

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССОВ ТВЕРДОФАЗНОЙ МЕТАЛЛИЗАЦИИ ЖЕЛЕЗОТИТАНОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ КОПАНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ*

А.В. Асанов, В.Е. Бухарина, Н.В. Мальков, А.В. Сенин, А.В. Роцин

При обогащении руд Медведевского и Копанского месторождений получают железованадиевый и ильменитовый концентраты.

Основными недостатками плавки порошкового ильменитового концентрата в рудно-термической печи являются повышенный расход электроэнергии по причине неоптимального протекания процессов восстановления в жидкой фазе и повышенный вынос пыли материала, что требует значительных капитальных затрат на систему очистки газов и утилизацию уловленного продукта [1].

Для снижения энергетических затрат и практически полной ликвидации потерь шихты за счет выноса пыли целесообразным является использование двухстадийной схемы, состоящей из стадии восстановления оксидов железа и ванадия в твердой фазе и плавки в электропечи восстановленного концентрата с целью разделения металла и титанового шлака. Для реализации этой схемы необходимо определить оптимальные параметры селективного восстановления железа и ванадия, обеспечивающие практически полное восстановление этих элементов из ильменитового концентрата.

В работе выполнен термодинамический анализ, который проводился с использованием программного комплекса «TERRA». Интегральная компьютерная система «TERRA» (ИКС «TERRA») предназначена для расчета произвольных систем с химическими и фазовыми превращениями. Она позволяет моделировать равновесные состояния. В качестве критерия равновесного состояния в системе использован максимум энтропии изолированной системы [2].

Дополнена база данных термодинамическими характеристиками индивидуальных веществ FeTiO_3 , CaTiSiO_5 , Fe_2TiO_4 и др., которые могут образовываться в данной системе. Источником информации о термодинамических характеристиках компонентов концентрата, продуктов твердофазного восстановления служил справочник «Термодинамиче-

ские свойства индивидуальных веществ» [3]. Для дититаната железа в связи с отсутствием термодинамических данных по теплоемкости проведены оценочные термодинамические расчеты стандартной теплоемкости и коэффициенты полинома теплоемкости [4]. Выполнена корректировка базы данных свойств некоторых индивидуальных веществ.

Шихта для металлизации состояла из концентрата (табл. 1) и кокса.

Исходный состав шихты задан в соответствии со стехиометрическими реакциями восстановления. Общее давление P принимали равным 1 атм. Переменные параметры расчета температура T и расход углерода.

Рассчитывали равновесные составы, начиная с температуры 400 °С с шагом по 20 °С. Такая последовательность расчета равновесных состояний соответствует постепенному нагреву шихты в восстановительном агрегате.

При проведении расчетов использовалась модель конденсированных растворов.

Составляющие раствора (шлака): Fe_2SiO_5 , SiO_2 , Al_2O_3 , FeO , FeTiO_3 , MnO , Cr_2O_3 , V_2O_5 , TiO , TiO_2 , Ti_2O_3 , Ti_3O_5 , Ti_4O_7 , CaO , CaSiO_3 , MgO , MgSiO_3 , MgTi_2O_5 , Al_2TiO_5 , MgTiO_3 , Fe_3O_4 , CaTiSiO_5 , FeTi_2O_5 , CaTiO_3 .

Составляющие раствора (металла): C , Si , SiC , Fe , Fe_3C , Mn , Mn_3C , Cr , V , VC , Ti , TiC , Cr_3C_2 .

Результаты вычислений изменения состава системы при восстановлении ильменитового концентрата в зависимости от расхода углерода кокса при температуре 1300 °С представлены на рис. 1.

Полученные результаты свидетельствуют, что для восстановления оксидов железа и ванадия из ильменитового концентрата необходимо 11,8 мас.% углерода. При этом количестве углерода железо восстанавливается почти полностью из ильменита, а оксиды ванадия до его карбидов. При большем количестве углерода наряду с оксидами железа и ванадия начинают восстанавливаться оксиды титана.

Состав ильменитового концентрата, мас.%

Таблица 1

Вид концентрата	Массовая доля компонентов в шихте, кг/100 кг концентрата								
	Fe_3O_4	FeTiO_3	V_2O_5	SiO_2	CaO	MgO	MnO	Cr_2O_3	Al_2O_3
Копанский	6,71	85,88	0,17	3,19	1,31	0,77	1,22	0,32	1,06

* Работа выполнена при финансовой поддержке Правительства Челябинской области.

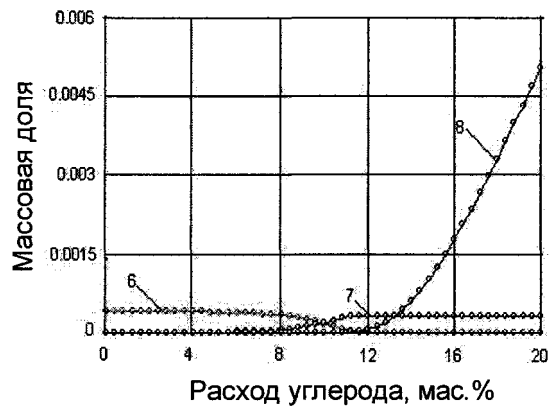
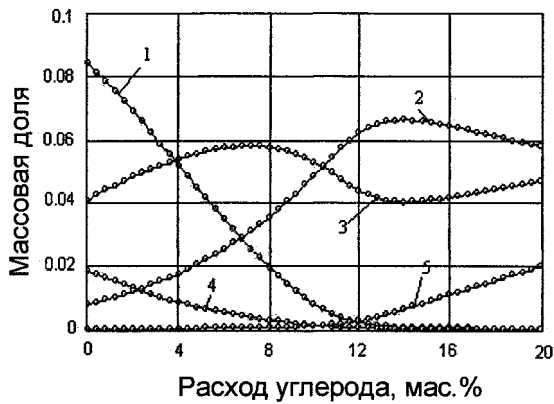


Рис. 1. Влияние расхода восстановителя на процесс восстановления основных компонентов ильменитового концентрата: 1 – FeTiO₃, 2 – Fe₃C, 3 – Fe, 4 – FeO, 5 – C, 6 – V₂O₅, 7 – VC, 8 – TiC

тана до карбидов титана. Также при О 11,8% заметно увеличивается доля свободного углерода в восстановленном концентрате.

Влияние температуры на состав продуктов восстановления ильменитового концентрата приведены на рисунках 2, 3, 4, 5.

Установлено, что при температуре 430...450 °С из магнетита начинает восстанавливаться железо и практически полностью заканчивается процесс восстановления железа при температуре 750...800 °С. При температуре 550...580 °С начинает восстанавливаться железо из ильменита с образованием промежуточного соединения - псевбрукита и TiO₂. При температуре 780 °С начинается образование карбидов железа (рис. 2).

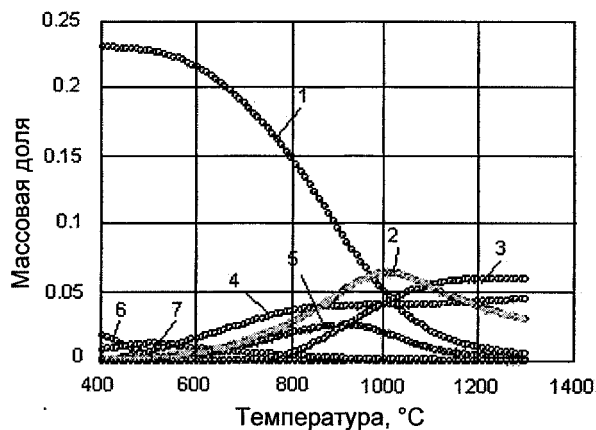
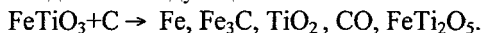


Рис. 2. Влияние температуры на содержание железа в шлаковой и металлической фазах: 1 – FeTiO₃, 2 – TiO₂, 3 – Fe₃C, 4 – Fe, 5 – FeTi₂O₅, 6 – FeO, 7 – Fe₃O₄

Дититанат устойчив до температуры 900 °С, а затем из него восстанавливается железо и выделяется TiO₂. Полностью восстановление железа заканчивается при температуре 1250... 1300 °С.

Таким образом, восстановление ильменита происходит по следующей схеме:



Это согласуется с результатами работ [5], авторы которых считают, что ильменит восстанавли-

вается одностадийно с образованием металлического железа и диоксида титана.

Оксиды титана до температуры 1000 °С представлены в основном TiO₂, а при более высокой температуре TiO₂ начинает восстанавливаться до оксидов титана более низкой валентности (рис. 3) по схеме:

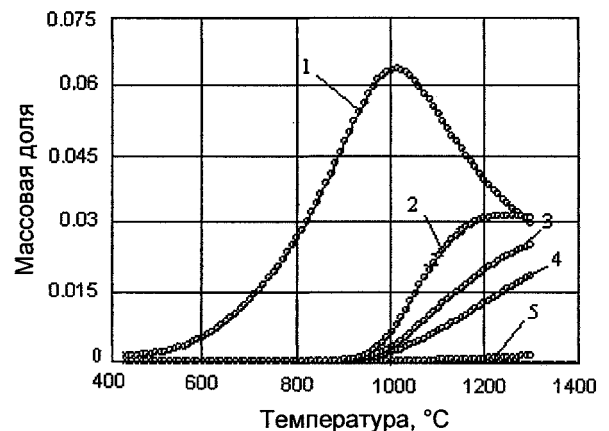
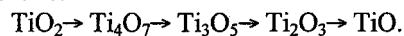


Рис. 3. Влияние температуры на образование оксидов титана: 1 – TiO₂, 2 – Ti₄O₇, 3 – Ti₃O₅, 4 – Ti₂O₃, 5 – TiO

Установлено, что хром начинает восстанавливаться до металлического хрома при температуре 950 °С. При температуре 900 °С начинает восстанавливаться марганец до металлического марганца. При температуре 1100 °С появляется карбид титана. Ванадий начинает восстанавливаться при температуре 760...780 °С до карбида и практически полностью восстанавливается при температуре 1200...1250 °С (рис. 4).

При температуре до 600 °С устойчивы силикаты магния и кальция. При более высокой температуре эти соединения распадаются.

Силикаты магния распадаются на SiO₂ и MgO, который сразу связывается с оксидами титана с образованием MgTiO₃ и MgTi₂O₅.

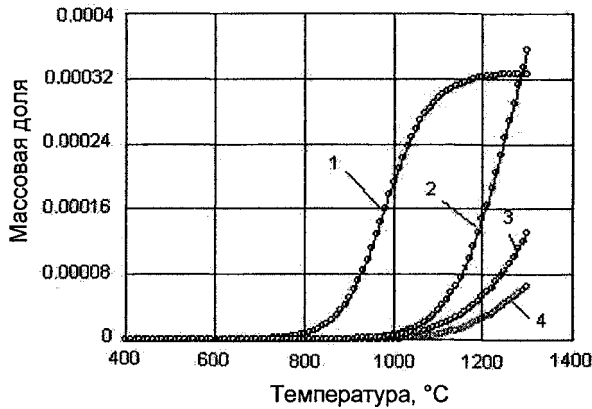


Рис. 4. Влияние температуры на содержание Cr, Mn, V, Ti: 1 – V, 2 – Cr, 3 – Mn, 4 – Ti

Также при высокой температуре оксиды титана связываются с оксидом алюминия с образованием Al_2TiO_5 (рис. 5).

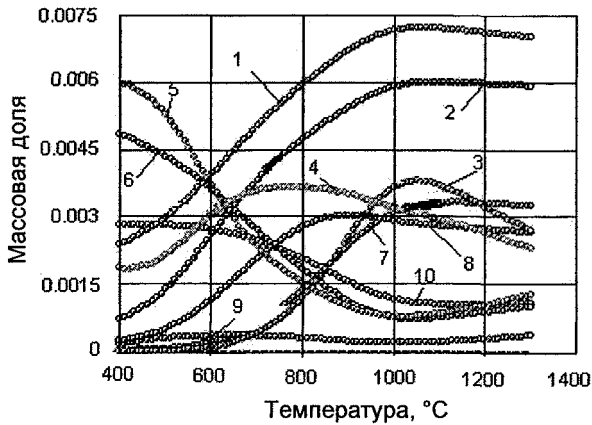


Рис. 5. Влияние температуры на состав оксидной фазы: 1 – SiO_2 , 2 – $CaTiO_3$, 3 – $MgTi_2O_5$, 4 – $CaTiSiO_5$, 5 – $CaSiO_3$, 6 – $MgSiO_3$, 7 – Al_2TiO_5 , 8 – $MgTiO_3$, 9 – MgO , 10 – Al_2O_3

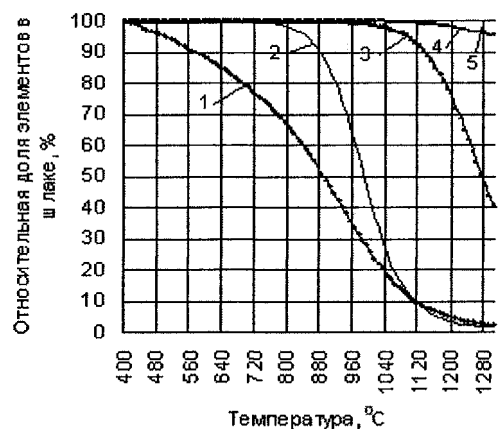
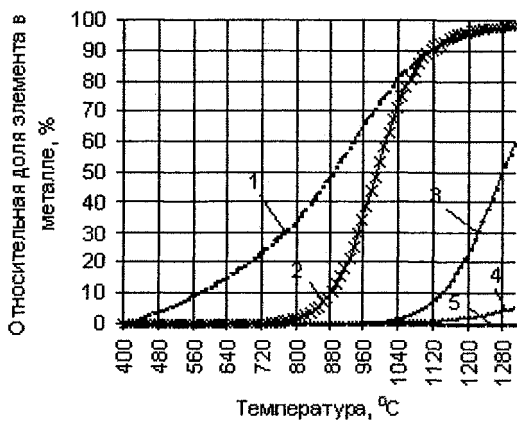


Рис. 6. Влияние температуры на распределение элементов между металлом и шлаком при карботермическом восстановлении ильменитового концентрата: 1 – Fe, 2 – V, 3 – Cr, 4 – Mn, 5 – Ti

В связи с высокой термодинамической прочностью оксидов кальция, алюминия и магния в процессах селективного твердофазного углеродного восстановления практически не восстанавливаются. В исследованном температурном интервале практически не восстанавливается кремний.

Зависимости степеней восстановления Fe, Mn, Cr, V, Ti от температуры представлены на рис. 6.

Расчетный состав полупродукта после твердофазного восстановления представлен в табл. 2, 3.

Таблица 2
Состав металлической фазы полупродукта после твердофазного восстановления при температуре 1250 °C, мас. %

C	Fe	Mn	Cr	V	Ti
5,5	93,72	0,1	0,3	0,24	0,04

Опытные данные показывают [6], что в процессе восстановительного обжига и твердофазного восстановления происходит выделение металла в виде чрезвычайно дисперсной фазы, которая по данным энергодисперсионного анализа состоит из чугуна (более 96 % мас. железа, 3...4 % углерода) с незначительной примесью титана. При этом оксидная фаза содержит до 51 % титана, 43 % кислорода, а также небольшое количество магния, алюминия, кремния, хрома и незначительное (менее 1 %) количество железа.

В результате проведенных расчетов установлено, что конечными продуктами восстановления ильменитового концентрата углеродом при нагреве до температуры 1100... 1300 °C являются природнолегированный чугун и шлаковая фаза - комплексный оксид титана (Ti^{4+} , Ti^{3+} , Ti^{2+} - аносвит) и раствор оксидов невосстанавливаемых металлов в «пустой» породе.

Таблица 3
Состав оксидной фазы полупродукта после твердофазного восстановления при температуре 1250 °C, мас. %

FeO	SiO_2	Al_2O_3	MnO	Cr_2O_3	V_2O_3	TiO	TiO_2	Ti_2O_3	Ti_3O_5	Ti_4O_7	MgO	CaO
1,34	5,92	2,5	2,26	0,28	0,01	0,73	27,93	12,71	18	24,1	1,4	2,2

Наблюдаемое совпадение экспериментальных и расчетных данных свидетельствует о возможности применения методики расчетов и термодинамических характеристик для прогнозирования фазовых и химических превращений при восстановлении ильменитового концентрата.

Литература

1. Кобелев, В.А. *Переработка жьменитовых концентратов месторождений Южного Урала* / В.А. Кобелев, Л.А. Смирнов // *Проблемы комплексной переработки титаномагнетитов Южного Урала*. — Магнитогорск: Магнитогорский дом печати, 2001. — С. 62-72.

2. *Теоретические основы процессов производства углеродистого феррохрома из уральских руд: монография* / В.П. Чернобровин, И.Ю. Паш-

кеев, Г.Г. Михайлои др. - Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2004. - 346 с.

3. *Термодинамические свойства индивидуальных веществ* / Л.В. Гурвич, И.В. Вещ, В.А. Медведев и др. - М.: Наука, 1978-1982. - Т. 1-4.

4. *Температурные зависимости приведенной энергии Гиббса некоторых неорганических веществ* / Г.К. Моисеев, Н.А. Ватолин, Л.А. Маршук, Н.И. Ильиных. - Екатеринбург: УрОРАН, 1997.-231 с.

5. *Пирс-металлургическая переработка комплексных руд* / Л. И. Леонтьев, Н.А. Ватолин, С.В. Шаврин, Н.С. Шумаков. - М.: Metallurgia.— 1997. - 431 с.

6. *Роцин, А.В. Селективное восстановление и пирометаллургическое разделение металлов титаномагнетитовых руд* / А.В. Роцин, В.П. Грибанов, А.В. Асанов // *Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия»*. - 2006. - Вып. 7. - № 10(65). - С. 49-55.