

УДК 669.295.099.2

В.М. Проценко, доцент, к.т.н.

Б.П. Середа, профессор, д.т.н.

И.В. Кругляк, доцент, к.т.н.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПЛАВКИ ИЛЬМЕНИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА В ЭЛЕКТРОДУГОВОЙ ПЕЧИ ПОСТОЯННОГО ТОКА

*Запорожская государственная инженерная академия*

Проведено дослідження щодо виплавлення титанових шлаків, що містять більше ніж 76 % діоксида титану зі структурою анатазу, із ільменитового концентрату (47 %  $TiO_2$ ) шляхом відновлення коксом у досвідній електродуговій печі постійного струму за потужності 15...50 кВт. Результати плавлень показали можливість одержання зазначеного шлаку, а також рафінуючу дію постійного струму на нього.

Ключові слова: концентрат ільменіту, титановий шлак, анатаз, електродугова піч, постійний струм.

Проведены исследования по выплавке титановых шлаков, содержащих более 76 % диоксида титана со структурой анатаза, из ильменитового концентрата (47 %  $TiO_2$ ) путем восстановления коксом в опытной электродуговой печи постоянного тока при мощности 15...50 кВт. Результаты плавок показали возможность получения указанного шлака, а также рафинирующее воздействие постоянного тока на него.

Ключевые слова: ильменитовый концентрат, титановый шлак, анатаз, электродуговая печь, постоянный ток.

Researches of smelting of titanic slags with the structure of anatase, containing a more than 76 % titania, from a ilmenite concentrate (47 %  $TiO_2$ ) by renewal a coke in the experienced electric-arc furnace of direct-current at power 15...50 kW are realized. The results of melting showed possibility of receipt of the indicated slag and also refining affecting of direct-current at him.

Keywords: ilmenite concentrate, titanic slag, anatase, electric-arc furnace, direct current

*Введение.* Возможность вовлечения руд новых месторождений в производство пигментного диоксида титана сернокислотным способом ограничивается высокими требованиями, предъявляемыми к исходному сырью по содержанию в нем вредных примесей (*P, V, Mn, Cr*), а также по технологичности его переработки [1,2]. Такие затруднения в значительной мере устраняются при использовании титановых шлаков вместо ильменитовых концентратов [3].

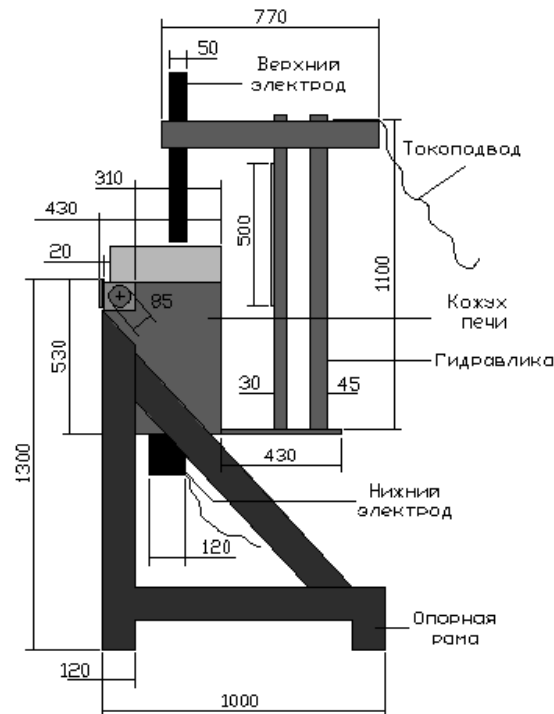
При получении пигментного диоксида титана ( $TiO_2$ ) из титановых шлаков возможно упрощение технологической схемы производства ввиду отсутствия необходимости концентрирования растворов и удаления значительной части железа; при этом достигается как снижение расхода серной кислоты, так и сокращение количества отходов.

*Постановка задачи.* Целью настоящей работы является исследование процесса получения титановых шлаков с содержанием  $TiO_2$  более 76 % из ильменитового концентрата (~47 %  $TiO_2$ ) путем восстановительной плавки в электродуговой печи постоянного тока, а также возможность получения  $TiO_2$  со структурой анатаза для улучшения вскрываемости шлака в серной кислоте при производстве пигментного диоксида

© Проценко В.М., Серeda Б.П., Кругляк И.В., 2014

титана.

*Методика проведения исследований.* Для плавки ильменитового концентрата использовали электродугую печь постоянного тока мощностью 100 кВт (рис. 1).



**Рисунок 1** – Схема опытной электродуговой печи для выплавки титановых шлаков

В стальном кожухе печи устанавливали графитовый тигель высотой 200 мм с наружным и внутренним диаметром соответственно 150 и 120 мм. Пространство между кожухом печи и тиглем заполняли магнезитовым порошком. Тигель размещали на засыпке из графитовой крошки, обеспечивающей подвод к нему электрического тока (применяли графитированные электроды). Напряжение при плавках составляло 30...50 В при силе тока 500...1000 А, то есть мощность печи находилась в пределах 15...50 кВт в зависимости от проплавления шихты и состояния расплава. Изменением положения верхнего электрода в печи обеспечивали стабильность электрической дуги. Температуру в печи измеряли вольфрам-рениевой термопарой (из-за малых размеров печи оптический пирометр не позволял получить хорошие результаты измерения температуры): в расплаве температура была, по-видимому, выше на 50...100 °С.

Перед плавкой печь прогревали в течение 20...30 мин. В начале плавки в печь загружали железную руду с коксом в соотношении, обеспечивающем получение расплава железа для предотвращения прогорания пода графитового тигля. После наплавки железа выполняли загрузку шихты (смеси ильменитового концентрата с коксом) небольшими порциями. Количество загружаемой шихты составляло 5...7 кг, что соответствовало заполнению печи на три четверти ее объема. В плавке № 3 применяли анодную поляризацию нижнего электрода (пода печи), в остальных плавках – катодную поляризацию. Расплав охлаждали в печи за исключением плавки № 1, в которой использовали тигель с отверстием для летки, которое закрывали глиняной пробкой, и осуществляли попытку открыть летку и удалить расплав из печи. Однако из-за проблем со сливом при последующих экспериментах расплав охлаждали в печи; ско-

рость охлаждения составляла 3...6 град/мин. В плавке № 2, из-за образования трещины в области пода графитового тигля, эксперимент прекратили раньше, чем планировалось. В табл. 1 приведены условия проведения плавки.

**Таблица 1** – Условия проведения плавки ильменитового концентрата

Номер плавки	Продолжительность плавки, мин	Максимальная температура, °С	Продолжительность загрузки шихты, мин	Продолжительность плавки после загрузки шихты, мин	Продолжительность охлаждения, мин
1	90	1483	31	22	7
2	60	1511	36	-	-
3	257	1684	151	26	500
4	111	1682	34	18	100
5	129	1488	83	20	1000

Титановый шлак подвергали медленному охлаждению для получения диоксида титана со структурой анатаза, имеющего такой же химический состав, как и рутил, но лучше растворяемого в серной кислоте, что важно при производстве пигментного диоксида титана. Для реализации медленного охлаждения шлака печь накрывали огнеупорным покрытием.

*Отбор проб и анализ.* Для классификации исходного ильменитового концентрата по фракциям на установке «Paman» выполняли гранулометрический анализ с использованием четырех сит с размерами ячеек 1,0; 0,50; 0,25 и 0,106 мм. Выход фракции +0,5...-1,0 мм составлял 6,3 %, фракции +0,25...-0,50 мм – 69,4 %, фракции +0,125...-0,25 мм – 23,4 %, фракции -0,125 мм – 0,9 %.

Для отделения фракции -4,0 мм осуществляли рассев проб титанового шлака. Затем фракцию +4 мм подвергали измельчению в валковой мельнице до размеров частиц -4 мм и смешивали с отделенной фракцией -4,0 мм.

Магнитную сепарацию проб шлака выполняли для отделения металлических частиц с использованием магнитного поля 120 mTesla. Количество магнитной фракции в шлаке в различных опытах изменяли от 28 до 78 %. Немагнитный материал измельчали до размера частиц менее 90 мкм в шаровой мельнице с шарами из твердого сплава и подвергали рентгенофазовому и химическому анализу.

Химический анализ попутного металла осуществляли путем растворения стружки в подогретом растворе (5 мл  $HNO_3$ , 1,5 мл  $HCl$  и 2 мл  $HF$ ), который разбавляли 10 мл  $H_3BO_3$  и 100 мл дистиллированной воды, а затем вводили в ICP-анализатор (ионизация в индуктивно-связанной плазме) и анализировали на наличие необходимых элементов. Содержание углерода и серы определяли на приборе «LECO CS-400».

В различных плавках содержание элементов в попутном металле находилось в пределах, % масс.: 0,135...1,37 титана; 3,45...5,54 углерода; 0,023...0,056 серы; 0,10...1,84 кремния.

При анализе титанового шлака, измельченного до крупности < 90 мкм, отбирали пробу массой 100 мг и загружали в тигель из фторопласта, где подвергали выщелачиванию с перемешиванием в растворе 5 мл  $HNO_3$  в течение 45 мин при температуре 70 °С. Затем добавляли 2 мл  $H_2SO_4$ , 5 мл  $HF$  и подвергали раствор нагреву, добавляли 10 мл  $H_3BO_3$ , дистиллированной водой доводили раствор до объема 100 мл и вводили в ICP-анализатор. Содержание ионов  $Fe^{2+}$  определяли методом динами-

ческого титрования, в качестве окисляющего агента использовали церий. Результаты анализа ильменитового концентрата и выплавленного шлака приведены в табл. 2.

При выполнении рентгенофазового анализа все образцы шлака исследовали в диапазоне от 3 до 72° с шагом 0,02°. Результаты анализа приведены в табл. 3.

**Таблица 2** – Состав исходного ильменитового концентрата и полученного шлака в пересчете на оксиды

Компонент	Состав ильменитового концентрата, % масс.	Состав шлака, % масс.			
		Плавка 1	Плавка 3	Плавка 4	Плавка 5
$Al_2O_3$	0,53	1,70	2,44	2,31	1,61
$CaO$	0,73	1,34	1,74	1,39	1,43
$Cr_2O_3$	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,09
$Fe_2O_3$	25,35	17,97	0,29	1,76	11,25
$FeO$	21,13	12,27	0,45	0,51	0,50
$MgO$	0,65	2,77	8,59	1,76	2,07
$MnO$	0,87	1,01	0,66	0,57	1,19
$NbO$	< 0,06	< 0,06	< 0,06	< 0,06	< 0,06
$P_2O_5$	0,32	0,11	0,13	0,13	0,12
$Sb_2O_3$	< 0,06	< 0,06	< 0,06	< 0,06	< 0,06
$SiO_2$	2,07	2,84	1,29	1,19	0,69
$TiO_2$	47,55	52,72	81,76	89,33	79,59
$V_2O_3$	0,54	0,60	0,76	0,81	0,87
Сумма	99,89	93,48	98,26	99,91	99,53

**Таблица 3** – Обобщенные данные рентгенофазового анализа титанового шлака

Компоненты	Плавка 1	Плавка 3	Плавка 4	Плавка 5
основные	углерод, псевдобрукит, $Fe-Ti$ -оксид, ильменит, $Fe-Ti$	углерод, анатаз, $Ti$ -оксид, ильменит	$Fe-Ti-(Mg)$ -оксид, углерод, ильменит	$Fe-(Mg)-Ti$ -оксид, псевдобрукит, $Mg-Ti$ -оксид, углерод
второстепенные	$Fe$ -оксид	периклаз, $Fe-Ti$ -оксид, рутил, $Fe-Mg-Ti$ -оксид	рутил, $Ti$ -оксид, псевдобрукит, анатаз, армаколит, $Fe-Ti$ -оксид	анатаз, рутил

*Обсуждение полученных результатов.* Гранулометрический анализ исходного ильменитового концентрата показывает очень узкое распределение частиц по фракциям, то есть можно предположить, что концентрат ранее уже был подвергнут гранулометрической сепарации.

Установлено, что катодная поляризация нижнего электрода (пода печи) оказывает рафинирующее действие на шлак в связи с ионной электрической проводимостью расплавленного шлака [4].

Магнитная сепарация зафиксировала высокое содержание магнитной фракции в титановом шлаке, что подтверждает неудовлетворительное разделение металла и шлака. Большое количество мелких частиц металла в шлаке, наблюдаемое под микроскопом, объясняется высокой циркуляцией расплава в печи и низким теплосодержанием шлака и, как следствие, его высокой вязкостью и плохим разделением шлака

и металла. Измельчение шлака до размеров  $< 1,0$  мм повышает выход немагнитной фракции. В табл. 4 приведен материальный баланс плавов.

**Таблица 4** – Материальный баланс плавов

Номер плавки	Загружено, г						Получено, г			% получено от загрузки
	ильменит	железо	углерод в железе	углерод в ильмените	углерод общий	все-го	шлак	металл	все-го	
1	4968	688	48	432	480	6136	3900	1434	5334	87
2	3601	688	96	313	409	4698	1605	1360	2965	63
3	6296	688	96	547	643	7627	2416	2882	5298	69
4	4545	688	96	395	491	5724	1698	2024	3722	65
5	5848	688	96	509	605	7141	2423	1796	4219	59

Как показывают результаты химического анализа, шлаки всех плавов имеют повышенное содержание углерода, что свидетельствует о завышенном количестве восстановителя в шихте.

Рентгенофазовый анализ позволил установить, что шлаки содержат большое количество фаз систем  $Fe-Ti-O$  и  $Fe-Ti-Mn-O$ , а также ильменит. Этим подтверждается факт, что не весь ильменит восстанавливался в процессе плавки. Для его полного восстановления рекомендуется плавку проводить более 20 минут после загрузки шихты. Неполное восстановление ильменитового концентрата приводит также к повышенному содержанию углерода в шлаке. Рентгенофазовый анализ также показывает, что в шлаке присутствовал диоксид титана в виде анатаза, что связано с большой продолжительностью охлаждения в плавках №№ 3 и 5.

*Заключение.* На опытной установке выполнены исследования по отработке технологии выплавки титановых шлаков в электродуговой печи постоянного тока. Было достигнуто содержание диоксида титана в шлаке более 76 %. Проведен анализ исходного ильменитового концентрата, получаемого шлака и попутного металла. Показана возможность получения в шлаке диоксида титана структуры анатаза, имеющего более высокую растворимость в серной кислоте, что повышает перспективы использования титановых шлаков для производства пигментного  $TiO_2$ . Катодная поляризация нижнего электрода (пода печи) оказывает рафинирующее действие на шлак. Полученные результаты дают основание для проведения дальнейших исследований в этом направлении.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Диоксид титана 2006 [Текст] : материалы междунар. конф. – М. : Креон, 2006. – 119 с.
2. The economics of titanium minerals and pigments. Third Edition, 2003. Roskill Information Services Ltd. 419 p. – The bibliography in the end of each section. – ISBN 0-86214-871-5.
3. Денисов, С. И. Улавливание и утилизация пылей и газов [Текст] / С. И. Денисов. – М. : Metallurgy, 1991. – 320 с. – Библиогр. : с. 320. – ISBN 5-22900729-X.
4. Есин, О. А. Физическая химия пирометаллургических процессов [Текст] / О. А. Есин, П. В. Гельд. – М. : Metallurgy, 1966. – 703 с. – Библиография в конце каждого раздела.

Стаття надійшла до редакції 18.11.2013 р.  
Рецензент, проф. Г.О. Колобов

Текст даної статті знаходиться на сайті ЗДІА в розділі Наука  
<http://www.zgia.zp.ua>