

Асанов Антон Викторович

**ТВЕРДОФАЗНАЯ МЕТАЛЛИЗАЦИЯ И ЖИДКОФАЗНОЕ
РАЗДЕЛЕНИЕ ПРОДУКТОВ ВОССТАНОВЛЕНИЯ
ТИТАНОМАГНЕТИТОВЫХ РУД И КОНЦЕНТРАТОВ**

Специальность 05.16.02 –
«Металлургия черных, цветных и редких металлов»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Челябинск
2010

Работа выполнена в Южно-Уральском государственном университете
на кафедре пирометаллургических процессов.

Научный руководитель — доктор технических наук
Рощин Антон Васильевич.

Официальные оппоненты: доктор технических наук профессор — В.А.
Бигеев (ГОУ ВПО «Магнитогорский госу-
дарственный технический университет им.
Г.И. Носова»);
кандидат технических наук — Б.В. Воронин
(ЗАО «Ферросплав», г. Челябинск).

Ведущая организация — ОАО «Челябинский электрометаллургический
комбинат».

Защита состоится «_____» _____ 2010 года, в 14 часов, на засе-
дании диссертационного совета Д 212.298.01 при ГОУ ВПО «Южно-
Уральский государственный университет» по адресу: 454080, г. Челябинск,
проспект имени В.И. Ленина, 76, ауд. 1001.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Южно-Уральского
государственного университета.

Автореферат разослан «_____» _____ 2010 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета
докт. физ-мат. наук проф.

Мирзаев Д.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность. Постоянный рост потребления металлов ведет к истощению запасов рудного сырья, в первую очередь пригодного для переработки сложившимися эффективными технологиями. И хотя по разведанным запасам железных руд Россия занимает второе место в мире и обеспечение черной металлургии сырьем в целом не вызывает тревоги, в структуре запасов преобладают (около 85%) относительно бедные и комплексные руды.

Состояние сырьевой базы предприятий Южного Урала является одним из наиболее сложных вопросов развития черной металлургии Урала, главным образом Челябинской области, которая обеспечивает наибольшее производство стали в регионе (более 60 %). Объем привозного сырья на этих комбинатах составляет 80 %, причем железорудное сырье завозят из Белгородской области, Карелии, Украины, Казахстана и Восточной Сибири (за 2...4 тыс. км), что примерно удваивает его стоимость. Учитывая, что на такое же расстояние приходится перевозить и коксующийся уголь, вряд ли можно рассчитывать на благоприятную для этих предприятий конъюнктуру.

Принципиально возможен перевод заводов Южного Урала на переработку местного сырья. Челябинская область имеет огромные запасы железорудного сырья, способные обеспечить работу металлургического комплекса региона на многие десятилетия. Однако это либо труднодоступные и неосвоенные месторождения, либо сырье, требующее новых технологий переработки.

Основные запасы железорудного сырья на Южном Урале представлены титаномагнетитами. Их обогащение и переработка традиционными методами затруднены, что обусловлено особенностями химического и вещественного состава, в частности, высоким содержанием в титаномагнетитах оксидов титана и ванадия, дисперсностью и тонким проращением минералов.

Таким образом, несмотря на большие потенциальные возможности, черная металлургия Челябинской области в настоящее время практически не имеет местной сырьевой базы. Создание надежной на длительную перспективу сырьевой базы, освоение технологий переработки новых видов сырья являются и общегосударственными задачами.

Современные технологии извлечения металлов из руд базируются на результатах научных исследований ученых многих поколений. В их создание внесли существенный вклад и представители отечественных научных школ – московской (А.А. Байков, И.П. Бардин, Э.В. Брицке, В.П. Елютин, Н.П. Лякишев и др.), уральской (О.А. Есин, П.В. Гельд, Н.А. Ватолин и др.), а также украинской (М.И. Гасик и др.).

Одним из направлений повышения эффективности обогащения бедных и разделения комплексных титаномагнетитовых руд и концентратов может быть их предварительная металлизация. Для эффективной реализации этого процесса необходимо детально исследовать процессы, происходящие в рудах и концентратах на всех стадиях восстановления металлов. Актуальной является задача определения условий селективного восстановления металлов из

этих руд или формирования в руде достаточно крупных кристаллов железосодержащих и титансодержащих оксидов для их последующего разделения магнитной сепарацией или плавкой в электропечи восстановленного концентрата.

Цель и задачи исследования

Цель работы – экспериментально исследовать возможность двухстадийной бескоксовой переработки титаномагнетитов Южного Урала с получением 3-х промышленно значимых продуктов: ванадиевого чугуна, средне- и высокотитанистого шлаков. Для достижения этой цели необходимо решить следующие задачи:

- Исследовать фазовые превращения в титаномагнетитовых рудах и концентратах при твердофазном карботермическом восстановлении.
- Определить параметры твердофазной металлизации титаномагнетитовых концентратов.
- Исследовать условия жидкофазного разделения продуктов твердофазного восстановления титаномагнетитовых концентратов (металлической и шлаковой фаз).
- Изучить последовательность химических превращений в продуктах твердофазного восстановления титаномагнетитовых концентратов при жидкофазном разделении.
- Определить вязкость и температуру затвердевания высокотитанистых шлаков и оценить необходимость введения шлакообразующих добавок.

Объекты и методы исследований. В качестве объектов исследования использовали южно-уральские титаномагнетитовые руды и концентраты.

Привлекали комплекс экспериментальных методов исследования: петрографических, минералогических, рентгенофазовых, дериватографических, микрорентгеноспектральных. Применены методы компьютерного термодинамического моделирования с использованием программного комплекса «TERRA».

Научная новизна: Получены и проанализированы новые данные о физико-химических процессах, протекающих при двухстадийной переработке титаномагнетитовых руд и концентратов, а именно:

- Экспериментально установлена последовательность химических превращений при твердофазной металлизации титаномагнетитовых руд и концентратов. Определен начальный и конечный фазовый состав продуктов твердофазного восстановления металлов из исследуемых руд и концентратов.
- Определена температура начала восстановления металлов (железа, титана) и параметры твердофазной металлизации титаномагнетитовых концентратов.
- Выполнен термодинамический анализ химических превращений при твердофазной металлизации титаномагнетитовых концентратов. Показано изменение количества и состава продуктов восстановления в зависимости от расхода восстановителя и равновесное содержание основных фаз.

- Экспериментально изучены условия жидкофазного разделения шлаковой и металлической фаз титаномагнетитовых концентратов после твердофазного восстановления.

- Выполнен термодинамический анализ процессов, протекающих в расплавах при жидкофазном разделении продуктов углеродотермического твердофазного восстановления ильменитовых концентратов. Показана последовательность химических превращений в продуктах твердофазного восстановления титаномагнетитовых концентратов при жидкофазном разделении.

- Экспериментально получены зависимости влияния состава на вязкость и температуру начала затвердевания высокотитанистых шлаков.

Практическая значимость. Предложена двухстадийная бескоксовая схема переработки южноуральских титаномагнетитов с получением ванадиевого чугуна, средне- и высокотитанистого шлака, пригодных для дальнейшей переработки существующими промышленными способами. Схема позволяет комплексно перерабатывать титаномагнетитовые руды в полезные продукты, что существенно расширит сырьевую базу черной металлургии.

Апробация работы и публикации. По теме диссертации опубликованы 8 работ, из них 6 в изданиях, включенных в перечень ВАК. Результаты работы доложены на XIII и XIV международных научных конференциях «Современные проблемы электрометаллургии стали» (г. Челябинск, 2007 и 2010 гг.), 62-й и 63-й научных конференциях профессорско-преподавательского состава, аспирантов и сотрудников ЮУрГУ (г. Челябинск, 2009 и 2010 гг.).

Объем и структура диссертации

Диссертация состоит из введения, трех глав и заключения. Содержание работы изложено на 140 страницах машинописного текста, включая 38 иллюстраций, 19 таблиц, список использованных источников из 115 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

ХАРАКТЕРИСТИКА ОБЪЕКТА ИССЛЕДОВАНИЯ

Анализ литературных данных показал, что титаномагнетитовые и ильменит-титаномагнетитовые руды Челябинской области, общие запасы которых составляют более десяти миллиардов тонн, в настоящее время металлургическими предприятиями области практически не используются. Однако при комплексной переработке они могут быть ценным источником сырья для выплавки чугуна, качественной стали, производства ферросплавов ванадия и титана, металлического титана и пигментного диоксида титана для лакокрасочной промышленности.

Комплексная переработка титаномагнетитовых руд требует их разделения на железо-ванадиевый и титановый продукты. Титаномагнетиты южно-уральских месторождений труднообогатимы, поскольку железосодержа-

щие и титансодержащие оксиды либо образуют твердые растворы, либо находятся в тонком проращении минералов. При обогащении руд Медведёвского и Копанского месторождений получают ильменитовые и среднетитанистые или железотитанованадиевые концентраты. По содержанию диоксида титана как железо-ванадиевый, так и титановый концентраты южноуральских титаномагнетитов являются некондиционными и не могут перерабатываться существующими методами: титановый концентрат – потому, что имеет слишком низкое содержание TiO_2 для эффективной переработки на пигментный диоксид титана серноокислотным методом; железо-ванадиевый концентрат – потому, что имеет слишком высокое содержание TiO_2 , обуславливающее сложность переработки в доменных печах.

Наиболее экономичным и приемлемым процессом переработки этих руд является двухстадийный процесс, предусматривающий металлизацию концентратов с последующим разделением металлических и неметаллических фаз пирометаллургическим или другим способом.

На основании анализа литературных данных сформулированы основные задачи исследований по повышению эффективности комплексной переработки титаномагнетитов.

ХАРАКТЕР И ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ ПРЕОБРАЗОВАНИЙ В КУСКОВЫХ РУДАХ И КОНЦЕНТРАТАХ ЮЖНОГО УРАЛА ПРИ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОМ НАГРЕВЕ

Преобразования в титаномагнетитовой руде

Эксперименты проводили в герметизированной печи сопротивления с графитовым нагревателем (печи Таммана). В корундовые тигли, помещали образцы кусковых руд и засыпали порошком восстановителя – графитом.

Тигли помещали в рабочую зону печи с графитовым нагревателем, печь герметизировали, нагревали до необходимой температуры (1100...1300 °С) и выдерживали в течение от 30 до 420 минут. После выдержки печь отключали и образцы охлаждали вместе с печью до комнатной температуры. Охлажденную установку разгерметизировали, тигли извлекали, образцы разрезали пополам и шлифовали по плоскости разреза. Полученные аншлифы изучали вместе с образцами исходных руд на металлографических и рудных микроскопах методами минераграфии и петрографии в отраженном свете, а отдельно выделенные фазы – в проходящем свете в иммерсионных препаратах.

Установлено, что исходная титаномагнетитовая руда представляет собой твердый раствор оксидов титана в магнетите. В руде присутствуют также единичные зерна ильменита. Количество растворенного в магнетите титана изменяется в объеме каждого зерна и существенно отличается в разных зернах.

Нагрев титаномагнетитовой руды в восстановительных условиях приводит к частичному распаду раствора с обособлением ильменита в титаномагнетите (рис. 1). Однако высокая дисперсность выделений ильменита так-

же препятствует механическому разделению ильменита и магнетита.

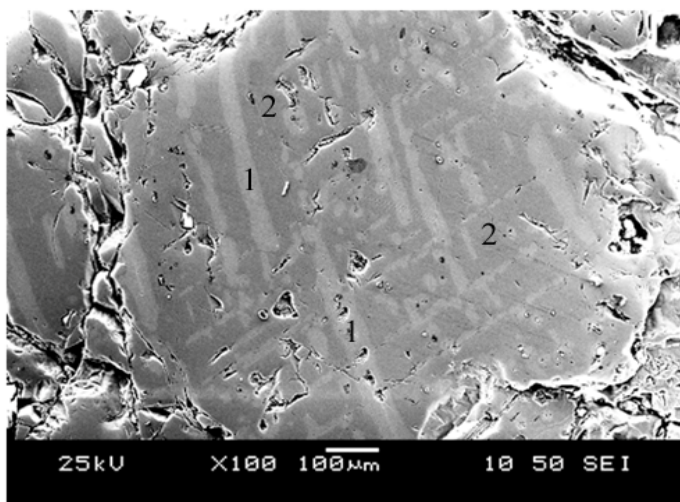


Рис. 1. Решетчатая структура термического распада титаномагнетита:

1 – ильменит, 2 – титаномагнетит

После выделения влаги из гидратированных силикатов и избыточного ильменита из титаномагнетита в зернах титаномагнетита происходит выделение металлического железа в виде отдельных металлических частиц, заключенных в «шлаковую» силикатную фазу.

Эти новообразования (металлические и шлаковые) выделяются на поверхности исходных зерен титаномагнетита, а также по границам кристаллографических блоков внутри исходного зерна титаномагнетита и дробят

исходное зерно на более мелкие блоки.

В дальнейшем на поверхности образовавшихся после выделения железа зерен ильменита образуется оболочка новой фазы. По результатам минералогического и петрографического анализов она определяется как дититанат железа $\text{FeO} \cdot 2\text{TiO}_2$. Любопытно отметить, что эта фаза выявляется только в виде оболочки, окаймляющей постепенно уменьшающиеся (как бы «тающие») зерна ильменита. «Тающее» зерно ильменита оставляет после себя разветвленный металлический каркас – металлическую губку, промежутки которой заполнены шлаковой фазой.

После исчезновения ильменита остаток дититаната железа распадается с образованием еще более дисперсной структуры распада, состоящей из металлической и оксидной фазы. Последняя резко отличается от других оксидов оптическими свойствами. По оптическим свойствам эту фазу можно уверенно отнести к аносовиту.

В результате конечными продуктами восстановления титаномагнетитовой руды углеродом при нагреве в наших условиях являются металлическое железо, комплексный оксид титана (Ti^{4+} , Ti^{3+} , Ti^{2+} – аносовит) и шлаковая фаза.

Параметры твердофазной металлизации концентратов титаномагнетитовых руд

Учитывая неоднородный состав руды даже в пределах одного куска, далее эксперименты по твердофазному восстановлению проводили с концентратами (табл.1). Концентраты 1-4 в измельченном до фракции минус 1 мм состоянии смешивали порошком размолотых графитированных электродов. Смеси тщательно перемешивали и брикетировали на связке из нитроцеллюлозного лака.

Таблица 1

Химический состав концентратов (мас. %)

	Fe	TiO ₂	V ₂ O ₅	MnO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO
железо-ванадиевый								
медведёвский (1)	59,02	11,78	1,05	1,09	1,94	1,35	0,85	–
кусинский (2)	61,05	7,25	1,00	0,95	2,93	1,03	1,12	1,41
ильменитовый								
копанский (3)	37,60	44,74	0,25	1,32	1,83	0,98	1,20	1,31
кусинский (4)	35,86	42,65	0,32	0,90	3,35	2,98	2,10	1,63

Для исследования процессов твёрдофазной металлизации брикеты (таблетки диаметром 20 мм и высотой 10 мм) нагревали во взвешивающей муфельной печи до 1200 °С со скоростью 10 °С/мин и выдерживали в течение 1, 2 или 3-х часов при температуре 1000, 1100, 1200 °С. Для уточнения процессов, протекающих в интервале 900...1200 °С, порошкообразные образцы смесей концентратов с восстановителем исследовали методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на установке STA 409 PC/PGLuxx, а на дериватографе Q-1500D провели термический анализ поведения железо-ванадиевого (1) и ильменитового (3) концентратов с восстановителем при нагреве со скоростью 15 °С/мин до температуры 1500 °С. Кроме того, осуществили изотермическую выдержку таблеток в высокотемпературной муфельной печи в течение 3-х часов при температуре 1300 °С.

После охлаждения таблеток изготавливали шлифы. Анализ химического состава исходного концентрата, металлических и оксидных новообразований в рудных зернах восстановленных образцов проводили с использованием электронного микроскопа JSM-6460LV, оборудованного волновым и энергодисперсионным анализаторами. Исходные фазы, а также фазы, полученные после выдержки при температуре 900 °С и 1300 °С, подвергали рентгенофазовому анализу на дифрактометре ДРОН-4.

Результаты исследования фаз в исходных концентратах и после восстановительного нагрева показали, что восстановление металлов из концентратов развивается в объеме многофазной системы. Последовательность превращений в образцах руды и концентратов после выдержки в контакте с углеродом аналогична. Отличаются лишь масштабы изменений – при восстановлении концентратов преобразования носят более глубокий характер как по размерам измененной зоны, так и по сути химических превращений.

Зависимость скорости изменения массы от температуры (рис. 2) имеет явно выраженный двухступенчатый характер восстановления с частичным наложением пиков восстановления железа (первый пик) и титана (второй пик).

Сопоставление результатов исследований фазовых составов исходных концентратов и продуктов их металлизации, результатов микрорентгеноспектрального анализа фаз и анализа дериватограмм свидетельствует о том, что:

1) восстановление железа из железо-ванадиевых концентратов твёрдым углеродом в условиях динамического нагрева со скоростью 15 °С/мин

начинается при температуре 1080...1110 °С; а температура начала восстановления железа из ильменитовых концентратов составляет порядка 1130 °С;

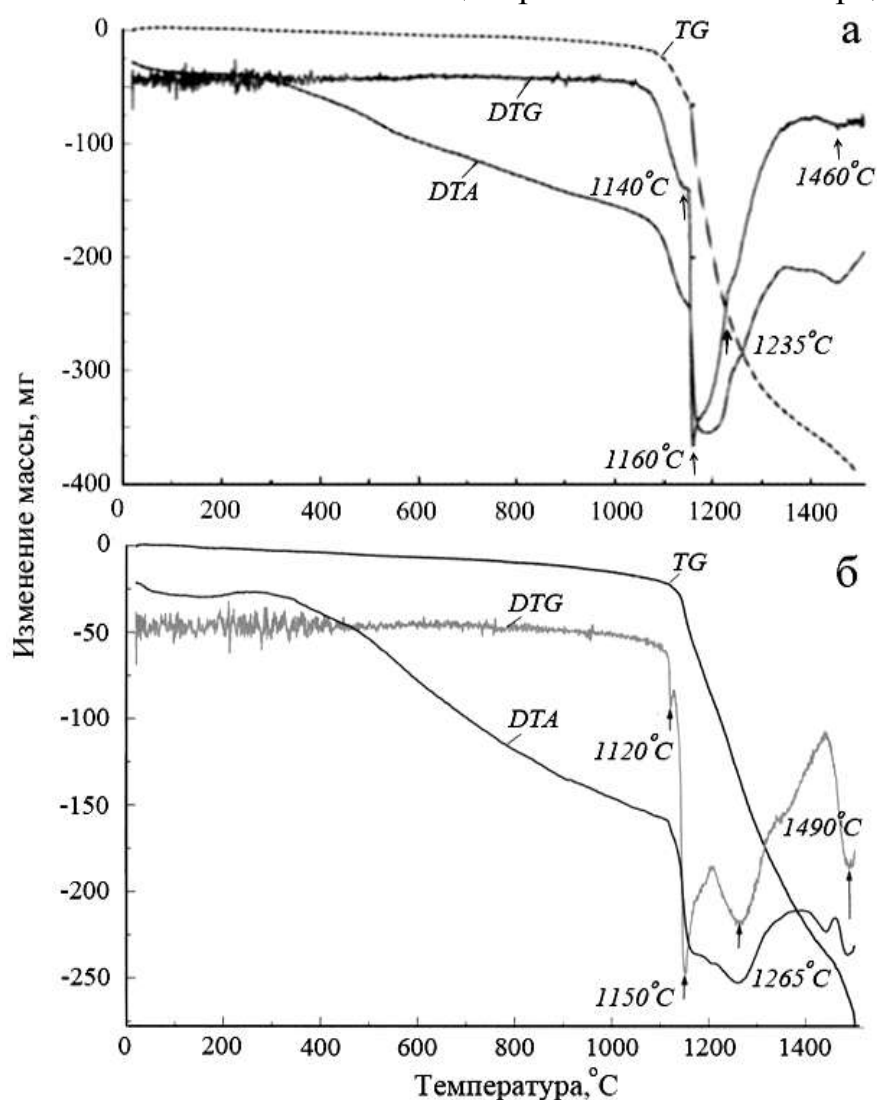


Рис. 2. Изменение массы образца при восстановительном обжиге концентратов железо-ванадиевого 1 (а) и ильменитового 3 (б)

2) восстановление титана из концентратов начинается при температуре 1210...1215 °С и достигает максимальной скорости при температуре 1235...1265 °С;

3) восстановление железа в процессе динамического нагрева концентратов со скоростью 15 °С/мин не завершается даже при достижении температуры 1500 °С. Для завершения процесса восстановления железа необходима выдержка реагентов при температуре не менее 1100 °С.

Установлено (рис. 3), что для практически полного восстановления железа при минимальном восстановлении титана целесообразна выдержка смеси железо-ванадиевых и ильменитовых концентратов с углеродом при температуре 1200 °С в течение 40 и 80 минут соответственно, что позволит сократить время по сравнению с выдержкой при температуре 1000, 1100 °С и предотвратить восстановление титана при 1300 °С.

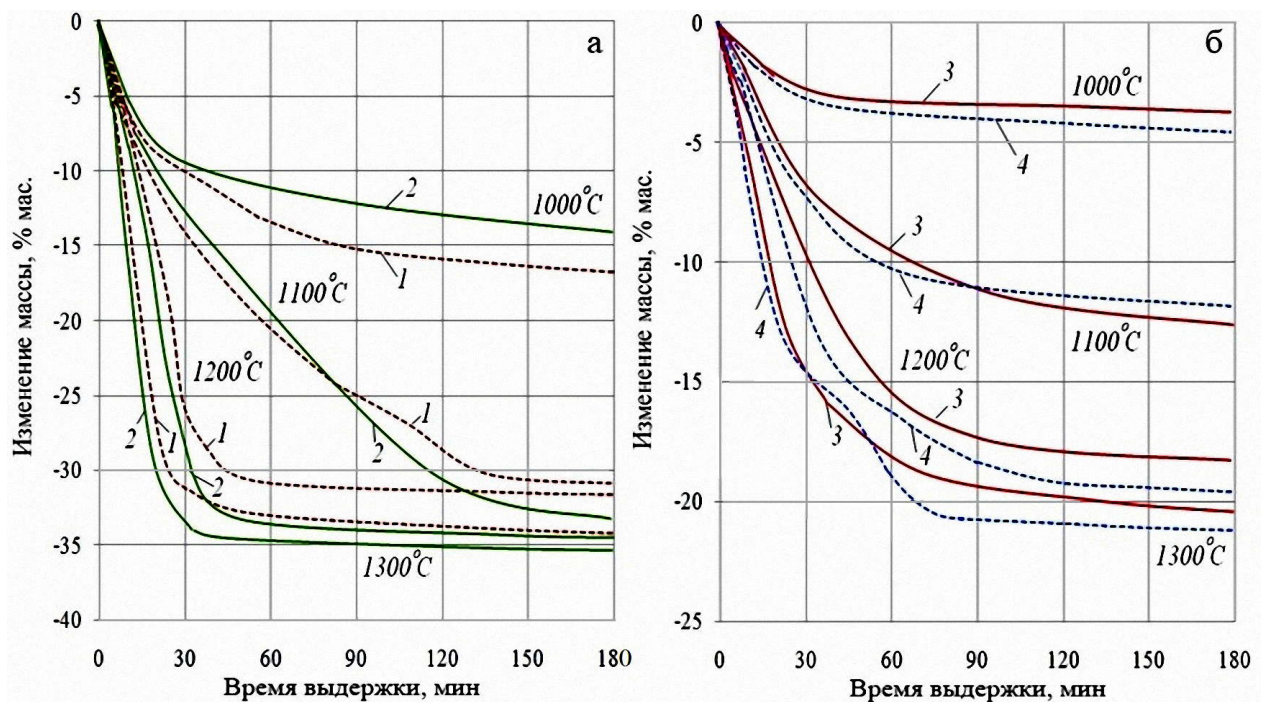


Рис. 3. Изменения массы железо-ванадиевых (а) и ильменитовых (б) концентратов при восстановительном обжиге

Термодинамический анализ химических превращений при твердофазной металлизации титаномагнетитовых концентратов

Для описания процессов, протекающих при твердофазной металлизации концентратов, выполнен термодинамический анализ с использованием программного комплекса «TERRA». Он позволил определить состав компонентов системы, выделить реакции, ответственные за образование наиболее представительных компонентов и фаз системы, определить характеристики и температурную последовательность химических и фазовых превращений в конденсированных средах, прогнозировать образование фаз и компонентов.

Методика расчетов равновесных состояний состоит в следующем. После ввода состава смеси (концентратов и кокса) и двух термодинамических параметров, соответствующих конечному равновесному состоянию, программа из имеющихся в исходном состоянии химических элементов комбинирует все возможные простые и сложные соединения, для которых есть термодинамические характеристики в базе данных. Далее программа методом итерационных расчетов определяет те вещества и их количества, сумма энтропий которых обеспечивает максимальное значение энтропии всей системы при заданных термодинамических условиях. Вычисленный подобным образом состав системы считается равновесным.

Оптимальную концентрацию восстановителя в шихте выбирали на основании результатов серии предварительных вычислений с различным содержанием восстановителя и при разных температурах (рис. 4).

Расчеты показывают, что продукты восстановления титаномагнетитовых руд и концентратов будут отличаться содержанием углерода в металлической фазе. В условиях недостатка восстановителя должна образоваться ме-

таллическая фаза. При восстановлении нарастающим количеством восстановителя содержание углерода в металле увеличивается.

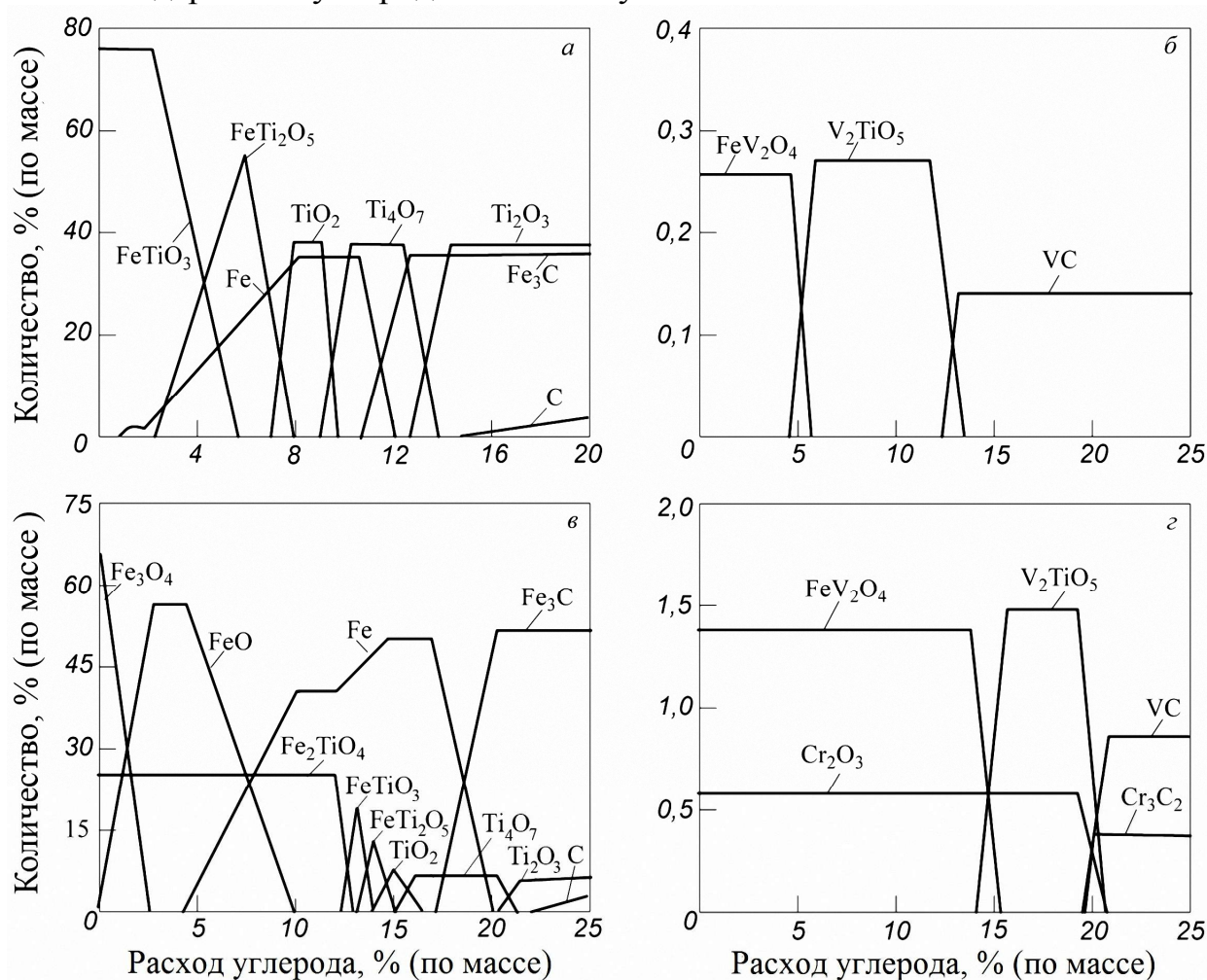


Рис. 4. Изменение состава и количества продуктов восстановления в зависимости от расхода углерода при 1300 °С: *а* и *б* – ильменитового концентрата; *в* и *г* – железо-ванадиевого концентрата исследований

Полученные результаты свидетельствуют о том, что для восстановления железа и ванадия в составе шихты необходимо иметь 13 и 21 мас. % углерода соответственно для ильменитового и железо-ванадиевого концентратов. При таком расходе углерода железо и ванадий полностью восстанавливаются до карбидов. При большем количестве углерода наряду с железом и ванадием начинает восстанавливаться титан с образованием оксидов пониженной валентности. При избыточном содержании углерода в продуктах восстановления увеличивается доля свободного углерода.

Влияние температуры на состав продуктов восстановления ильменитового и железо-ванадиевого концентратов приведено на рис. 5.

Последующие исследования проводили для составов с выбранными величинами расхода углерода. В качестве переменного параметра задавали температуру T и с шагом 20 °С рассчитывали равновесные составы, начиная от температуры 500 °С. Такая последовательность расчета равновесных состояний соответствует постепенному нагреву шихты.

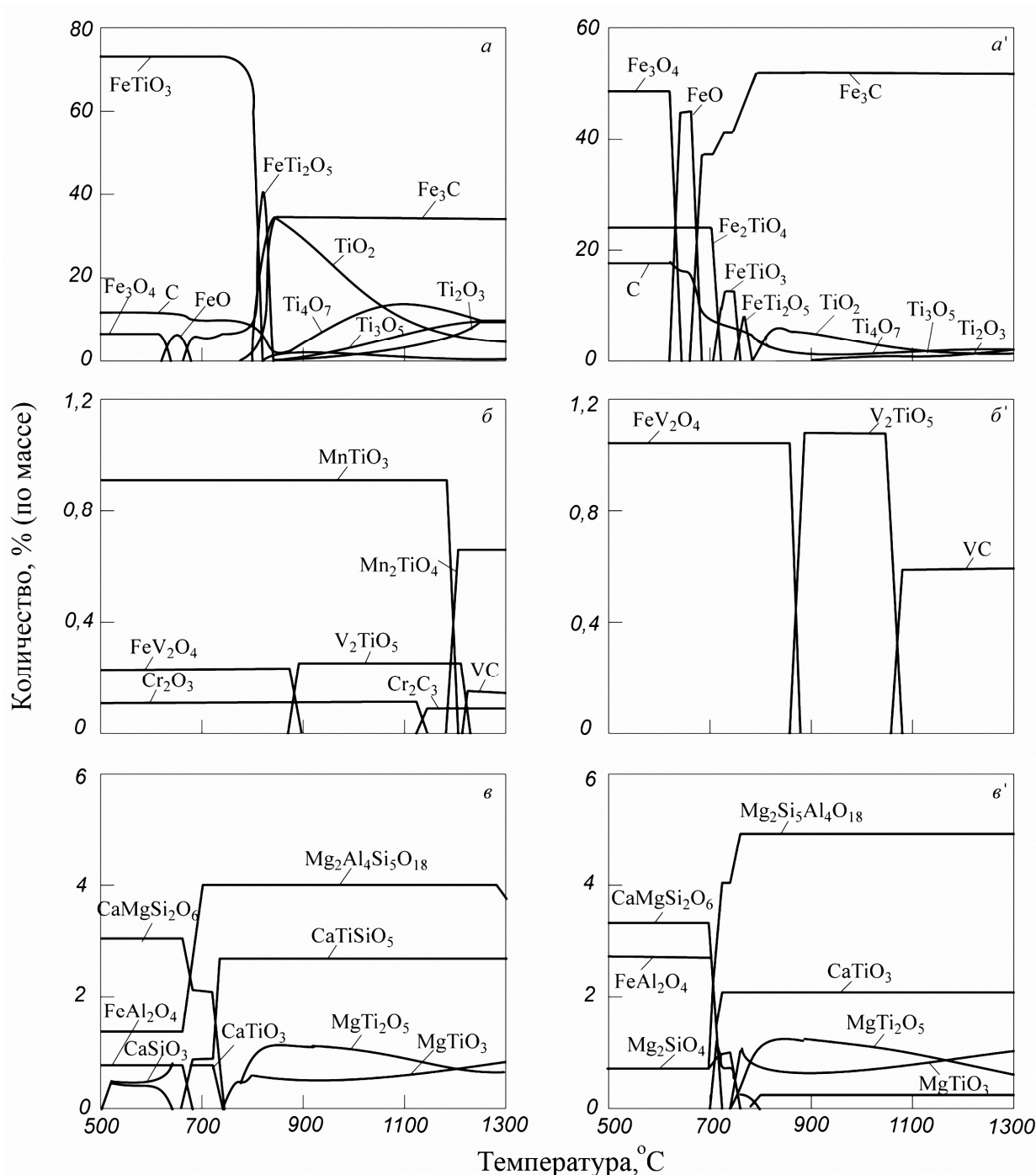


Рис. 5. Равновесное содержание основных фаз при нагреве с углеродом ильменитового (а, б, в) и железо-ванадиевого (а', б', в') концентратов, содержащих: а и а' – железо; б и б' – ванадий, хром, марганец; в и в' – невозстанавливаемые металлы

Видно, что при нагреве смеси концентрата и восстановителя металлы восстанавливаются в определенной последовательности, а процесс восстановления металлов носит ступенчатый характер. Это определяется температурными интервалами устойчивого существования каждого из продуктов восстановления в системе при данных условиях.

Из сопоставления экспериментальных данных и расчетов следует, что экспериментально определенные температуры восстановления железа, ванадия и титана значительно превышают расчетные значения. Однако, несмотря

на искажающее влияние кинетических особенностей реального процесса проявляется тенденция, установленная при термодинамическом моделировании.

Результаты термодинамического расчета находят качественное подтверждение в экспериментах по карботермическому восстановлению титаномагнетитовых концентратов.

Вследствие многоступенчатого распада (рис. 6) раствора (титаномагнетита) и комплексных соединений (ильменита и дититаната железа) конечные продукты твердофазного восстановления титаномагнетитовых руд и концентратов представляют собой чрезвычайно дисперсную металлическую губку, пропитанную оксидами титана и шлаковой фазы.



Рис. 6. Схема структурных превращений в титаномагнетитовой руде и концентратах под действием восстановителя

Разделить смесь металлических и оксидных фаз можно плавлением.

Для этого необходимо определить рациональные условия пирометаллургического разделения продуктов твердофазного восстановления титаномагнетитовых руд и концентратов.

ЖИДКОФАЗНОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ ПРОДУКТОВ ТВЕРДОФАЗНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ЖЕЛЕЗО-ВАНАДИЕВЫХ И ИЛЬМЕНИТОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ

Экспериментальное исследование жидкофазного разделения продуктов твердофазного восстановления

Для исследования процессов жидкофазного разделения брикеты выдержали в течение 40 и 80 минут при температуре 1200 °С для железо-ванадиевого и ильменитового концентратов соответственно и засыпали в графитовый тигель. По литературным данным температура плавления шлака после восстановления железа из ильменитового концентрата составит порядка 1800 °С, шлака железо-ванадиевого концентрата – 1550 °С. Поэтому к продуктам твердофазного восстановления ильменитового концентрата добавили известь в количестве 8...10 % от предполагаемой массы шлака, исходя из температуры плавления шлака 1650 °С.

Тигель поместили в печь Таммана, разогретую до температуры 1550...1600 °С и до температуры 1650...1700 °С для продуктов твердофазного восстановления железо-ванадиевого и ильменитового концентратов соответственно. Смесь быстро расплавляли, при этом в тигле образовывался жидкоподвижный расплав. Расплав перемешивали, выдерживали 3 минуты и выливали на металлическую плиту. Затвердевший металл в виде лепешки и шлак легко отделялись друг от друга. Из металла и шлака изготовили шлифы. Химический состав продуктов разделения определяли микрорентгеноспектральным методом с помощью микроскопа JSM-6460LV, а шлак подвергали рентгенофазовому анализу на дифрактометре ДРОН-4.

Состав металла и шлака после разделения продуктов твердофазного восстановления железо-ванадиевого и ильменитового концентратов представлен в табл. 2.

Таблица 2

Состав металла и шлака – продуктов жидкофазного разделения концентратов

Состав металла, мас. %					Состав шлака, мас. %									
Ti	Fe	C	V	Cr	TiO ₂	FeO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	MgO	MnO	Cr ₂ O ₃	V ₂ O ₅	
железо-ванадиевого														
<0,15	96,40	2,74	0,42	0,34	42,37	4,50	6,19	18,40	17,72	8,00	1,50	0,58	0,72	
< 0,15	96,70	2,60	0,45	0,24	42,00	4,20	6,50	19,00	17,00	8,30	1,70	0,50	0,80	
< 0,15	96,90	2,83	0,52	—	43,20	4,00	6,80	18,00	18,50	7,50	2,00	0,50	0,85	
ильменитового														
0,25	97,10	2,45	0,20	—	78,50	1,50	1,40	5,80	9,72	3,85	—	—	—	
0,10	96,99	2,66	0,25	—	80,30	1,70	1,70	5,00	9,00	4,01	—	—	—	
0,17	96,88	2,73	0,22	—	81,00	2,00	1,20	4,90	8,50	3,50	—	—	—	

Из приведенных данных следует, что в результате жидкофазного разделения продуктов твердофазного восстановления железо-ванадиевого и

ильменитового концентратов получен легированный ванадием чугун и титанистый шлак. В чугун из титаномагнетитовых концентратов переходит не более 0,50...0,85 % титана, основное же его количество остаётся в шлаковой фазе. Степень извлечения ванадия и хрома в металл составляет 65...70 %. Марганец и кремний в условиях эксперимента не восстанавливается и практически полностью переходят в шлак.

Содержание TiO_2 в шлаках, полученных при жидкофазном разделении продуктов твердофазного восстановления железо-ванадиевого концентрата, составляет 42,0...43,2 мас. % при относительно большом содержании оксидов кальция, кремния, алюминия и магния, что затрудняет переработку такого материала с целью извлечения титана. В перерасчете на TiO_2 содержание его в шлаках, полученных при жидкофазном разделении продуктов твердофазного восстановления ильменитового концентрата, составляет 78,5...82 мас. % при относительно невысоком содержании оксидов кальция, кремния, алюминия и магния, что позволяет перерабатывать такой материал с целью извлечения титана. Содержание оксидов железа в шлаке железо-ванадиевого концентрата находится в пределах 4,0...4,5 %, а в шлаке ильменитового концентрата 1,5...2 %. Содержание железа в чугуне превышает 96 %.

Показано, что особенностью окислительно-восстановительных процессов в процессе разделительной плавки продуктов твердофазного восстановления является дополнительное восстановление металлов углеродом металлической фазы. Это следует из результатов анализа содержания углерода в металлической фазе после твердофазной металлизации железо-ванадиевого (4,7 % C) и ильменитового (3,5...4 % C) концентратов и металлической фазы после разделения продуктов твердофазного восстановления соответственно 2,6...2,83 % C и 2,45...2,72 % C.

Особый интерес представляет поведение в процессе жидкофазного разделения ванадия, поскольку он является ценным и дефицитным легирующим элементом. В начале процесса жидкофазного разделения отношение концентрации ванадия в шлаке к концентрации его в чугуне характеризуется относительно большой величиной, то есть ванадий концентрируется в шлаке. По мере восстановления железа из шлаковой фазы начинает восстанавливаться и ванадий. При жидкофазном разделении ванадий, согласно микрорентгеноспектральному анализу и результатам расчётов, восстанавливается из соединений с оксидами титана. Поскольку восстановление протекает из достаточно прочного соединения, то степень извлечения ванадия в металл составляет 65...70 %. Оставшейся в шлаке ванадий находится, в основном, в соединениях с оксидами титана и кальция.

Ванадий и хром, содержащиеся в чугуне, находятся не только в растворе, но обнаруживаются и в составе комплексных карбидо-сульфидных включений. Содержание ванадия и хрома в этих включениях достигает 18 и 6 мас. % соответственно. Титан в чугуне образует карбонитридные включения.

Таким образом, в результате твердофазной металлизации железо-

ванадиевых и ильменитовых концентратов и последующего быстрого плавления и жидкофазного разделения продуктов металлизации удалось практически полностью перевести железо в металлическую фазу и почти полностью сохранить титан в оксидной фазе. При этом ванадий и хром восстанавливаются и переходят в металл на 60...70 %, а марганец и кремний практически не восстанавливаются и остаются в шлаке.

Термодинамический анализ процессов в расплавах продуктов твердофазного восстановления титаномагнетитовых концентратов

Для описания процессов, протекающих при жидкофазном разделении, выполнен термодинамический анализ с использованием программного комплекса «TERRA». Для описания состава жидких шлака и металла применяли модель идеального раствора продуктов взаимодействия (ИРПВ) (рис. 7).

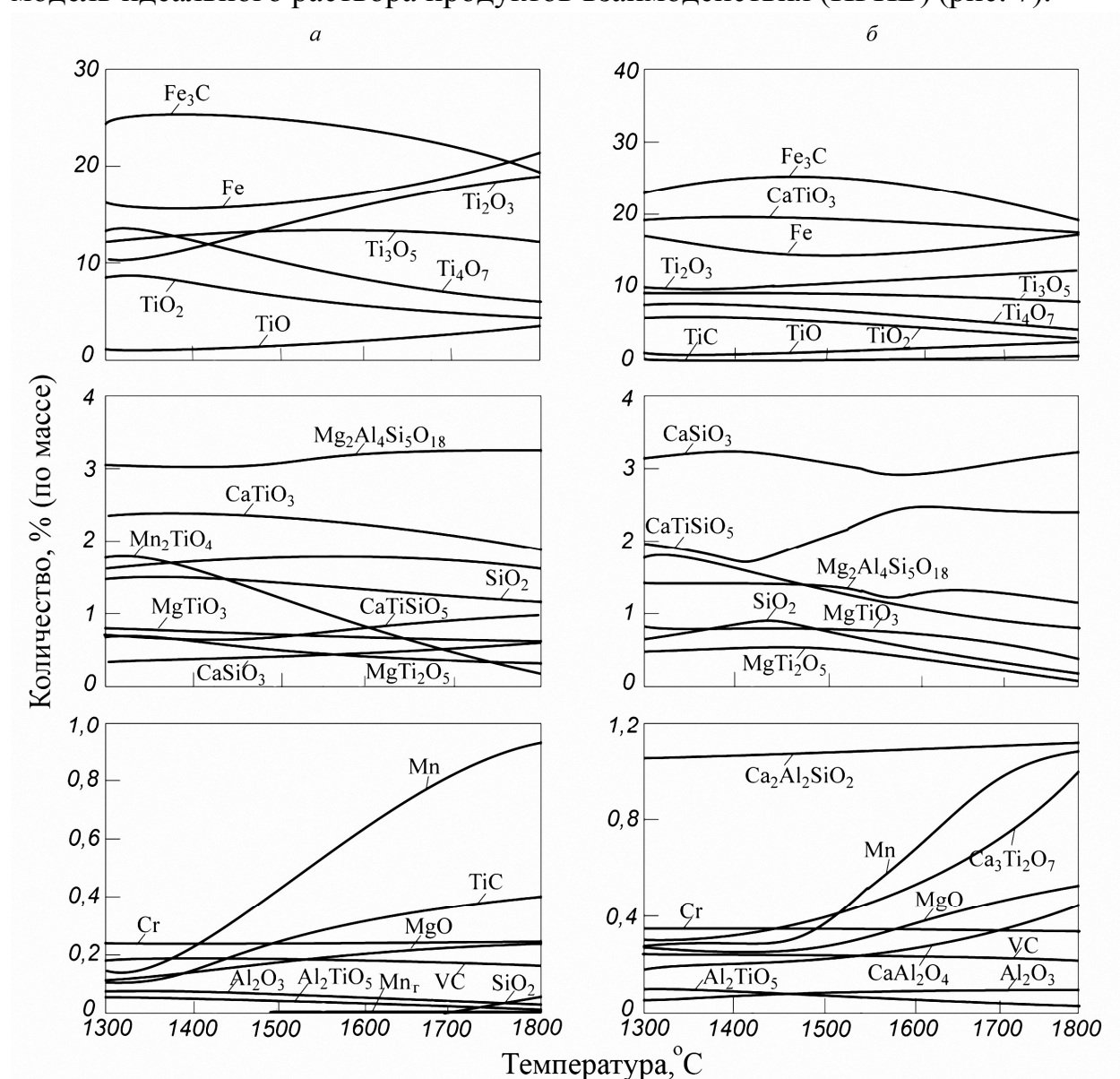


Рис. 7. Равновесное содержание веществ в расплавах продуктов твердофазного восстановления без добавления (а) и с добавлением оксида CaO (б)

Результаты расчётов свидетельствуют о том, что в металлической фазе при жидкофазном разделении продуктов твердофазного восстановления без использования флюса с увеличением температуры наблюдается уменьшение содержания карбидов железа и ванадия и увеличение содержания металлических железа, ванадия и марганца.

При температуре 1360...1380 °С углерод металлической фазы начинает восстанавливать титан. В результате с увеличением температуры увеличивается доля оксидов титана низших валентностей, т.е. TiO и Ti_2O_3 , и уменьшается доля TiO_2 , Ti_3O_5 и Ti_4O_7 .

Поскольку оксид кальция значительно снижает вязкость и температуру плавления высокотитанистых шлаков, то выполнен расчет с введением до 10 мас. % флюсующей добавки CaO (рис. 7, б).

При участии оксида кальция в шлаковой фазе образуются относительно прочные титанаты кальция $CaTiO_3$. Поскольку оксиды титана связываются в термодинамически прочные соединения, то восстановление титана из этих соединений углеродом металлической фазы затрудняется. В результате доля оксидов титана низших валентностей уменьшается практически в два раза по сравнению с результатами расчетов без добавки CaO . При наличии CaO расширяется также температурный интервал устойчивости карбидов железа. Это приводит к уменьшению расхода углерода на восстановление высших оксидов титана. В результате восстановление титана углеродом металлической фазы происходит в температурном интервале 1460...1480 °С, что на 100 °С выше, чем без добавки CaO .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЯЗКОСТИ И ТЕМПЕРАТУРЫ ЗАТВЕРДЕВАНИЯ ВЫСОКОТИТАНИСТЫХ ШЛАКОВ

Для определения условий процесса разделения металлической и шлаковой фаз необходимо исследование физических свойств шлаковой фазы, важными из которых являются вязкость и температура затвердевания. От температуры затвердевания шлаков зависит расход энергоносителей, а также значение температуры, необходимой для ведения процесса. Скорость разделения металла и шлака зависит от вязкости шлака.

Вязкость и температура затвердевания шлаков, содержащих до 60 % TiO_2 , изучены довольно детально советскими и зарубежными исследователями. Что касается высокотитанистых шлаков, то имеются весьма ограниченные публикации об их свойствах.

В связи с этим целью данного раздела работы было экспериментальное исследование влияния химического состава и температуры на вязкость высокотитанистых шлаков системы $TiO_2 - CaO - SiO_2 - FeO - MgO - Al_2O_3$ и получение математической зависимости вязкости и температуры начала затвердевания шлака от его состава в виде полинома n-ой степени:

$$y = b_0 + \sum_i b_i x_i + \sum_{i \neq j} b_{ij} x_i x_j + \dots,$$

где y – параметр оптимизации шлака (вязкость и температура затвердевания);

x_i – содержание i -го компонента, мас. %;

b_i – коэффициенты полинома, характеризующие влияние компонента шлака на параметр оптимизации;

b_{ij} – коэффициенты парного взаимодействия компонентов.

Для определения влияния компонентов шлака на вязкость и температуру затвердевания, а также нахождения уравнений связи свойств шлака с его составом в виде полинома в работе был применен метод полного факторного эксперимента (ПФЭ 2⁴). Изменяющимися добавками при составлении матрицы планирования являлись содержания оксидов FeO, CaO, SiO₂, Al₂O₃ в расплаве.

Получены уравнения, связывающее вязкость и температуру начала затвердевания шлака с составом:

$$\eta = 5,24 - 1,11 (\% \text{ FeO}) - 0,42 (\% \text{ SiO}_2) - 1,05 (\% \text{ CaO}) + 0,60 (\% \text{ Al}_2\text{O}_3) - 0,322 (\% \text{ Al}_2\text{O}_3)(\% \text{ CaO}), \text{ мПа}\cdot\text{с};$$

$$T_{\text{затв}} = 1685 - 44 (\% \text{ FeO}) - 28,37 (\% \text{ SiO}_2) - 59,05 (\% \text{ CaO}) + 5,63 (\% \text{ Al}_2\text{O}_3) - 6,13 (\% \text{ FeO}) (\% \text{ SiO}_2) - 2,25 (\% \text{ FeO})(\% \text{ CaO}) - 3,19 (\% \text{ SiO}_2)(\% \text{ CaO}) - 3,21 (\% \text{ SiO}_2)(\% \text{ Al}_2\text{O}_3) + 6,20 (\% \text{ CaO})(\% \text{ Al}_2\text{O}_3), ^\circ\text{C}.$$

Характер зависимости вязкости от температуры свидетельствует о том, что опытные шлаки – короткие с высокой кристаллизационной способностью, вязкость их при охлаждении резко увеличивается в узком температурном интервале. Как показали экспериментальные исследования, вязкость шлаков в зависимости от состава изменяется в пределах 0,003...0,009 Па·с, в то время как температура начала затвердевания этих же шлаков изменяется в пределах 1532...1805 °С. Температура начала затвердевания по сравнению с вязкостью – более чувствительный параметр к изменению состава шлака, следовательно, для создания лучших условий разделения шлака и металла предпочтительнее снижать температуру затвердевания шлака.

Вязкость титановых шлаков зависит от присутствия в расплаве комплексных анионов. Титан в шлаковом расплаве может образовывать комплексный анион TiO_6^{8-} , который является структурной составляющей химического соединения Ti_3O_5 (аносовит).

Изменение состава шлака путем введения в шихту разжижающих добавок возможно лишь до определенного предела, так как необходимо получить шлак, пригодный для производства пигментного диоксида титана или металлической губки. Разжижение шлака таким способом приводит к повышению количества шлака, следовательно, к уменьшению содержания оксидов титана в шлаковой фазе и увеличению расхода электроэнергии на протекание процесса жидкофазного разделения.

Наиболее сильно понижает вязкость и температуру затвердевания FeO. Поэтому необходимо в шлаках поддерживать содержание FeO на уровне 5 %. Как было показано ранее, положительное влияние на процессы

восстановления и температуру плавления оказывает СаО. Содержание СаО должно составлять 5...8 %. При этих условиях получается высокотитанистый шлак с температурой затвердевания 1670...1690 °С, пригодный для дальнейшей переработки на пигментный диоксид титана, либо на титановую губку.

Основные результаты и выводы

1. Подтверждена целесообразность переработки титаномагнетитовых руд и концентратов южно-уральских месторождений по двухстадийной схеме.

2. Экспериментально установлена последовательность химических превращений, протекающих в титаномагнетитовых рудах и концентратах при карботермическом твердофазном восстановлении. Определен начальный и конечный фазовый состав продуктов твердофазного восстановления металлов из исследуемых концентратов. Установлено, что конечными продуктами восстановления титаномагнетитовой руды и концентратов углеродом при нагреве до температуры 1300 °С являются металлическое железо и чугун соответственно, комплексный оксид титана (Ti^{4+} , Ti^{3+} , Ti^{2+} – аносовит) и шлаковая фаза.

3. Экспериментально выявлено, что восстановление железа до металла из магнетита начинается при температуре 1080...1110 °С, а из ильменита – при температуре 1130 °С; восстановление титана до его оксидов пониженной валентности из ильменита обнаруживается при температуре более 1215 °С. Получены время и температура изотермической выдержки, необходимые для твердофазного восстановления железа из титаномагнетитовых концентратов.

4. Выполнен термодинамический анализ химических превращений при твердофазной металлзации титаномагнетитовых концентратов. Показано изменение количества и состава продуктов восстановления в зависимости от расхода углерода и равновесное содержание основных фаз при нагреве с углеродом. Установлено, что металлы восстанавливаются в определенной последовательности, а процесс восстановления металлов носит ступенчатый характер. Это определяется температурными интервалами устойчивого существования каждого из продуктов восстановления в системе при данных условиях. Получено удовлетворительное соответствие термодинамического анализа экспериментальным данным.

5. Экспериментально изучены условия жидкофазного разделения шлаковой и металлической фаз титаномагнетитовых концентратов после твердофазного восстановления. Установлен химический состав чугуна и шлака, полученных при жидкофазном разделении продуктов твердофазного восстановления железо-ванадиевых и ильменитовых концентратов. Выявлена возможность получения при двухстадийной переработке железо-ванадиевых и ильменитовых концентратов ванадиевого чугуна и титанистого шлака, содержащего до 60 и 80 % TiO_2 соответственно.

6. Выполнен термодинамический анализ процессов, протекающих в

расплавах при жидкофазном разделении продуктов углеродотермического твердофазного восстановления ильменитовых концентратов. Показана последовательность химических превращений в продуктах твердофазного восстановления титаномагнетитовых концентратов при жидкофазном разделении. Установлено, что в расплавах продуктов твердофазного восстановления восстановителем металлов является углерод металлической фазы. В процессе жидкофазного разделения происходит восстановление ванадия, а также титана до оксидов низших валентностей и карбида. Введение в шлак флюсующей добавки CaO приводит к образованию комплексных оксидов титана и кальция и уменьшению степени восстановления титана. Получено удовлетворительное соответствие равновесных содержаний компонентов в металлической и оксидной фазах экспериментальным данным.

7. Исследована вязкость расплавов системы $\text{TiO}_2\text{--CaO--SiO}_2\text{--FeO--MgO--Al}_2\text{O}_3$ и определены количественные зависимости влияния концентрации SiO_2 , CaO, FeO, Al_2O_3 в оксидных расплавах на их вязкость и температуру начала затвердевания.

8. Результаты экспериментальных исследований и термодинамического анализа могут быть использованы для выработки рекомендаций по созданию приемов металлизации бедных и комплексных титаномагнетитовых руд с целью их последующего обогащения и разделения на составляющие компоненты.

Список работ, опубликованных по теме диссертации

1. Рошин, А.В. Селективное восстановление и пирометаллургическое разделение металлов титаномагнетитовых руд / А.В. Рошин, В.П. Грибанов, А.В. Асанов // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2006. – Вып. 2. – №2 (18). – С. 20–24.
2. Асанов, А.В. Твердофазная металлизация железо-ванадиевых концентратов, получаемых из титаномагнетитовых руд / А.В. Асанов, А.В. Рошин, В.Е. Рошин // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2010. – Вып. 14. – №13 (189). – С. 32–36.
3. Рошин, В.Е. Возможности двухстадийной переработки концентратов титаномагнетитовых руд / В.Е. Рошин, А.В. Рошин, А.В. Асанов // Электрометаллургия. – 2010. – №6. – С. 15–26.
4. Асанов, А.В. Термодинамический анализ восстановления компонентов Южно-Уральских титаномагнетитов / А.В. Асанов, В.Е. Бухарина, Н.В. Мальков // Современные проблемы электрометаллургии стали: материалы XIII Международной конференции. – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2007. – Ч. 1. – С. 141–144.
5. Термодинамический анализ химических превращений при твердофазной металлизации титаномагнетитовых концентратов / А.В. Асанов, А.В. Сенин, А.В. Рошин, В.Е. Рошин // Известия Вузов. Черная металлургия. – 2010 – №4. – С. 12–15.
6. Асанов, А.В. Жидкофазное разделение продуктов твердофазного восстановления железо-ванадиевых концентратов / А.В. Асанов, А.В. Рошин, В.Е. Рошин // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2010. – Вып. 14. – №13 (189). – С. 37–40.
7. Вязкость и температура плавления системы $\text{TiO}_2\text{--CaO--SiO}_2\text{--FeO--MgO--Al}_2\text{O}_3$ / А.В. Асанов, И.В. Аношкин, Н.В. Мальков, А.В. Рошин // Современные проблемы электрометаллургии стали: материалы XIII Международной конференции. – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2007. – Ч. 1. – С. 135–138.
8. Влияние химического состава и температуры на вязкость высокотитанистых шлаков / А.В. Асанов, И.В. Аношкин, Н.В. Мальков, А.В. Рошин // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2008. – Вып. 10. – №9 (109). – С. 7–10.