

СЕЛЕКТИВНОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ И ПИРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ МЕТАЛЛОВ ТИТАНОМАГNETИТОВЫХ РУД

А.В. Рощин, В.П. Грибанов, А.В. Асанов

В связи с истощением запасов доступных и легко перерабатываемых руд для получения металлов все чаще приходится использовать бедные и комплексные руды. Поскольку извлекаемые металлы в таких рудах находятся, как правило, в составе сложных оксидов, образуя твердые растворы оксидов или тонкие прорастания минералов, то они с трудом поддаются обогащению или вообще не могут быть обогащены традиционными методами. Примерами таких руд могут служить железосодержащие руды - сидериты, в которых железо присутствует в виде твердого раствора $(\text{Fe}, \text{Mg})\text{CO}_3$, а после обжига переходит в раствор $(\text{Fe}, \text{Mg})\text{O}$; хромшпинелиды, состав которых в общем случае $(\text{Fe}, \text{Mg}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}, \text{Zn} \dots)\text{O} \cdot (\text{Fe}, \text{Cr}, \text{Al}, \text{Ti}, \text{V})_2\text{O}_3$; титаномагнетиты, представляющие собой раствор титана в магнетите Fe_3O_4 в тонком прорастании с зернами ильменита $\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$ и ульвошпинели $2\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$ и другие.

Традиционные технологии получения железа из руд в доменных или электрических рудовосстановительных печах базируются на процессах жидкофазного взаимодействия, когда в результате интенсивного нагрева руда и продукты восстановления расплавляются, и формирование металла и шлака происходит в результате взаимодействия расплавов. При этом вследствие высокой температуры восстанавливается не только железо, но и другие элементы, в частности, из титаномагнетитов восстанавливаются ванадий и титан. В дальнейшем для извлечения ценного ванадия его на других стадиях передела чугуна приходится вновь окислять, гидрометаллургическими методами отделять от оксидов других металлов в шлаке и вновь восстанавливать. Восстановленный в доменных печах титан взаимодействует с азотом дутья и образует тугоплавкие карбонитриды, которые делают невозможной нормальную работу печи, а восстановленный в печи титан теряется со шлаком [1, 2].

Ранее [3, 4] показано, что твердофазное восстановление металлов из оксидов происходит путем изъятия анионов кислорода из кристаллической решетки и образования анионных вакансий, обладающих высокой подвижностью, которая на несколько порядков превышает подвижность ионов. При этом возникает поток вакансий от места взаимодействия восстановителя с оксидом, т.е. от поверхности куска руды или рудного зерна, к местам стока вакансий на дефектах кристаллической решетки внутри зерна.

Однако ни существовать, ни перемещаться в кристаллической решетке оксида вакансии сама по

себе не может. Из условия электронейтральности следует, что каждая кислородная вакансия должна быть связана с двумя «лишними» электронами, сбрасываемыми анионами при образовании атомарного кислорода или отдаваемыми оксиду окисляющимся восстановителем. В кристаллической решетке, образованной противоионами, «лишние» электроны локализируются у катионов, обладающих высоким сродством к электрону. Таким образом, каждая анионная вакансия связана с катионом пониженного заряда или атомом того металла, который обладает наиболее высоким сродством к электрону.

В результате перемещение вакансий к местам их стока на дефектах кристаллической структуры, накопление и слияние непрерывно генерируемых восстановителем кислородных вакансий сопровождается буксировкой к местам стока катионов пониженного заряда или атомов наиболее легко восстанавливаемых металлов. Поэтому при твердофазном восстановлении металлическая фаза в начальной стадии образована наиболее легко восстанавливаемыми металлами, а по мере развития процесса постепенно обогащается все более трудно восстанавливаемыми. Благодаря этому при твердофазном восстановлении появляется возможность селективного восстановления.

Целью данной работы было определение возможности селективного восстановления с целью последующего пирометаллургического разделения основных компонентов титаномагнетитовых руд Медведевского месторождения.

Исходную руду измельчили до размеров минус 1 мм и смешали с порошком восстановителя - порошком от размолла графитированных электродов. Полученную смесь на связке из нитроцеллюлозного лака спрессовали в виде таблеток диаметром 20 мм высотой 10 мм. Таблетки прокаляли при температуре 150...300°C в течение 3 часов, загрузили в графитовый тигель, разогретый в печи Таммана до температуры 1200...1300°C, и выдержали в течение 2 часов. Попытки магнитной сепарации продуктов размолла подвергнутой восстановительному обжигу руды успехом не увенчались - все, даже самые мелкие, частицы порошка оказываются магнитными.

После изотермической выдержки температуру повысили до 1600°C, при этом в тигле образовалась вязкая шлаковая масса, в которой после охлаждения обнаруживается большое количество королек металла. Попытка магнитной сепарации продуктов плавки оказалась также неэффективной, поскольку вместе с металлом магнитным полем удерживается и большое количество шлака, в ко-

тором содержится много мельчайших королек металла.

Поэтому часть таблеток после восстановительного обжига вновь размолоти, добавили 15 % (мас.) смеси свежесожженной извести с флюоритом и полученную смесь засыпали в разогретый до температуры 1500 °С графитовый тигель. После быстрого (менее 5 мин) расплавления расплав перемешали и вылили на металлическую плиту. Затвердевший в виде лепешки металл легко отделили от шлака.

Исходную руду, таблетки после восстановительного обжига, металл и шлак от расплавления подвергнутых восстановительному обжигу таблеток исследовали на металлографическом и рудном микроскопах, а также использовали растровый электронный микроскоп JEOL JSM-6460LV, оборудованный энергодисперсионным и волновым анализаторами.

В исходном состоянии руда состояла из рудных зерен и вкраплений «пустой» породы, представленной силикатами группы серпентина-хлорита $Mg_3[Si_2O_5](OH)_4 - (Mg,Al,Fe)_3[Si_2O_5](OH)_4$. В рудной части преобладали шпинельные зерна титаномагнетита (раствора оксидов титана в магнетите Fe_3O_4) и магнетита Fe_3O_4 , в подчиненном количестве присутствовали обособленные зерна ильменита $FeO \cdot TiO_2$. Энергодисперсионный анализ выявил присутствие в руде помимо железа значительного количества титана и ванадия. В заметном количестве в руде присутствуют также магний, алюминий и кремний, и в небольших количествах - кальций, марганец, натрий и цинк (рис. 1).

В среднем содержание элементов по площади аналитического пятна, представленного на рис. 2, составило:

Элемент	Fe	Ti	V	Al	Mg	Si
Содержание, % ат.	21,57	4,00	0,31	5,59	4,15	1,76
	Mn	Na	Zn	Ca	O	
	0,09	0,25	0,09	0,05	62,14	

Результаты сканирования поверхности аналитического пятна исходного образца руды в характеристическом излучении свидетельствуют о совместном присутствии целевых элементов (Fe, Ti, V) в одних и тех же минералах (рис. 2).

В процессе восстановительного обжига и твердофазного восстановления происходит выделение металла в виде чрезвычайно дисперсной фазы (рис. 3), которая по данным энергодисперсионного анализа состоит из чугуна (более 96 % мас. железа, 3...4% углерода) с незначительной примесью титана. При этом остаточная оксидная фаза содержит до 51 % титана, 43 % кислорода, а также небольшое количество магния, алюминия, кремния, хрома и незначительное (менее 1 %) количество железа.

В виду чрезвычайно дисперсной фазы, образовавшейся внутри образца после восстановительного обжига (рис. 4), разделить на этом этапе металл и шлак не представляется возможным.

Учитывая неоднородный состав руды даже в пределах одного куска, аналогичные эксперименты по твердофазному восстановлению и жидкофазному разделению провели с ильменитовым концентратом состава:

Компонент	TiO ₂	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	CaO
Содержание, % мас.	57,1	1,9	1,4	0,7	0,2
	FeO	MnO	Cr ₂ O ₃	V ₂ O ₅	
	26,2	1,0	5,0	0,55	

Твердофазное восстановление металла из таблеток, изготовленных из концентрата и углерода по описанной выше технологии, проводили в течение 3 часов при температуре 1300 °С. Согласно расчету температура плавления шлака после восстановления железа из концентрата составляет порядка 1800 °С. Поэтому к размолотым продуктам твердофазного восстановления добавили известь в количестве 15 % от предполагаемой массы шлака.

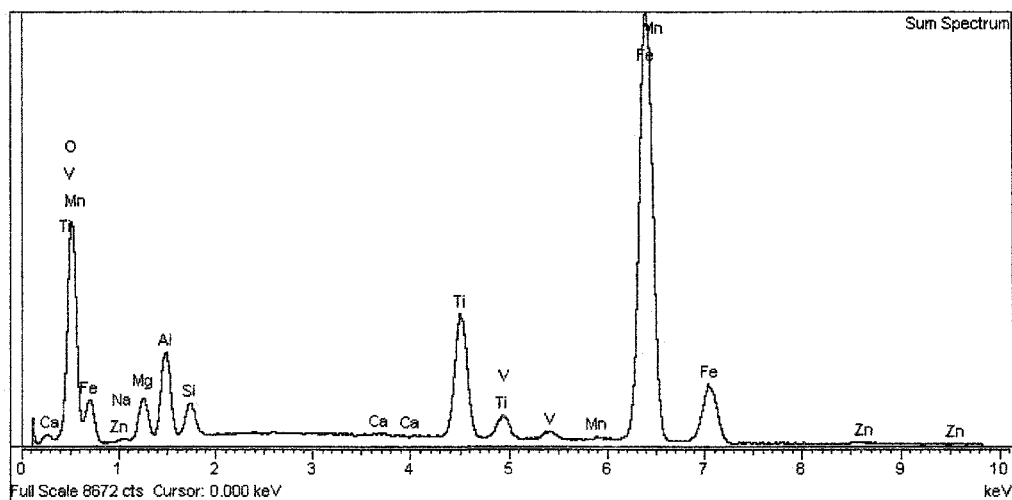


Рис. 1. Энергетический спектр исходной руды (поверхность аналитического пятна, представленного на рис. 2)

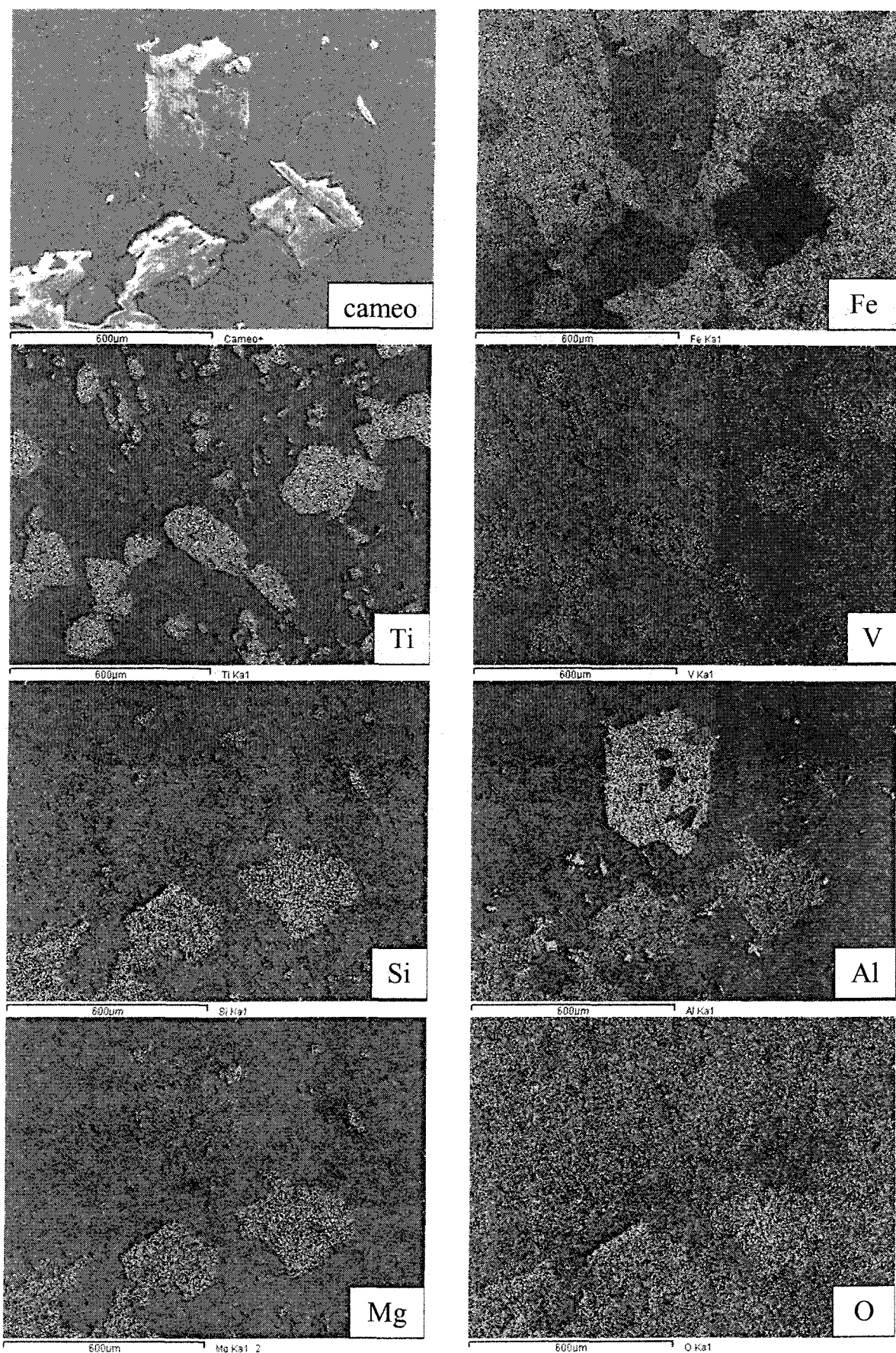


Рис. 2. Распределение элементов в исходном титаномагнетите

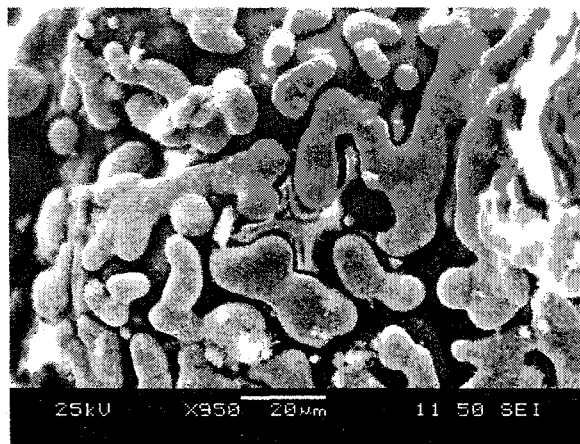
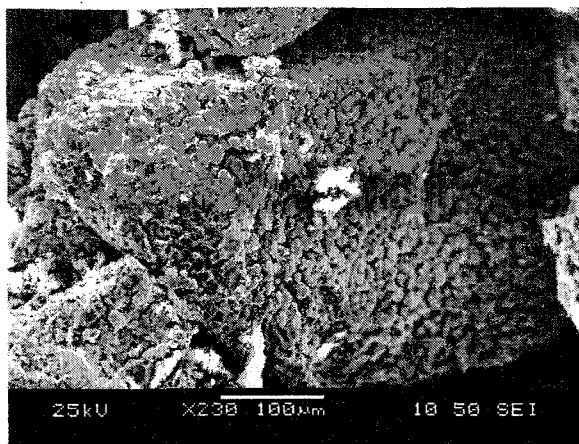


Рис. 3. Выделения металлической фазы на поверхности рудного зерна после восстановительного обжига таблеток

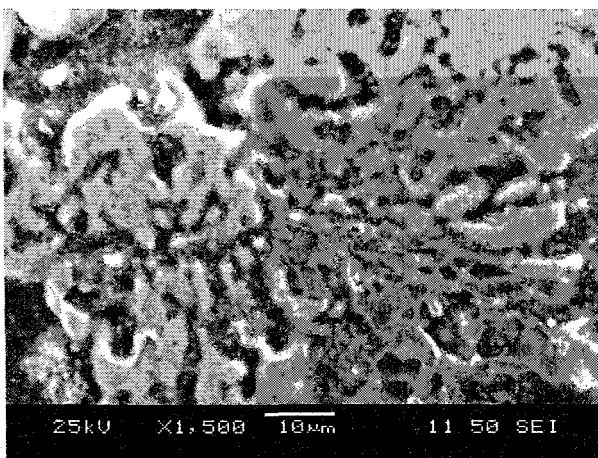
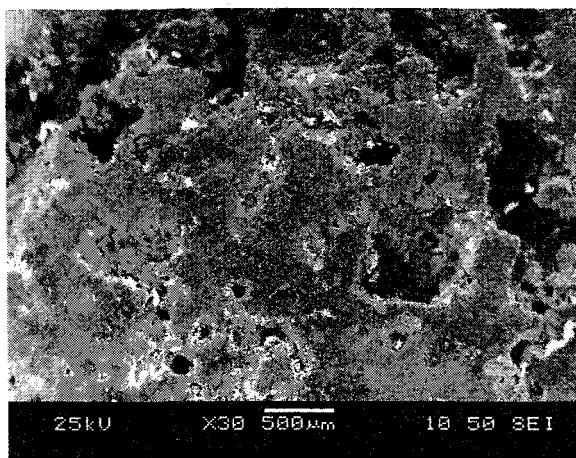


Рис. 4. Металлическая и оксидная фазы внутри таблетки и рудного зерна после восстановительного обжига таблеток

Смесь в графитовом тигле поместили в печь Таммана, предварительно нагретую до 1600 °С, выдержали после расплавления 2 минуты, перемешали и вылили на металлическую плиту. Получили 83,6 % металла и 103,6 % ишака от их расчетного количества.

Согласно результатам электронно-спектрального анализа продуктов этой плавки (рис. 5), их состав, % мас:

чугуна

Fe	C	V	Al	P	Cr	Mn	Cu
85,18	8,22	0,11	0,18	0,39	5,35	0,20	0,37

шлака

Fe	Ti	V	Al	Mg	Si
1,65	39,43	0,37	1,28	1,04	0,62
Mn	Cr	C	Ca	O	F
1,49	2,37	1,08	6,07	41,75	2,37

или в пересчете на оксидные фазы

TiO ₂	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	CaO
74,8	2,74	1,5	1,94	9,69
FeO	MnO	Cr ₂ O ₃	V ₂ O ₅	
2,24	2,2	3,9	0,75	

Таким образом, при использовании предложенной методики твердофазного восстановления и последующего быстрого плавления можно без особых затруднений получить из комплексной титаномагнетитовой руды чугун и высокотитанистый шлак для их последующего передела в сталь и титаносодержащие сплавы.

Для более полного извлечения железа из концентрата необходимо подобрать оптимальные условия - температуру и продолжительность селективного твердофазного восстановления, при которых будет быстро восстанавливаться все железо без восстановления в твердой фазе титана. По мнению авторов [5], эта температура находится в пределах 1200... 1250 °С.

С целью определения оптимальной продолжительности селективного твердофазного восстановления таблетки, изготовленные из ильменитового концентрата и порошка от размола графитированных электродов по описанной выше технологии, выдерживали в течение 1, 2 или 3-х часов при температуре 1100, 1200 или 1300 °С. Изменение массы образца в процессе выдержки представлено на рис. 6.

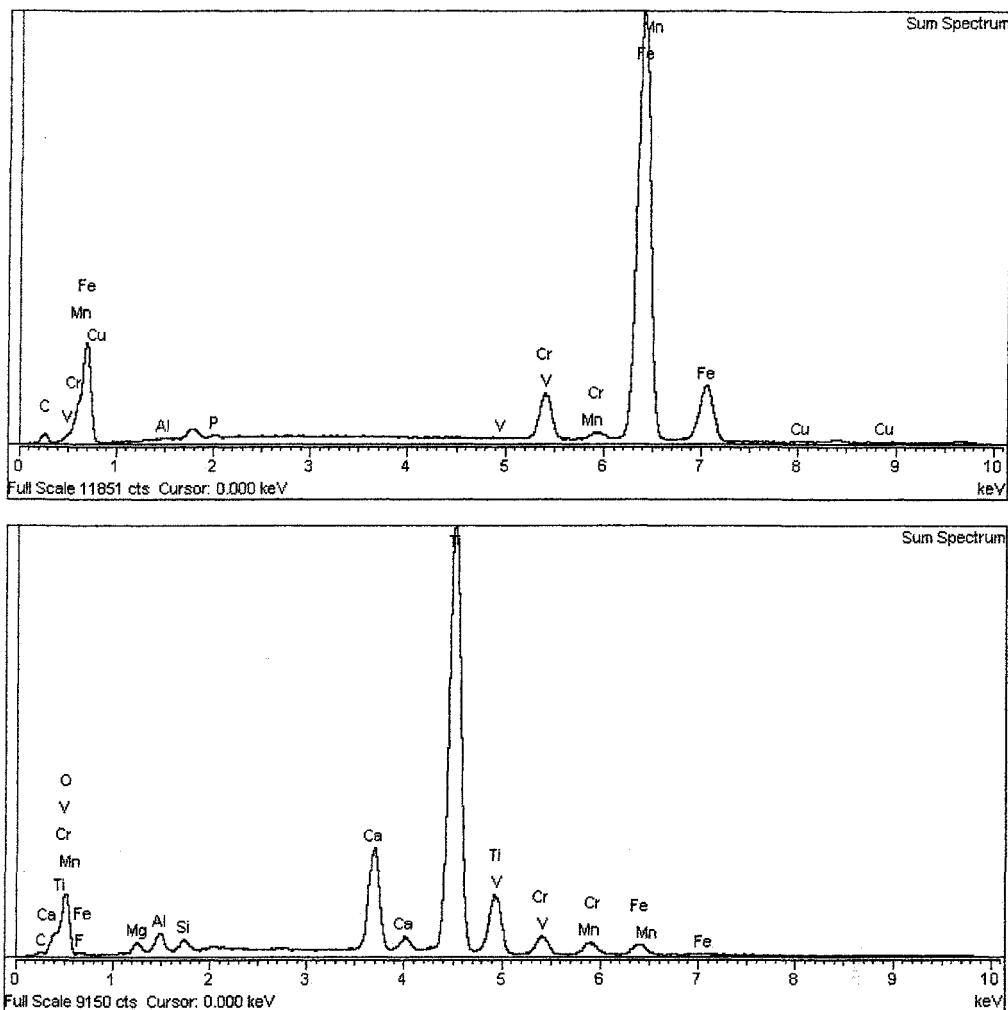


Рис. 5. Энергетические спектры металла и шлака после расплавления и разделения продуктов твердофазного восстановления

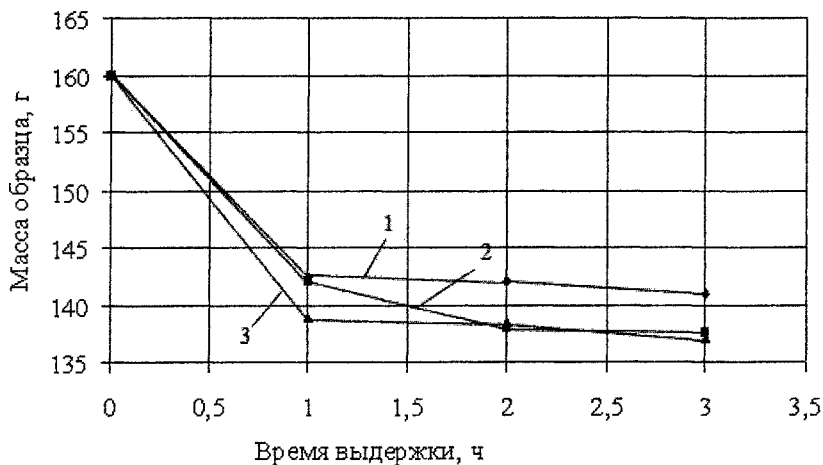


Рис. 6. Изменение массы образца во время выдержки при восстановительном обжиге при разных температурах: 1 - 1100 °С, 2 - 1200 °С, 3 - 1300 °С

Из приведенных на этом графике данных следует, что изменение массы образца практически завершается за один час при всех значениях температуры. При этом потеря массы к концу выдержки при температурах 1100 и 1200 °С соответствуют полному восстановлению железа. При

температуре 1300 °С при этом за один час помимо железа восстановилось еще что-то.

Для более детального анализа процесса твердофазного восстановления была снята дериватограмма на приборе Q-1500D (рис. 7).

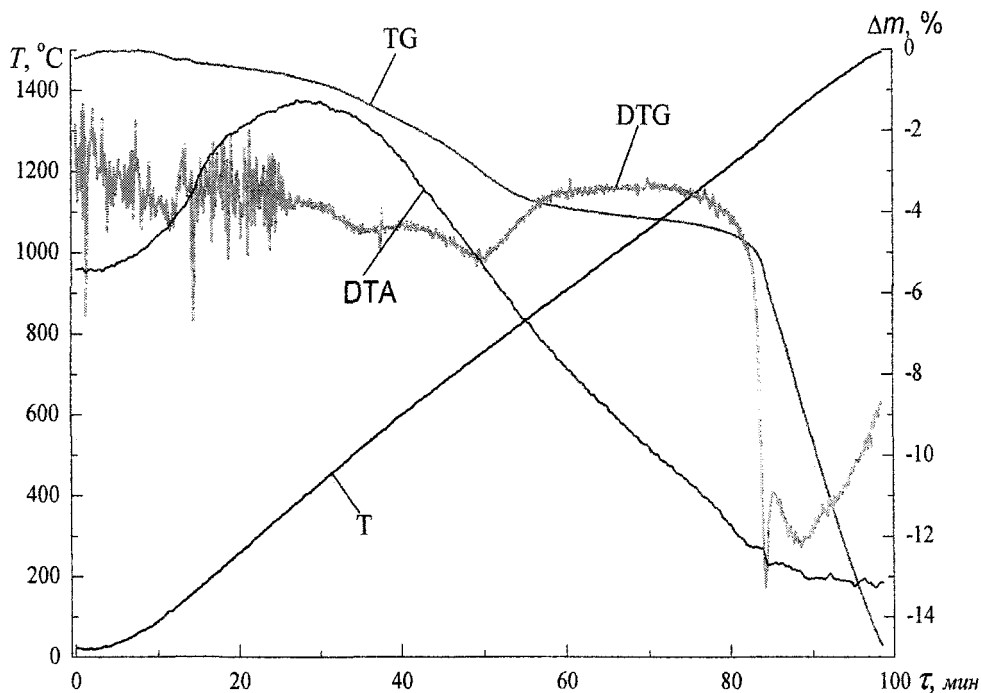


Рис. 7. Дериватограмма восстановительного обжига таблеток ильменита при нагреве со скоростью 15 °С/мин

Из анализа кривых TG и DTG можно предположить следующую последовательность протекающих реакций:

- Интервал 420...550 °С и 620...910 °С - удаление из нерудных минералов влаги.
- Интервал 1220 °С и выше - восстановление железа из рудного вещества.
- Интервал 1290 °С и выше - восстановление титана из рудного вещества.

В тоже время по результатам экспериментов с изотермической выдержкой следует, что уже при температуре 1100... 1200 °С восстанавливается почти полностью железо. Эти расхождения можно объяснить тем, что дериватограмма была снята в режиме непрерывного нагрева, а опыты по твердофазному восстановлению образцов в печи Таммана осуществлялись при изотермической выдержке. Причем образцы загружались уже в нагретую печь. В результате разной скорости прогрева образцов отличаются и температуры начала восстановления оксидов железа и титана.

Восстановленные образцы с выдержкой 3 часа при разных температурах измельчили до фракции минус один и смешали со свежееобожженной известью такой же фракции. Нагревали печь до 1600 °С, вводили в печь тигли с образцами, быстро их расплавили и расплав выливали на плиту. При этом происходило хорошее разделение металла и шлака - в шлаке не было ни у одного из образцов королек металла.

Согласно результатам электронно-спектрального анализа продуктов этих плавов, их состав, % мас:

Металл

Температура твердофазного восстановления, °С	Элемент			
	С	О	Р	Cr
1100	8,25	1,79	0,44	1,73
1200	9,65	1,72	0,41	3,78
1300	8,37	1,58	0,25	8,77
	Fe	Mn	Ti	V
	87,81	-	-	-
	84,43	-	-	-
	80,25	0,31	0,26	0,22

Шлак

Температура твердофазного восстановления, °С	Элемент				
	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	FeO	MnO	V ₂ O ₅
1100	65,4	5,3	10	2	0,96
1200	71,4	4,8	5	3	0,89
1300	78,4	3	1,1	2,1	0,8
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	
	9,4	2,6	2,8	1,0	
	8,8	1,9	3,0	1,7	
	9,6	1,3	2,5	1,3	

Изменение содержания элементов (мас, %) в шлаковой и металлической фазах представлены на рисунках 8 и 9 соответственно.

Из результатов анализа продуктов этих плавов следует, что с увеличением температуры твердофазного восстановления руды от 1100 до 1300 °С увеличивается степень восстановления хрома, марганца, ванадия, почти полностью восстанавливается железо. Но при 1300 °С начинает восстанавливаться и титан.

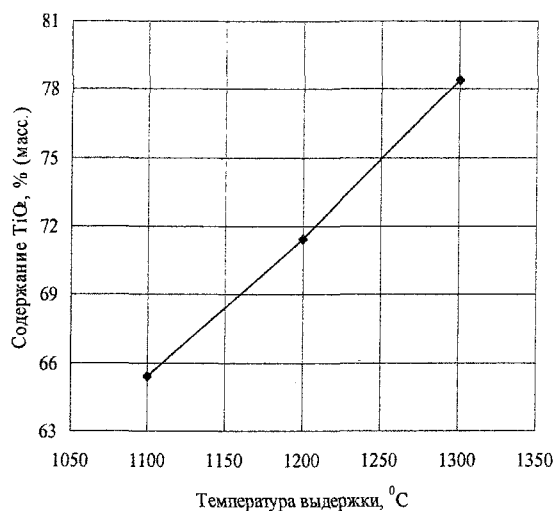
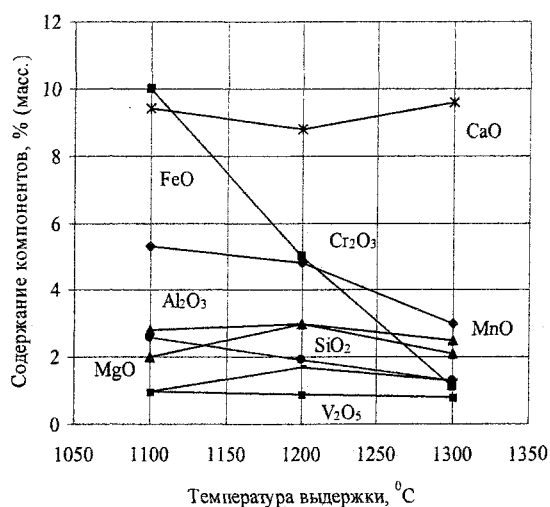


Рис. 8. Содержание компонентов в шлаковой фазе

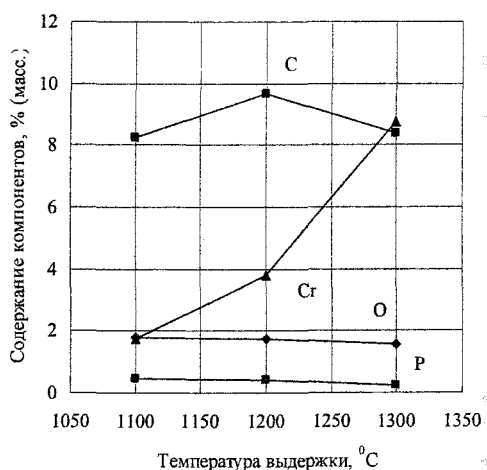
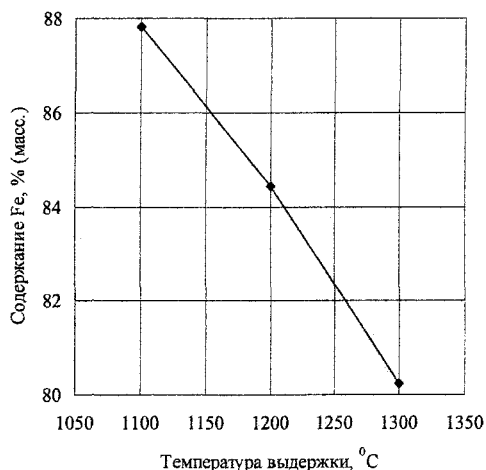


Рис. 9. Содержание компонентов в металлической фазе

Таким образом, для более полного восстановления железа и хрома твердофазное селективное восстановление необходимо проводить в интервале температур 1250... 1290 °C при выдержке 1 час.

Литература

1. Пирометаллургическая переработка комплексных руд/ Л.И. Леонтьев, НА. Ватолин, СВ. Шаврин, НС Шумаков. - М.: Металлургия. - 1997. - 431 с.
2. Смирнов Л. А. и др. Металлургическая переработка ванадийсодержащих титаномагнетитов/Л.А. Смирнов, Ю.А. Дерябин, СВ. Шаврин. - Челябинск: Металлургия. - 1990. - 236 с.

3. Рощин А.В., Рощин В.Е. Химическое взаимодействие твердого углерода с твердыми вкрапленными рудами// Известия РАН. Металлы. - 2003.-№4. -С. 3-10.

4. Рощин В.Е., Рощин А.В., Мальков Н.В. Механизм химического взаимодействия и превращения оксида в металл при твердофазном восстановлении вкрапленных хромитов/ Проблемы и перспективы ферросплавного производства. — Актобинск: Изд-во «Нобель». - 2003. - С. 410-417.

5. Резниченко В.А, Морозов А.А. Комплексное использование сырья в экологизированном замкнутом производстве// Фундаментальные исследования физикохимии металлических расплавов: Сб. науч. тр. -М: Академкнига, 2002. - С. 371-380.