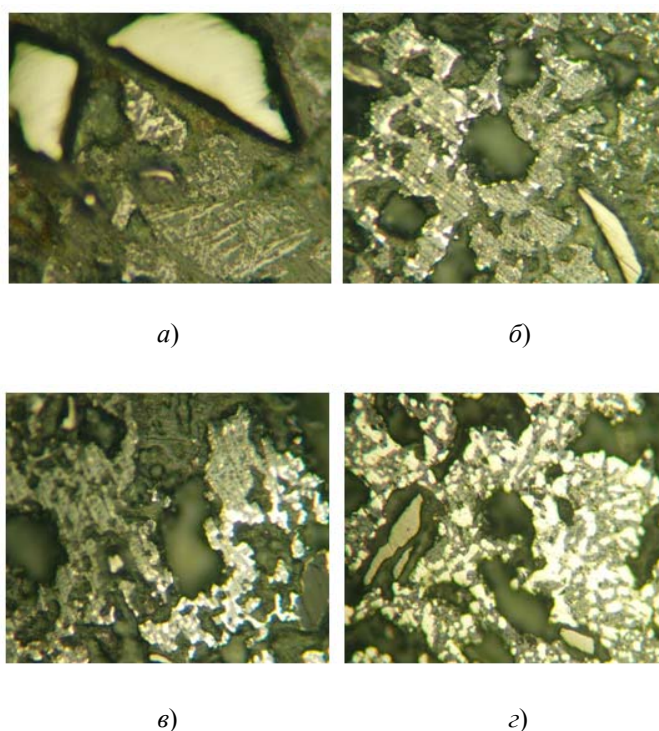


Рис. 2. Формирование шлака. Отраженный свет, без анализатора. 200<sup>×</sup>.

Белое – железо металлическое; кремовое (различные оттенки) – остаточные зерна титаномагнетита; различные оттенки серого – ильменит (*а*) и шлак; черное – поры: *а* – «сетка ильменита» – остаточная от структуры распада твердого раствора в очень измененном зерне титаномагнетита; *б* – начало формирования участков шлака на месте зерен титаномагнетита (видны контуры) и выделения  $Fe^0$  за их пределами; *в* – разобщение участков шлака и  $Fe^0$  (пятнистая текстура); *з* – развитие укрупняющейся губки  $Fe^0$  в сростании со шлаком, видны контуры рудного зерна с остатками измененного титаномагнетита

### Заключение

Изучение особенностей структурных преобразований в титаномагнетитовых окатышах при их твердофазном карботермическом восстановлении показало принципиальную возможность получения железосодержащего сплава и титаносодержащего продукта. Для этого необходимо:

– предварительное доизмельчение крупнозернистого концентрата до крупности не менее 96–99 % класса –0,05 мм с целью интенсификации процесса и снижения энергетических затрат;

– ведение процесса восстановления в две стадии: 1 – нагрев и предварительная выдержка титаномагнетитовых окатышей при температуре 1300 °С в течение не менее 20 мин; 2 – выдержка при температуре около 1500 °С в течение 5–10 мин.

Полученный восстановленный продукт легко поддается дроблению и измельчению, после чего разделяется под воздействием магнитного поля на магнитную и немагнитную фракции. Магнитная фракция представлена металлической фазой ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ) с содержанием до 95 % Fe, 1,5 % Ti, 0,4 % V, а немагнитная – титаносодержащим продуктом следующего состава: 50–55 %  $\text{TiO}_2$ , 5–8 % FeO, 0,4 %  $\text{V}_2\text{O}_5$ .

### Литература

1. Олейник, Т. А. Анализ разработанных технологий обогащения комплексных коренных титаносодержащих руд Украины / Т. А. Олейник // Вісник Криворізького технічного університету : зб. наук. праць. – Кривий Ріг, 2007. – С. 92–96.
2. Разработка технологии обогащения комплексных руд Крапивенского месторождения / Л. С. Воробьева [и др.] // Новое в технологии, технике переработки минерального сырья : сб. науч. тр. / Механообрчермет. – Кривой Рог, 2007. – С. 53–57.
3. Зима, С. Н. Минералого-петрографические особенности апатит-ильменит-титаномагнетитовой руды Крапивенского месторождения / С. Н. Зима // Новое в технологии, технике переработки минерального сырья : сб. науч. тр. / Механообрчермет. – Кривой Рог, 2007. – С. 40–52.
4. Kharytonov, V. M. Titanium potential of Ukraine as a constituent of development strategy for raw material base of Europe / V. M. Kharytonov // Геолого-мінералогічний вісник КНУ. – 2013. – № 1–2. – С. 49–53.
5. Зима, С. Н. Особенности титаномагнетита Крапивенского месторождения на Волыне / С. Н. Зима, Д. Ю. Бабошко // Гор. журн. Казахстана. – 2015. – № 10. – С. 8–11.
6. Особенности карботермического восстановления титаномагнетитовых окатышей / Д. Ю. Бабошко [и др.] // Metallurg. и горноруд. пром-сть. – 2015. – № 1 (292). – С. 17–21.
7. Структурные преобразования зерен титаномагнетита в процессе карбометрического восстановления. Ч. 1 / Д. Ю. Бабошко [и др.] // Электрометаллургия. – 2015. – № 2. – С. 8–14.
8. Структурные преобразования зерен титаномагнетита в процессе карбометрического восстановления. Ч. 2 / Д. Ю. Бабошко [и др.] // Электрометаллургия. – 2015. – № 3. – С. 14–16.

Получено 04.04.2017 г.