

Карботермическое восстановление титаномагнетитового концентрата с высоким содержанием титана

Целью настоящего исследования является определение условий оптимизации процесса получения железосодержащего металлического сплава и титанового шлака. Проведен термодинамический анализ многофункциональной системы карботермического восстановления титаномагнетитового концентрата из апатит-ильменит-титаномагнетитовых руд Крапивенского месторождения. Уточнены существующие представления о возможности переработки титаномагнетитовых концентратов. Также проведен минерографический анализ и изучен механизм фазово-химических преобразований структуры титаномагнетита в процессе высокотемпературного карботермического восстановления. Полученные результаты могут быть использованы для разработки новой технологии переработки комплексных титаномагнетитовых руд. Ил. 4. Библиогр.: 4 назв.

Ключевые слова: титаномагнетитовый концентрат, термодинамический анализ, карботермическое восстановление, углерод, сплав, шлак

The aim of the research is to determine the conditions of process optimization connected with obtaining the ferrous metal alloy and titanium slag. Thermodynamic analysis of multifunctioned system of carbothermic reduction of titanium magnetite concentrate from apatite ilmenite titanium magnetite ores of Krapivenskiy deposits is fulfilled. The existing concepts of possibilities concerning titanium magnetite concentrate processing were specified. Mineragraphic analysis was fulfilled and mechanism of phase chemical transformation of titanium magnetite structure while high temperature carbothermic reduction was studied. The results obtained may be used for development of new technology for processing of complex titanium magnetite irons.

Keywords: titanium magnetite concentrate, thermodynamic analysis, carbothermic reduction, carbon, alloy, slag

Постановка и анализ проблемы

В современных условиях традиционные источники железосодержащего металлургического сырья начинают частично замещаться комплексными рудами, которые могут обеспечить получение не только сплавов железа, но и других необходимых и важных продуктов, например, титаносодержащих. Украина обладает большими запасами комплексных богатых титаномагнетитовых руд, использование которых возможно после разработки новой энергоэффективной технологии.

Из всех предлагаемых в настоящее время технологий переработки богатых титаномагнетитовых руд (> 20 % TiO_2) наиболее перспективной для промышленного применения (кроме традиционных технологий) является пирометаллургическая технология, разработанная ИМЕТ им. А. А. Байкова, предусматривающая переработку титаномагнетитового концентрата по двухстадийной схеме восстановления [1, 2].

Она включает в себя формирование углеродсодержащих титаномагнетитовых окатышей, их предварительное термическое восстановление во вращающейся трубчатой или шахтной печи с последующей электроплавкой частично восстановленного продукта. Одним из основных недостатков данного способа является то, что весь объем частично восстановленного продукта направляется на электроплавку, что влечет за собой повышенный расход электроэнергии на процессы довосстановления продукта.

Постановка задачи исследования

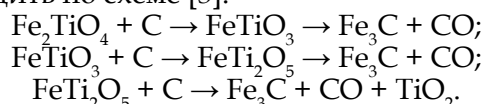
Нами была предложена и исследована технология переработки титаномагнетитового концентрата с высокой массовой долей титана (более 20 % TiO_2) методом карботермического восстановления в кольцевой вращающейся печи, в основе которого лежит процесс наиболее полного восстановления окускованного материала оксидов железа в твердой фазе с получением свободных частиц (капель) железосодержащего сплава. Для детального анализа возможных реакций в многофункциональных многокомпонентных системах при различных температурах использовалась специальная компьютерная программа «TERRA». Программный комплекс «TERRA» производит расчет термодинамических характеристик произвольных систем с химическими и фазовыми превращениями, моделирует равновесное состояние исследуемых систем. Анализ полученных термодинамических расчетов дает возможность также определять оптимальные параметры процесса.

Основные результаты исследования

Объектом исследования являлся титаномагнетитовый концентрат апатит-ильменит-титаномагнетитовых руд Крапивеньского месторождения, имеющий состав, %: 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 .

При моделировании карботермического процесса расчеты выполнялись в интервале температур 600-1600 °C и исследовалось влияние массовой доли углерода шихты в диапазоне 14-22 % на

температуру и полноту прохождения реакций термохимического преобразования основных компонентов титаномагнетитового концентрата (рис. 1, 2). В результате наложения линий друг на друга кривые по углероду и газовой фазе на графиках не приведены. В соответствии с химическим составом титаномагнетита, расчеты выполнялись для системы $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{TiO}_2 - \text{V}_2\text{O}_5$. Учитывалось, что железо и титан могут находиться в концентрате в виде соединений Fe_2TiO_4 и FeTiO_3 . Восстановление Fe_2TiO_4 и FeTiO_3 может проходить по схеме [3]:



Анализ результатов моделирования показал, что восстановление железа из оксида Fe_2O_3 происходит в два этапа: на первом этапе в интервале температур 620-640 °C Fe_2O_3 восстанавливается до FeO , после чего при температуре 660-680 °C железо восстанавливается из оксида FeO , частично растворяет в себе углерод и с повышением температуры переходит в расплав в виде карбида Fe_3C .

Восстановительные преобразования оксидов титана активно проходят при температурах более 800 °C. При повышении температуры от 800 до 1600 °C процессы восстановления и химические превращения оксидов титана проходят в следующем порядке: $\text{TiO}_2 \rightarrow \text{Ti}_3\text{O}_5 \rightarrow \text{Ti}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{TiC}$ (рис. 1).

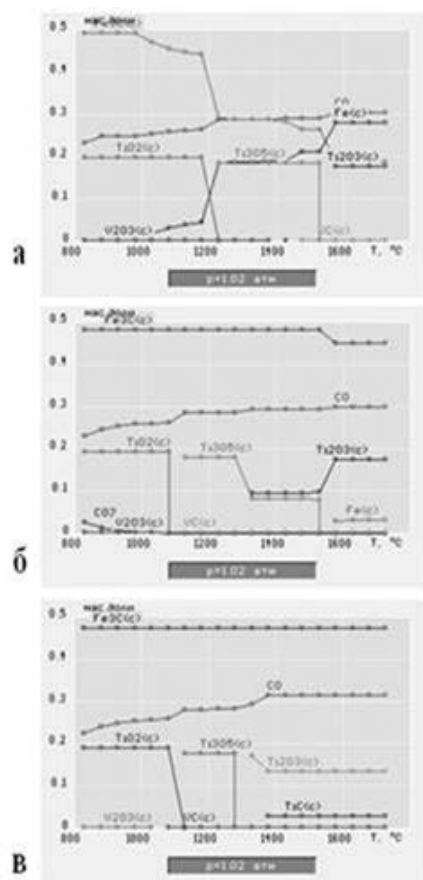


Рис. 1. Зависимость равновесного состава фаз в системе $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{TiO}_2 - \text{V}_2\text{O}_5$ от количества углерода: а) 16 %; б) 18 %; в) 20 %

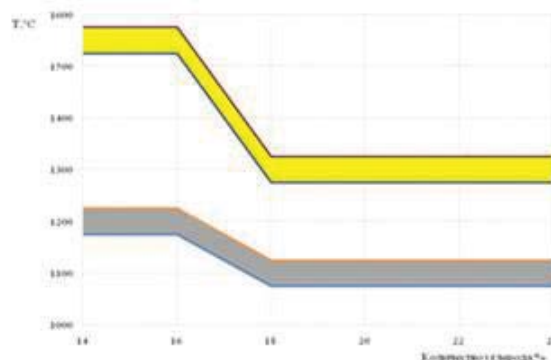


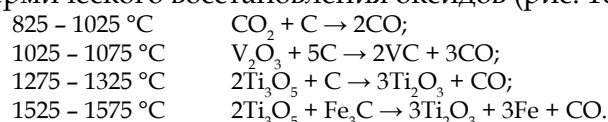
Рис. 2. Температурная зависимость перехода $\text{TiO}_2 \rightarrow \text{Ti}_3\text{O}_5$; $\text{Ti}_3\text{O}_5 \rightarrow \text{Ti}_2\text{O}_3$ от количества углерода

Присутствующие в титаномагнетитовом концентрате оксиды двух и трехвалентных металлов (MgO , MnO , Mn_2O_3 , V_2O_3 , Cr_2O_3 , Al_2O_3) способствуют связыванию TiO_2 , что облегчает восстановление железа из анасовитового твердого раствора до $\text{Fe}_{\text{мет}}$, а также ограничивает восстановление Ti^{+4} до Ti^{+3} . В случае нехватки примесей для связывания TiO_2 восстановление железа до конца не происходит. На рис. 1а видно, что при температуре 1525-1575 °C оксид титана Ti_3O_5 восстанавливается только частично до Ti_2O_3 и в этой форме титан остается до 1675 °C, а далее процесс восстановления стабилизируется.

Повышение массовой доли углерода в шихте положительно влияет на энергоеффективность процессов превращения оксидов титана, способствует снижению начальной температуры перехода оксидов. При повышении концентрации углерода в шихте от 16 до 18 % наблюдается снижение температуры перехода $\text{TiO}_2 \rightarrow \text{Ti}_3\text{O}_5$ на 100 °C (с 1200 °C до 1100 °C), а переход $\text{Ti}_3\text{O}_5 \rightarrow \text{Ti}_2\text{O}_3$ на 250 °C (с 1550 °C до 1300 °C). Повышение концентрации углерода в шихте более 18 % приводит к увеличению содержания количества углерода в металлическом железе и при этом начинает образовываться карбид титана (TiC).

Высокая массовая доля углерода в системе (18 % и более), при температуре 1100 °C способствует образованию карбида ванадия по реакции перехода $\text{V}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{VC}$, который конвертируется в сплав на основе железа.

Таким образом, проведенные термодинамические расчеты показали, что при карботермическом процессе оптимальным для эффективного и наиболее полного восстановления титаномагнетитового концентрата с массовой долей TiO_2 более 20 % и выделения железа из твердого раствора титаномагнетита массовая доля углерода в шихте должна быть не более 18 %, а рабочий температурный диапазон процесса 1350-1450 °C. Результаты моделирования исследуемых шихтовых продуктов показали, что наиболее вероятными в изучаемых диапазонах температурных областей являются следующие реакции карботермического восстановления оксидов (рис. 1б):



Анализ этих реакций по отдельным компонентам проводился методом сравнения с выходами этих же компонентов в соответствии со стехиометрическими коэффициентами данных уравнений. Такой способ дает возможность оценить полноту прохождения обсуждаемых реакций и выявить возможное присутствие иных возможных конкурирующих реакций. Результаты термодинамических расчетов нашли свое экспериментальное подтверждение при карботермическом восстановлении титаномагнетитового концентрата апатит-ильменит-титаномагнетитовых руд Крапивеньского месторождения. Для проведения экспериментальных исследований титаномагнетитовый концентрат крупностью 70 % класса минус 0,05 мм, смешивался с тонкоизмельченным восстановителем и связкой с последующим гранулированием на тарельчатом окмкователе.

Окатыши диаметром 8-10 мм подвергали сушке и помещали в графитовый тигель. Процесс карботермического восстановления проводили при температурах 1450-1500 °С. После восстановления окатышей в оптимальном режиме, последующего их охлаждения и дробления окатыши имели вид, представленный на рис. 3.



Рис. 3. Вид восстановленного продукта

В результате карботермического восстановления происходит коагулирование железа и выход его из внутренних областей каркаса тугоплавкой шлаковой части на поверхность [4]. Макроскопически восстановленный окатыш представляет собой пористое образование с включениями частиц металлического железа размером от 0,5 до 5 мм, имеющими шаровидную или полусферическую форму. Установлено, что структура металлического железа представлена округлыми блоками размером 0,03 мм (рис. 4а) и для нее характерно наличие коротких трещин (растрескивание).

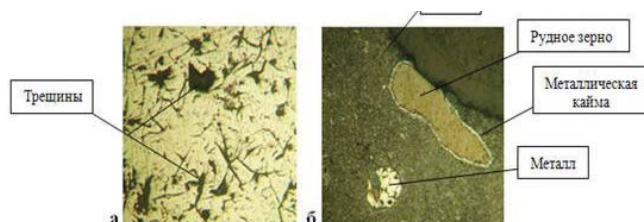


Рис. 4. Микроструктура: а – металлическая часть, б – шлаковая часть

Выделения шлака, в основном, сложены тонкоигольчатыми и тонковолокнистыми агрегатами рутила с толщиной от долей до нескольких микрометров. В массе шлака имеются незначительные включения стекла и остаточные полуплавленные рудные зерна размером 0,04-0,07 мм и 0,07-0,15 мм с каймой металлического железа толщиной 1-3 мкм. Наружная зона 0,5-1,5 мм выделений шлака состоит из стекла, имеющего, рутиловый состав (рис. 4б). Восстановленный продукт имеет легко разрушаемый каркас. В слабомагнитном поле измельченные окатыши легко разделяется на шлаковую титаносодержащую и металлическую железосодержащую части. Извлечение железа из концентрата в металл составило не менее 90 %, шлаковая часть представлена на 60-63 % оксидом титана (TiO_2).

Выводы

1. Процесс карботермического восстановления титаномагнетитового концентрата апатит-ильменит-титаномагнетитовых руд Крапивеньского месторождения начинается с температур 620-640 °С, при которых происходит выделение железа из твердого раствора с образованием оксида железа. При повышении температуры процессы оксиды железа восстанавливаются и частично растворяют в себе углерод с образованием Fe_3C .

2. Восстановительные преобразования оксидов титана активизируются при температурах более 800 °С по схеме $TiO_2 \rightarrow Ti_3O_5 \rightarrow Ti_2O_3 \rightarrow TiC$ с образованием карбида титана.

3. Наиболее полное отделение железа от титана при карботермическом восстановлении титаномагнетитового концентрата с массовой долей более 20 % TiO_2 происходит из шихты с массовой долей углерода ~ 18 % при температуре 1450-1500 °С.

4. Экспериментальные исследования показали, что восстановленные окатыши из титаномагнетитового концентрата представляют собой пористые тела с включением металлического железа размером 0,5-5 мм. Неметаллическая фаза представляет собой тонковолокнистые агрегаты рутила с незначительными включениями полуплавленных рудных зерен с каймой металлического железа толщиной 1-3 мкм.

Библиографический список

1. Леонтьев Л. И., Ватолин Н. А., Шаврин С. В., Шумаков Н. С. Пирометаллургическая переработка комплексных руд. – М.: Металлургия, 1997. – 432 с.
2. Резниченко В. А., Садыхов Г. Б., Карязин И. А. Титаномагнетиты – сырье для новой модели производства // Металлы. 1997 – № 6. – С. 3-7.
3. Садыхов Г. Б., Карязин И. А. Исследование титанованадиевых шлаков процесса прямого получения железа из титаномагнетитовых концентратов // Металлы. 2007. – № 6. – С. 3-12.
4. Получение гранулированного чугуна и шлака на кольцевой печи с вращающимся подом / [Д. Ю. Бабошко] // Проблемы недропользования: сборник трудов Международного форума-конкурса – Санкт-Петербург, 2012. – С. 19-21

Поступила 07.04.2014