

Бабошко Д. Ю., Ткач В. В. /к. т. н./,
Губин Г. В. /д. т. н./, Зима С. Н. /к. г.-м. н./
ГВУЗ «КНУ»

Воденникова О. С. /к. т. н./
«ЗГИА»

Особенности карботермического восстановления титаномагнетитовых окатышей

Целью исследования являлось изучение особенностей структурных преобразований минеральных частиц в процессе карботермического восстановления титаномагнетитовых окатышей с высокой массовой долей титана (более 20 % TiO_2) в интервале температур 800-1500 °С, а также разработка технологических параметров процесса. Ил. 5. Библиогр.: 8 назв.

Ключевые слова: титаномагнетитовый концентрат, аншлифы, кайма, карботермическое восстановление, твердофазные изменения, металлическое железо, титаносодержащий шлак

The aim of this research was to study the peculiarities of structural transformations of the mineral particles in the process of carbothermic reduction of titanomagnetite ore pellets with a high mass fraction of titanium (20 % TiO_2) within the temperature range of 800-1500 °C, and also to establish technological parameters of this process.

Keywords: titanomagnetite concentrate, polished sections, edge, carbothermic reduction, solid phase changes, metallic iron, titanium slag

Украина обладает большими запасами комплексных титаномагнетитовых руд, использование которых возможно после разработки технологии нового типа для переработки титаносодержащих концентратов с высоким содержанием титана. Перспективной для переработки богатых (> 8 % TiO_2) титаномагнетитовых концентратов, является технология ITmk3 (Ironmaking Technology Mark Three), основанная на процессе твердофазного восстановления железосодержащих окатышей в печах с вращающимся подом [1-3]. Технология ITmk3 характеризуется высокими показателями качества конечного продукта, малыми выбросами загрязняющих веществ и сравнительно небольшими удельными капитальными затратами [4-6].

Постановка задачи исследования

Ранее проведенные исследования карботермического процесса восстановления титаномагнетитовых концентратов с массовой долей $Fe_{общ}$ 56,5-64,5 % и оксида титана 3,0-16,7 % показали, что при металлизации возможно получение металлического железосодержащего продукта и шлака с массовой долей TiO_2 15,4-62,5 % [5]. Для разработки технологии и параметров технологического процесса необходимо изучить закономерности текстурно-структурных и минералогических преобразований в титаномагнетитовом окускованном материале (окатыши, брикеты).

Материалы и методика исследования

Объектом исследования являлся окатыши из титаномагнетитового концентрата апатитильменит-титаномагнетитовых руд [7], име-

ющий 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 . С учетом рекомендаций [1, 2] массовая доля углерода и флюса в шихте исследуемых окатышей диаметром 5-10 мм составила, соответственно, 20 и 2 %.

Результаты исследований и их обсуждение

Изучение текстурно-структурных и минералогических преобразований проводились методами макро- и микроскопических исследований.

Макроскопическое изучение аншлифов окатышей показало, что на начальных этапах восстановления (800-900 °С) окатыши сохраняют однородное строение. При температуре 1000 °С на поверхности окатышей появляются оболочки из металлической губки толщиной 1-1,5 мм и более. При этом ядро окатышей остается однородным. С повышением температуры более 1100 °С и времени выдержки в ядрах окатышей появляется пятнистая текстура, обусловленная перераспределением металлического железа (Fe^0) в объеме окатыша, которое, накапливаясь в отдельных его микрообъемах создает светлые блестящие пятна на более темном матовом фоне шлаковых зон (рис. 1а). С ростом температуры восстановления и увеличением выдержек металлическое железо концентрируется в виде шаровидных форм размером от 1 до 4-5 мм (рис. 1б). При температурах восстановления более 1250 °С (выдержка 20-40 мин) наблюдается деформация шаровидной формы окатышей, что указывает на их размягчение. Полная потеря формы происходит только при температуре более 1300 °С и выдержке 80 мин.

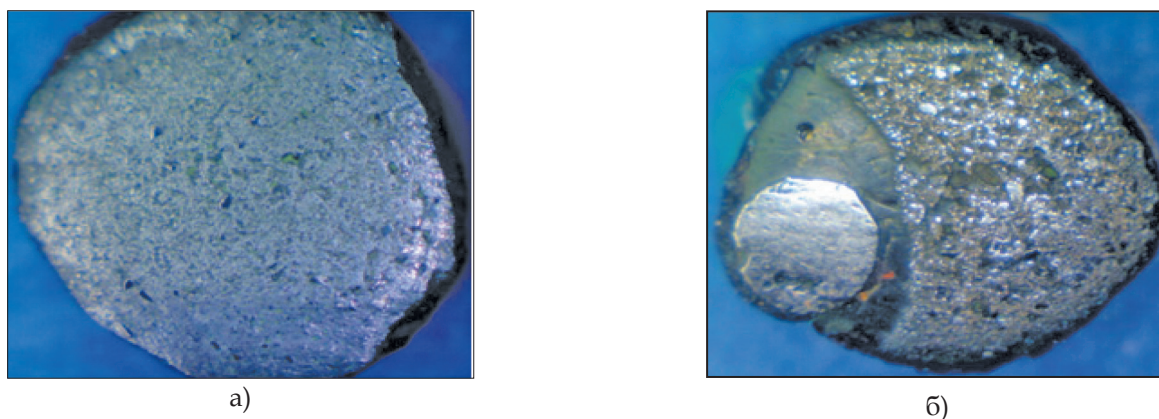


Рис. 1. Текстура окатышей при разных параметрах восстановления, ув. 5 \times : а) температура восстановления 1100 $^{\circ}$ C, выдержка 20 мин; б) температура восстановления 1300 $^{\circ}$ C, выдержка 40 мин. Блестящее – металл, матовое – шлак

Микроскопические исследования окатышей, восстановленных при температуре 800 $^{\circ}$ C показали, что в окатышах не происходит существенных фазовых преобразований. При температуре 900 $^{\circ}$ C и выдержке 20-40 мин в титаномагнетите начинает образовываться металлическое железо (Fe^0) в виде выделений менее 1-2 мкм (рис. 2а).

При температурах восстановления 1000-1100 $^{\circ}$ C в текстуре окатышей четко устанавливается оболочка (наружная зона) толщиной 1-3 мм и ядро диаметром 5-8 мм, размер которых не зависит от температуры и времени восстановления. Интенсивные твердофазные изменения происходят только в рудных зернах крупностью менее 40 мкм. В них появляется Fe^0 в виде выде-

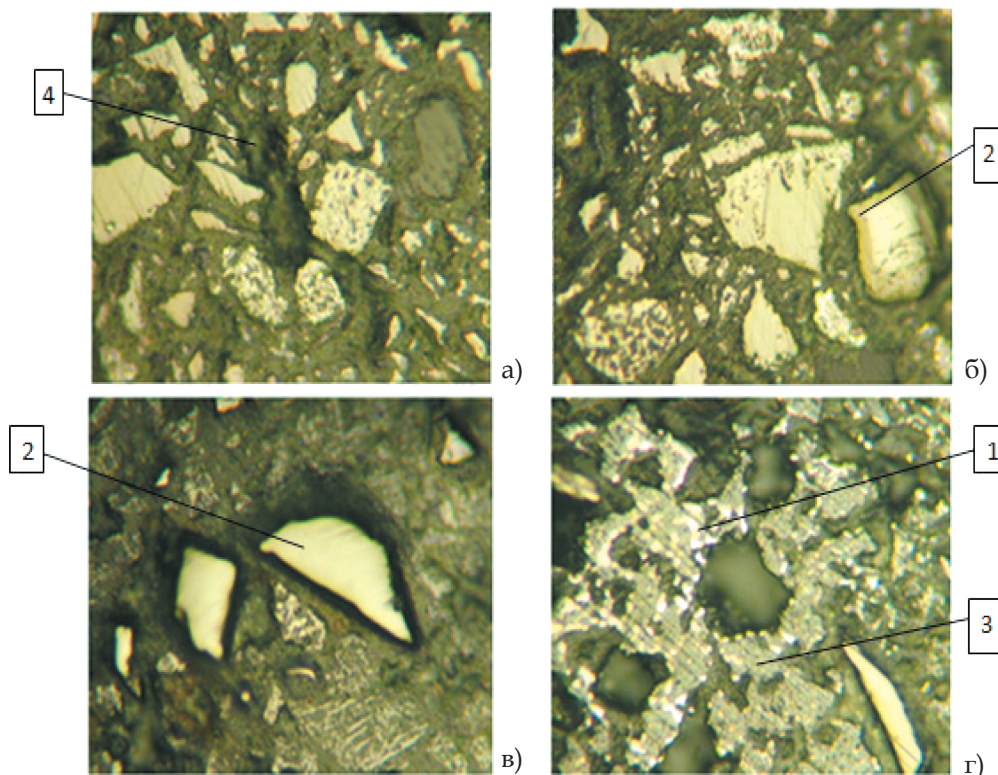


Рис. 2. Структурно-морфологическая характеристика окатышей, восстановленных при температуре 900 $^{\circ}$ C (а), 1000 $^{\circ}$ C (б) и 1100 (в, г) $^{\circ}$ C.

Отраженный свет, без анализатора. Ув. 175 \times :

- а) выделение железа металлического в зернах титаномагнетита;
- б) твердофазные преобразования зерен титаномагнетита и выделение в них металлического железа;
- в) сетчатые остаточные выделения ильменита, указывающие на структуру распада твердого раствора;
- г) двухфазный состав шлака, обособление Fe^0 .

1 – металлическое железо (белое); 2 – титаномагнетит (светло-кремовое); 3 – измененные участки титаномагнетитовых зерен (темно-кремовое); 4 – поры (черное)

лений размером менее 1 мкм, а также образуются отдельные микрообъемы размером до 80 мкм содержащие шлак. Рудные зерна размером менее 20 мкм изменены полностью с образованием каемчатых выделений Fe^o. При увеличении времени восстановления до 40 минут в процессе восстановления окатышей происходят аналогичные твердофазные преобразования затрагивающие и крупные (до 0,8 мм) рудные зерна (рис. 2б).

В окатышах, восстановленных при температуре 1100 °С и выдержке 40 мин происходит вынос Fe^o из зерен титаномагнетита (рис. 2в). Количество шлака, приобретающего двухфазный состав, увеличивается с повышением продолжительности восстановления. В нем происходит заметное обособление Fe^o (рис. 2г).

Увеличение температуры восстановления до 1200-1250 °С не обеспечивает существенных изменений их состава и текстурно-структурных характеристик.

Восстановительная выдержка окатышей при температуре 1300 °С приводит к существенным

изменениям зерен концентрата и вновь образующихся фаз. После выдержки 20-40 мин размер зерен Fe^o увеличивается до 0,1-0,2 мм (рис. 3а, б).

В окатышах еще содержатся зерна титаномагнетита размером 0,1-0,3 мм (рис. 3г). В окатышах образуется шлак, состоящий из двух фаз (рис. 3в, г), в котором наблюдаются мелкие включения Fe^o размером 2-4 мкм.

При больших выдержках в 50-80 мин частицы Fe^o укрупняются до размера 1-2 мм (рис. 3а, б, в), часть которых объединяется в шарообразные частицы диаметром до 3-5 мм, а в структуре окатышей они распределяются в виде отдельных участков (полей), (рис. 4в, г).

В некоторых частицах Fe^o наблюдаются округлые включения красновато-коричневого цвета с повышенным содержанием титана от 8 до 20 % (рис. 4г). При выдержке 50 мин шлак хорошо раскристаллизован и состоит из двух фаз (рис. 4а), а при выдержке 80 мин шлак представлен хорошо оформленными кристаллами рутилоподобного вида (рис. 4б). Следует также отметить, что с повышением температуры до 1300 °С

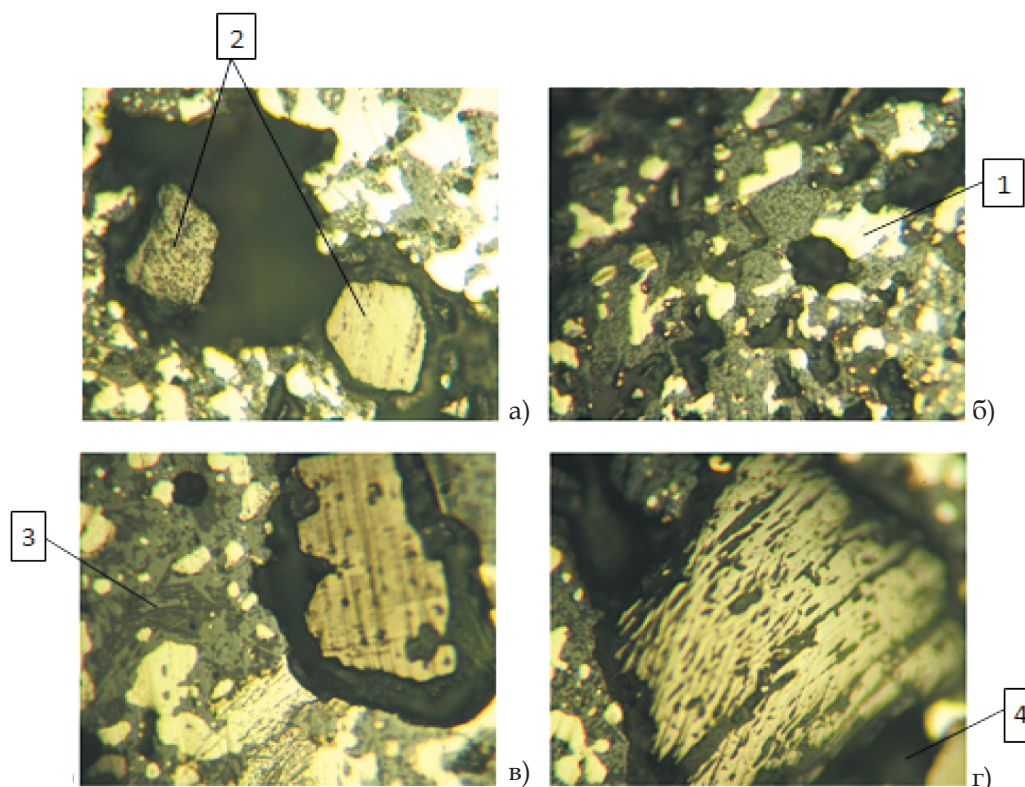


Рис. 3. Изменение структуры и состава окатышей из титаномагнетита восстановленных при температуре 1300 °С и выдержках 40 (а, б) и 50 (в, г) минут.

Отраженный свет, без анализатора. Ув. 200^х:

а) два зерна титаномагнетита (выдержка 40 мин);

б) укрупненные вкрапленные зерна Fe^o, двухфазный шлак (выдержка 40 мин);

в) блоковая структура рудного зерна, укрупненные двухфазного шлака (выдержка 50 мин);

г) зерно титаномагнетита в твердой фазе (рутилоподобная форма индивидов в образующемся агрегате) (выдержка 40 мин).

1 - выделения железа металлического (белое); 2 - в различной степени измененные зерна титаномагнетита (кремовые различных оттенков, до сероватого); 3 - фазы шлака (серое и темно-серое); 4 - поры (черное)

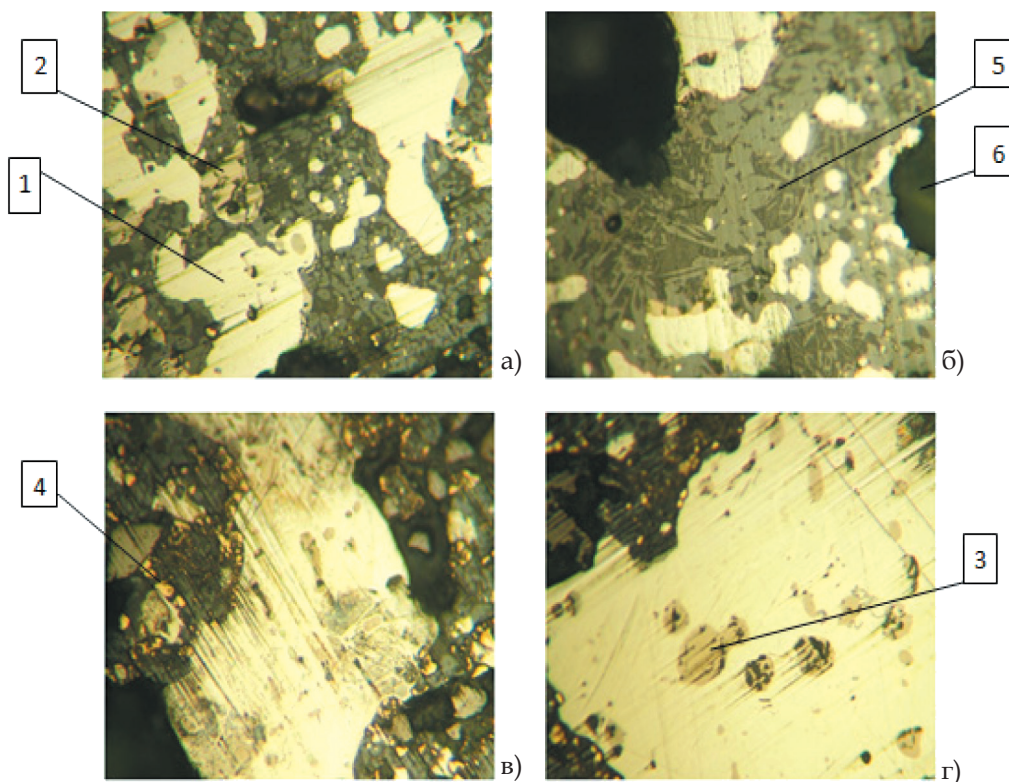


Рис. 4. Изменение структуры и состава окатышей из титаномагнетита восстановленных при температуре 1300 °С и выдержках 50 (а, б) и 80 (в, г) минут.

Отраженный свет, без анализатора. Ув. 200^х:

- а) укрупненные выделения Fe⁰ и фаз в шлаке; появление красновато-коричневого металла, (выдержка 50 мин);
 - б) рутилподобная форма кристаллов в шлаке, частицы Fe⁰ (выдержка 50 мин);
 - в) выделения «грязного» (с включениями на микроуровне) металла в белом, развитие «оранжевых» зерен в шлаке (выдержка 80 мин);
 - г) включения повышенным содержанием титана в Fe⁰ (выдержка 80 мин).
- 1 – выделения железа металлического (белое), 2 – остаточные рудные зерна (серовато-кремовое);
 3 – выделения металла (красновато-коричневое); 4 – «оранжевые» зерна (оранжевое); 5 – фазы шлака (серое и темно-серое); 6 – поры (черное)

и времени выдержки 80 мин в восстановленных окатышах образуются «оранжевые зерна» (размер менее 50 мкм) отличительной особенностью которых является значительное содержание в них железа (21-50 %), титана (14-45 %) и марганца (1,24-7,73 %), ванадия (1,4-2,4 %).

Восстановления окатышей в течение 5-10 мин при температуре 1500 °С приводит к образованию титанового шлака и частиц Fe⁰ в виде корольков размером от 5 до 35 мм (рис. 5) [8].

Пробная партия окатышей, восстановленных при температуре 1500 °С в течении 5-10 мин после охлаждения подвергалась дроблению. Дробленный продукта разделяли на магнитную и немагнитную фракции в магнитном сепараторе с магнитным полем 180 мТл. Рентгенофлуоресцентный анализ продуктов магнитного разделения на приборе «EXPERT 3L» показал, что в результате процесса карботермического восстановления титаномагнетитовых окатышей с высокой массовой долей титана (более 20 % TiO₂)

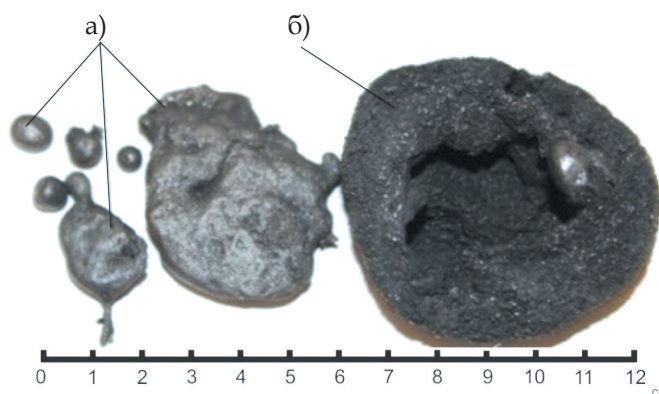


Рис. 5. Вид окатышей после восстановления при 1500 °С в течение 5 минут:

- а) корольки металла; б) титановый шлак

после их дробления и разделения в магнитном поле возможно получение следующих продуктов: железосодержащего с массовой долей Fe⁰ 93-95 % и титаносодержащего с массовой долей TiO₂ не менее 54 %. Титаносодержащий продукт

может быть направлен на переработку для получения пигментного диоксида (TiO_2) или титановой губки, а железосодержащий – для выплавки сталей в электропечах.

Выводы

Изучение особенностей структурных преобразований в титаномагнетитовых окатышах при карботермическом восстановлении показало принципиальную возможность применения технологии ITmk3 для разделения железа и титана из титаномагнетитовых зерен на Fe^0 в виде корольков и титаносодержащий шлак. Для осуществления этого процесса необходимо создание в кольцевой вращающейся печи определенных температурных, временных и физико-химических условий:

- крупность концентрата должна быть не менее 96-99 % класса минус 50 мкм;

- максимальная температура процесса восстановления должна приближаться к температуре плавления ильменита (1440-1470 °С) и с кратковременным нахождением титаномагнетитовых окатышей в этой температурной зоне;

- технология восстановления должна включать две стадии: нагрев и предварительная выдержка титаномагнетитовых окатышей при температуре 1300 °С в течение не менее 20 мин и их последующая выдержка при температуре около 1500 °С в течение 5-10 мин;

- восстановленные окатыши после охлаждения подвергаются дроблению и разделению в магнитном сепараторе на магнитную железосодержащую фракцию с массовой долей железа 93-95 % и немагнитную титаносодержащую фракцию с массовой долей TiO_2 не менее 54 %.

Библиографический список

1. Губін Г. В., Півень В. О. Сучасні промислові способи без коксової металургії заліза – Кривий Ріг, 2010. – 336 с.

2. Разаз Юнес, Опрышко И. А., Лобода П. И. Анализ технологий прямого восстановления оксидов металлов с применением печей с вращающимся подом // Вісник Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут». Серія Машинобудування. – 2011. – № 61. – С. 184-192.

3. Isao Kobayashi, Kobe Steel, «Development of ITmk3 Process and Iron Ore», Conference of ITmk3 family, April 3, 2009 Kyiv.

4. Копоть Н. Н., Рыбкин В. С., Евстюгин С. Н., Горбачев В. А., Леонтьев Л. И. Пути снижения себестоимости железа прямого восстановления. // Сталь. – 2008. – № 1. – С. 4-5.

5. Садыхов Г. Б., Карязин И. А. Исследование титанованадиевых шлаков процесса прямого получения железа из титаномагнетитовых концентратов // Металлы. – 2007. – № 6. – С. 3-12.

6. Ткач В. В., Губин Г. В., Орел Т. В. Современная технология получения товарной продукции высокой добавленной стоимости в условиях горно-обогажительного комбината // Разработка рудных месторождений: Респ. межвед. научн.-техн. сб. – Кривой Рог: КТУ. – 2005. – Вып. 88. – С. 88-92.

7. Зима С. Н. Минералого-петрографические особенности апатит-ильменит-титаномагнетитовой руды Крапивенского месторождения. Сб. научн. Трудов НИПИ «Механобрчермет». Новое в технологии, технике и переработке минерального сырья. – Кривой Рог, 2007. – С. 40-52.

8. Бабошко Д. Ю., Ткач В. В., Ермак Л. В., Орел Т. В. Карботермическое восстановление титаномагнетитового концентрата с высоким содержанием титана // Металлург. и горноруд. пром-сть. – 2014. – № 4. – С. 3-5.

Поступила 26.11.2014

