

На правах рукописи

МАЙОРОВ Леонид Александрович

**ИЗУЧЕНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ФОРМИРОВАНИЯ И РАЗДЕЛЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ И ШЛАКОВОЙ ФАЗ В ПРОЦЕССЕ КАРБОТЕРМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ТИТАНОМАГНЕТИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА**

Специальность 05.16.02 – Metallургия черных, цветных и редких металлов

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание учёной степени  
кандидата технических наук

Апатиты  
2010

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук Институте химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева КНЦ РАН

**Научный руководитель:**

академик Калинин Владимир Трофимович

**Научный консультант:**

кандидат технических наук

Серба Владимир Иванович

**Официальные оппоненты:**

доктор технических наук

Орлов Вениамин Моисеевич

доктор технических наук

Красиков Сергей Анатольевич

**Ведущая организация:** Учреждение Российской академии наук  
Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН

Защита диссертации состоится «3» декабря 2010г. в 9.00 часов на заседании диссертационного совета Д 002.105.01 при Институте химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева КНЦ РАН по адресу: Мурманская область, г. Апатиты, Академгородок, д. 26а

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева КНЦ РАН

Автореферат разослан «    »                      2010 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета, к.т.н.

Громов П.Б.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность работы.

Вопросы комплексного использования природных ресурсов с применением энергосберегающих и безотходных технологий стоят во всем мире достаточно остро. В полной мере это относится и к такому виду сырья, как апатито-нефелиновые руды Хибинского месторождения. При обогащении этих руд кроме основных концентратов - апатитового и нефелинового, выделяется также титаномагнетитовый, представляющий собой нетрадиционный источник для получения железа и титанового шлака. Запасы титанового сырья огромны, но большинство месторождений к эксплуатации не подготовлены и промышленностью не востребованы. Попутное получение хибинского титаномагнетита в количестве до 200 тыс. т в год, а также остаточное высокое содержание в нем диоксида титана, делает его перспективным сырьем для промышленного использования. Из всех существующих на данный момент технологий переработки титаномагнетитов наиболее развитой и готовой к внедрению в промышленности является пирометаллургическая комплексная схема двухстадийного восстановления, разработанная специалистами ИМЕТ РАН. Удельный расход электроэнергии на стадии электроплавки в данном способе составляет 1860 кВтч/т шлака. Извлечение железа в чугуна не превышает 92%. Получаемые титановые шлаки содержат до 67,3%  $TiO_2$ . Получение второго, наряду с ванадиевым чугуном, товарного продукта – титанового шлака - делает эту схему привлекательной для металлургов и технологов. Основным ее недостатком, на наш взгляд, является то, что на электроплавку направляется весь объем частично восстановленного продукта, включающий не только шлаковую, но и металлическую фракцию, которая уже получена и частично расплавлена, но не выделена пространственно из частично восстановленного продукта. Это сопровождается избыточным расходом электроэнергии. При этом отделение металлической фракции частично восстановленного продукта от шлаковой в процессе электроплавки осуществляют энергетически самым затратным способом – путем его повторного нагрева до температуры 1250<sup>0</sup>С, дальнейшего расплавления и перегрева до температуры, превышающей температуру плавления шлака как самого тугоплавкого компонента этого продукта. Это приводит к экономически неэффективному разделению целевых продуктов (металлического на основе железа и шлакового на основе диоксида титана) и завышенной доле энергозатрат в структуре себестоимости продукции. Титаномагнетитовый концентрат - это комплексное сырье, поэтому и технология его переработки должна обеспечить максимальное извлечение железа и титана в два различных продукта с минимальными издержками. Преобладающее содержание железа в концентрате (более 60 мас. %) предопределяет необходимость поиска способов извлечения его большей части уже на начальной стадии процесса восстанов-

ления и обогащения по диоксиду титана оставшегося продукта на последующей стадии электроплавки.

#### **Цель работы.**

Исследование возможных способов извлечения железа из титаномагнетитового концентрата простыми и энергетически экономными методами, а также усовершенствование двухстадийной комплексной технологии переработки титаномагнетитов.

Задачи работы:

1. Изучить процесс карботермического восстановления титаномагнетитового концентрата, предложить критерии его осуществимости и определить температурный интервал его проведения;

2. Исследовать закономерности формирования и разделения металлической и шлаковой фаз в процессе карботермического восстановления;

3. Показать принципиальную возможность выделения большей части железа из состава восстановленного продукта уже на начальной стадии процесса восстановления;

4. Изучить влияние условий проведения процесса на распределение ванадия и марганца в получаемых продуктах;

5. Предложить усовершенствованную технологическую схему переработки титаномагнетитовых концентратов.

#### **Научная новизна.**

Выявлены закономерности формирования и разделения металлической и шлаковой фаз в процессе карботермического восстановления титаномагнетитового концентрата:

- проведен комплексный термодинамический анализ процесса восстановления титаномагнетита с участием соды и без нее;

- установлено, что условием формирования крупных частиц металлической фазы, обогащенной железом, и пространственного отделения их от шлаковой фазы, обогащенной диоксидом титана, является перевод шлаковой системы в вязкопластичное состояние; определены параметры процесса, при которых этот переход происходит;

Показана возможность качественного механического разделения металлической и шлаковой фаз; определены условия ее осуществимости.

Установлена зависимость степени разделения металлического и шлакового продуктов от условий восстановления – температуры процесса, предварительного гранулирования шихты, введения добавки карбоната натрия и количества восстановителя.

Проведен анализ поведения ванадия и марганца в продуктах восстановления в зависимости от условий проведения процесса. Показано их распределение между конечными продуктами при восстановлении титаномагнетитового концентрата.

#### **Практическая значимость работы.**

На основании выполненных исследований и установленных закономерностей предложена усовершенствованная технологическая схема переработки титаномагнетитового концентрата.

Показано, что уже на стадии предварительного восстановления степень извлечения железа в металлическую фракцию составила почти 68% всего железа, содержащегося в концентрате. Это позволяет уменьшить массу продукта идущего на электроплавку почти вдвое и тем самым снизить расход электроэнергии на этой стадии более чем на ~800 кВтч/т шлака.

#### **Основные положения, выносимые на защиту.**

1. Результаты термодинамического анализа процесса карботермического восстановления титаномагнетитового концентрата.
2. Результаты экспериментальных исследований процесса карботермического восстановления титаномагнетита. Обоснование влияния параметров процесса восстановления на характеристики восстановленного продукта.
3. Условия восстановления: состав шихты, температурный интервал ведения процесса.
4. Усовершенствованная технологическая схема переработки титаномагнетитового концентрата.

#### **Апробация результатов.**

Материалы диссертации были доложены и обсуждены на 6-ом и 7-ом Конгрессе обогатителей стран СНГ (Москва 2007, 2009), шестой региональной научной студенческой конференции «Естественнонаучные проблемы Арктического региона» (Мурманск, 2005), международной конференции «Комплексная переработка нетрадиционного титано-редкометального и алюмосиликатного сырья: современное состояние и перспективы» (Апатиты, 2006), международной конференции по химической технологии «ХТ-2007» (Москва, 2007), международном совещании «Современные методы комплексной переработки руд и нетрадиционного минерального сырья» (Апатиты, 2007), научной конференции «Научно-практические проблемы в области химии и химических технологий» (Апатиты, 2008), международном Салоне промышленной собственности «Архимед» (Москва, 2008), III Региональной молодежной научно-технической конференции «Научно-практические проблемы в области химии и химических технологий» (Апатиты 2009), Петербургской технической ярмарке (Санкт-Петербург 2009).

#### **Публикации.**

Материалы диссертации отражены в 13 публикациях, в том числе: 2 статьи в рецензируемых журналах, получен 1 патент РФ на изобретение.

#### **Объём и структура работы.**

Диссертационная работа изложена на 114 страницах и состоит из введения, 3 разделов, выводов, списка литературы из 101 наименования. Диссертация включает в себя 30 рисунков и 21 таблицу.

Автор считает своим долгом выразить благодарность за постановку цели и задач исследования, за неоценимую помощь своему непосредственному наставнику и коллеге к.т.н., ст.н.с. Сербе В. И. (посмертно), без научного руководства которого было бы сложнее выполнить данную работу, а также своему научному руководителю академику Калининкову В.Т.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность выбранного направления исследований, сформулированы цель и задачи работы, определена ее новизна, научная и практическая значимость.

**В первой главе** «Титаномагнетитовые руды: сырьевая база, способы переработки и области использования» представлен литературный обзор по российским и зарубежным месторождениям титаномагнетитовых руд, огромные запасы и многокомпонентный состав которых позволяют говорить о необходимости комплексного промышленного их использования для удовлетворения внутренних потребностей страны в таких ценных продуктах, как ванадий, легированная сталь и диоксид титана.

Анализ литературных данных по имеющимся способам переработки показал, что внедренные в производство технологии титаномагнетитов применимы, главным образом, к низкотитанистому типу руд. Высокотитанистое же титаномагнетитовое сырье в промышленности не используется из-за отсутствия оптимального энергосберегающего и экологически безопасного способа переработки.

Проведен анализ имеющихся способов удаления хромофорных примесей из титаномагнетитового сырья. Важнейшая задача технологии - селективное извлечение примесей - мало изучена и до сих пор не решена, а предложенные способы извлечения ванадия не отвечают полностью вопросам комплексности использования сырья.

Широкие области применения диоксида титана позволяют говорить о том, что потребности промышленности в этом продукте достаточно велики. Мощности по производству  $TiO_2$  в основном сосредоточены за рубежом, поэтому перспективность создания производства по получению диоксида титана в России рассматривается как актуальная задача. В связи с отсутствием в стране богатых месторождений традиционных титановых руд титаномагнетитовой концентрат может стать одним из перспективных источников производства  $TiO_2$ .

На основании выполненного анализа определены цель работы и возможные направления исследований.

Во второй главе «Теоретический анализ закономерностей карботермического восстановления титаномагнетита» приведен анализ особенностей процесса восстановления титаномагнетитового концентрата.

Выполнен термодинамический анализ системы  $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{FeTiO}_3 - \text{V}_2\text{O}_5 - \text{MnO} - \text{C}$  и определена последовательность карботермического восстановления в ней основных компонентов (рис. 1):

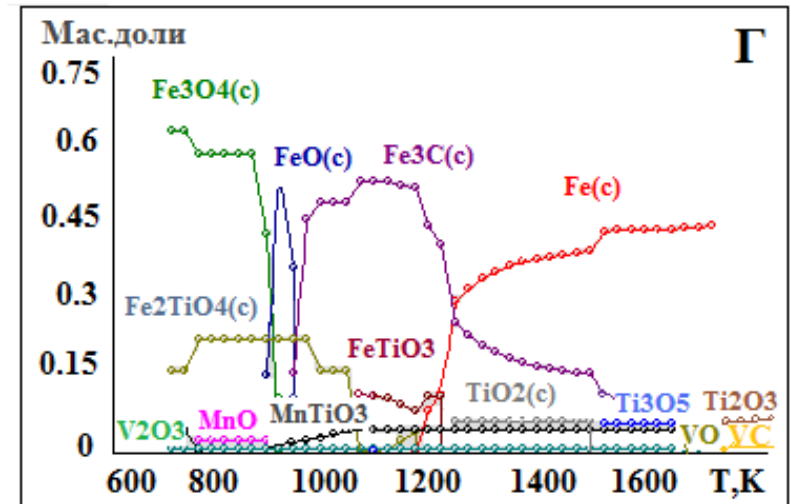


Рисунок 1 - Равновесный состав фаз в системе  $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{FeTiO}_3 - \text{V}_2\text{O}_5 - \text{MnO} - \text{C}$

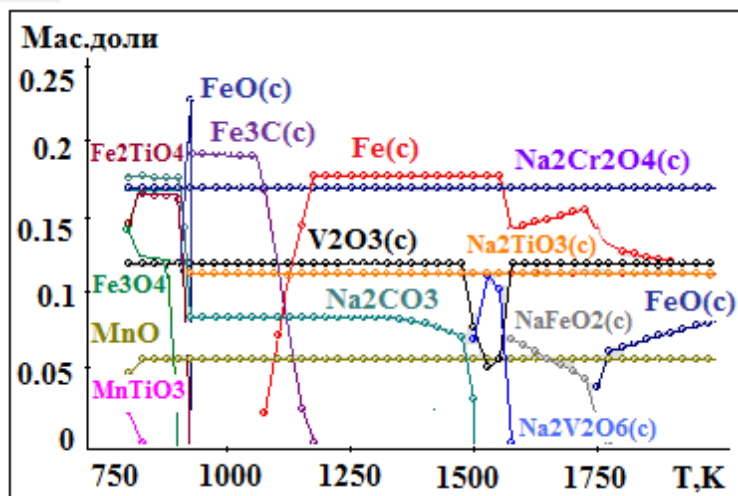
- первыми пройдут процессы восстановления  $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{V}_2\text{O}_3$  и  $\text{FeTiO}_3 \rightarrow \text{Fe}_2\text{TiO}_4$ . Восстановленное железо частично растворяет в себе углерод с образованием  $\text{Fe}_3\text{C}$ ;

- затем  $\text{MnO} \rightarrow \text{MnTiO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{TiO}_4 \rightarrow \text{Fe} + \text{TiO}_2$ , причем преимущественное наличие диоксида титана характерно для низкотемпературной области ниже  $1300^\circ\text{C}$ ;

- при температурах выше  $1300^\circ\text{C}$  будет иметь место восстановление титана  $\text{TiO}_2 \rightarrow \text{Ti}_3\text{O}_5 \rightarrow \text{Ti}_2\text{O}_3$ ;

- далее  $\text{V}_2\text{O}_3$  восстанавливается с образованием  $\text{VC}$ , который растворяется в железе; монооксид ванадия  $\text{VO}$  существует только в высокотемпературной области при температурах выше  $1400^\circ\text{C}$ .

Проведен термодинамический анализ системы  $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{FeTiO}_3 - \text{C} - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{MnO} - \text{V}_2\text{O}_5 - \text{Na}_2\text{CO}_3$  (рис. 2), подтвердивший возможность протекания реакций с образованием хроматов и ванадатов натрия, титанатов марганца ( $\text{MnTiO}_3$ ) и натрия ( $\text{Na}_2\text{TiO}_3$ ).



**Рисунок 2** - Равновесный состав фаз в системе  $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{FeTiO}_3 - \text{C} - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{MnO} - \text{V}_2\text{O}_5 - \text{Na}_2\text{CO}_3$

Термодинамический анализ в системе титаномагнетит-сода-углерод показал, что добавка карбоната натрия в количестве, не превышающем 9% от массы титаномагнетита, будет способствовать образованию титанатов марганца и натрия, что теоретически позволит практически весь марганец и титан перевести в шлак, минимизировав их количество в металлической фазе.

Результаты проведенного термодинамического анализа и рассмотрение диаграммы состояния системы  $\text{FeO} - \text{TiO}_2$  позволили определить оптимальный температурный интервал процесса предварительного восстановления. При температуре плавления сплава  $\text{Fe}-\text{C}$  (около  $1147^\circ\text{C}$ ) восстановленный продукт будет включать две фазы: металлическую на основе сплава  $\text{Fe} - 3,5-4,5\% \text{C}$  с температурой плавления в интервале  $1147-1250^\circ\text{C}$  и шлаковую – на основе оксидной системы  $\text{FeO} - \text{TiO}_2$  с температурой плавления эвтектики, находящейся в интервале  $1330^\circ\text{C} - 1390^\circ\text{C}$  в зависимости от содержания примесей в титаномагнетите. Можно предположить, что при температуре, превышающей температуру плавления чугуна, элементы металлического каркаса под действием силы поверхностного натяжения



начинают коагулировать с образованием гранул сферической или близкой к ней формы. Для того чтобы элементы шлакового каркаса не препятствовали коагуляции металлических частиц в гранулы сферической формы и не оказались внутри металлических гранул, что приведет к торможению процесса коагуляции и снижению качества разделения металлической и шлаковой фракций, шлаковую фракцию необходимо перевести в вязкопластичное состояние. В этом состоянии шлаковый каркас становится пластичным, и его элементы под действием сил поверхностного натяжения коагулирующих металлических частиц вытесняются за пределы образующихся гранул чугуна. Таким образом, реализация вязкопластичного состояния шлаковой системы в температурном интервале  $\sim 1300\text{--}1400^\circ\text{C}$  позволит решить задачу качественного пространственного разделения металлической и шлаковой фракции.

Сравнение результатов анализов углеродсодержащих восстановителей показывают, что суммарное содержание примесей в коксе, углях КАД и БАУ-А превышает 12%, тогда как в графитовом порошке составляет не более 0,1%. Что касается цены на восстановители, то для кокса она составляет 370-390\$/т, а для огарков (боя) графитированных электродов 430-450\$/т. Небольшая разница в стоимости сырья, но значительное преимущество графита по содержанию примесей позволяет говорить о возможности использования графитового порошка в качестве углеродсодержащего восстановителя при металлургической переработке титаномагнетитового концентрата. Определены условия качественного пространственного разделения металлической и шлаковой фаз.

Рассчитано оптимальное количество углеродсодержащего восстановителя, равное 16% от массы титаномагнетита и достаточное для полного восстановления основных его компонентов.

**В третьей главе** «Экспериментальное изучение закономерностей формирования и разделения металлической и шлаковой фаз в процессе карботермического восстановления титаномагнетитового концентрата» исследованы возможности селективного разделения металлической и шлаковой фаз в процессе восстановления титаномагнетитового концентрата.

Приведена характеристика применявшихся в процессе исследований методов анализа продуктов восстановления: химического, металлографического, атомно-абсорбционного, рентгенофазового, рентгеноспектрального и электронно-микроскопического.

#### **Описание экспериментов и используемого оборудования.**

В качестве исходных материалов для приготовления шихты и последующего металлургического передела использовали титаномагнетитовый концентрат из продуктов обогащения апатито-нефелиновых руд Хибинской группы месторождений следующего химического состава: 58% Fe; 17,5%  $\text{TiO}_2$ ; 0,4%  $\text{V}_2\text{O}_5$ ; 1,0-4,0%  $\text{SiO}_2$ ; 1,8% MnO, а в качестве углеродсодержащего восстановителя - графитовый порошок, полученный из графитированных электродов.

Перед началом восстановления однородную по составу шихту, состоящую из титаномагнетита, углеродсодержащего восстановителя с размером частиц менее 0,2 мм и органического связующего, формировали в смесителе типа «пьяная бочка» в течение 15 мин, затем гранулировали в грануляторе тарельчатого типа и сушили в сушильном шкафу до температуры  $\sim 200^{\circ}\text{C}$ . Размер получаемых гранул составлял 1,0 – 2,5 мм. Навеску гранулированной шихты помещали в графитовый тигель, накрывали графитовой крышкой с отверстиями вдоль оси, в которые вставлены термопара и алундовая трубка с электрической зажигалкой на конце для инициирования горения отходящих газов – продуктов реакции восстановления.

Восстановление вели в индукционной сталеплавильной печи ИСТ-0.06 (мощность 100 кВт, рабочая частота 2400 Гц). Контроль интенсивности, начала и степени завершенности процесса восстановления осуществляли по размеру факела догорающего оксида углерода. Температуру в слое шихты измеряли термопарой ВР5/20, помещенной в алундовый чехол. Термопару подключали к цифровому мультиметру АРРА–67, обеспечивающему постоянный контроль за температурой в тигле.

Изучено влияние гранулирования и типа связующего на степень извлечения целевых продуктов.

Показана возможность использования в качестве связующего при карботермическом восстановлении титаномагнетитового концентрата органических материалов – шеллака, клея ПВА и Na-КМЦ. После высыхания прочность гранул с исследуемыми типами связующих была достаточна для их транспортировки и последующей загрузки в тигель.

Продукт карботермического восстановления титаномагнетитового концентрата представлял собой легко разрушаемый спек из прочных восстановленных гранул. Измельчение проводили в стержневой мельнице с пятью стержнями. Время измельчения варьировали от 20 мин до 1,5 час. После каждого фиксированного времени измельчения пробу продукта измельчения исследовали под микроскопом. Критерием достаточности времени измельчения являлось отсутствие шлаковой фазы на поверхности сфероидизированных металлических гранул. При механическом воздействии шлаковые частицы сферической формы легко раздавливались с образованием мелких фрагментов неправильной формы. Металлические же частицы, состоящие из сплава железа с углеродом (чугуна) и небольшого количества шлаковых включений, характеризовались более высокой прочностью и сохраняли свою форму в процессе измельчения спека. Установлено, что достаточным временем измельчения спека перед его классификацией является время около 1 часа. Результаты рассева измельченного продукта восстановления, химический анализ и извлечение полученных фракций представлены в таблицах 1-2.

**Таблица 1** - Гранулометрический состав измельченного продукта восстановления

Размер частиц, мм	Негранулированная шихта		Связующее					
			Шеллак		Na-КМЦ		ПВА	
	Масса фракции, г	Интегр. доля фракции, %	Масса фракции, г	Интегр. доля фракции, %	Масса фракции, г	Интегр. доля фракции, %	Масса фракции, г	Интегр. доля фракции, %
+0,8	7,0	4,18	8,2	9,16	48,12	28,97	30,03	18,16
0,25-0,8	61,6	40,80	32,45	45,39	40,7	59,49	72,34	61,91
0,2-0,25	13,9	49,04	3,2	48,97	13,6	67,68	8,2	66,87
0,05-0,2	42,8	75,64	23,35	75,04	35,49	89,04	29,66	84,80
-0,05	41	100,0	22,35	100,0	18,2	100,0	25,13	100,0
Всего	168,3		89,55		166,1		165,4	

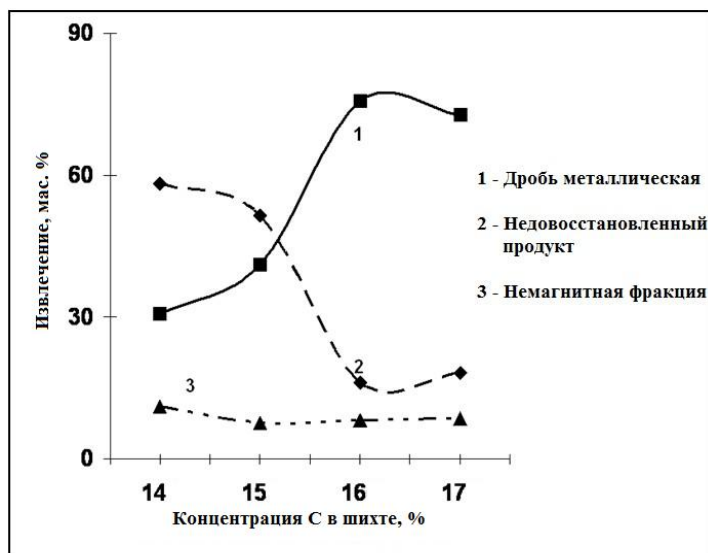
**Таблица 2** - Химический состав и извлечение магнитной и немагнитной фракции восстановленного продукта (связующее - Na-КМЦ)

Фракция	Фаза	Выход фракции, %	Химический состав / извлечение, мас. %				
			Fe	Ti	V	Mn	C
+200	Магнитная	67,68	91,4/ 92,9	2,7/ 23,5	0,34/ 78,0	1,3/ 79,0	3,4/ 70,6
100-200	Магнитная	14,93	66,3/ 3,1	11,6/ 22,6	0,44/ 4,7	1,6/ 4,6	4,96/ 4,9
50-100	Магнитная	3,89	40,1/ 1,3	16,9/ 8,6	0,52/ 3,7	1,95/ 3,6	7,43/ 4,7
-50	Магнитная и немагнитная	10,96	19,5/ 2,7	31,4/ 45,3	0,45/ 13,6	1,62/ 12,8	7,2/ 19,8

Сравнение результатов экспериментов с использованием исследуемых типов связующего показало (таблица 1), что для пробы с шеллаком и в опыте с негранулированной шихтой интегральная доля фракции + 200 мкм составляет  $\approx 50\%$ , тогда как в пробе с Na-КМЦ и ПВА – около 70%.

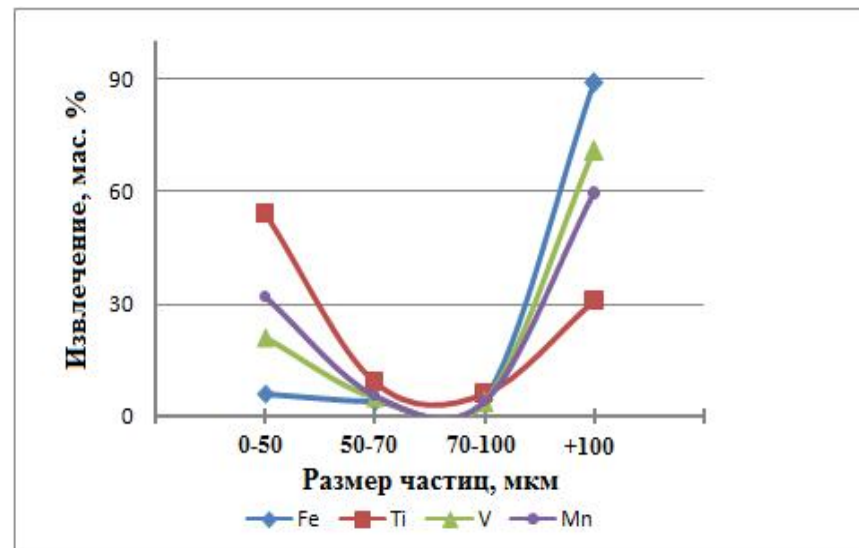
Химический анализ фракций (таблица 2) показал, что частицы с размером выше 200 мкм представлены, главным образом, сплавом железа с углеродом, а также содержат значительное количество титана (2,7%). Извлечение ванадия и марганца в крупную фракцию составляет почти 78 и 79%, соответственно. Фракции 50-100 мкм представляют собой невосстановленный продукт с концентрацией железа более 40%.

Экспериментально установлена зависимость гранулометрических характеристик измельченных восстановленных продуктов от количества углеродсодержащего восстановителя. Проведенные эксперименты подтвердили теоретические расчеты оптимального количества углеродсодержащего восстановителя. При концентрации графита 16-17% концентрация железа в металлической фракции составляет более 87%. При этом выход фракции +100 мкм, представленной, главным образом, металлической дробью, при исходной концентрации графита в шихте 16-17% от массы титаномагнетитового концентрата в среднем приближается к 73% (рис. 3).



**Рисунок 3** - Зависимость степени извлечения продуктов восстановления от количества углерода введенного в шихту

Остальные фракции содержат недовосстановленное железо и представляют собой магнитный продукт. Все фракции магнитного продукта содержат V, Mn и Ti (рис. 4). Более 60% ванадия и марганца переходит в металлическую фракцию. Концентрация титана в металлическом продукте при температуре завершения процесса восстановления 1200-1300°C достаточно велика и составляет более 6%, при температуре 1350°C она снижается и равна 4%.



**Рисунок 4** - Зависимость извлечения металлов в магнитную фракцию от ее крупности

Электронно-микроскопические исследования внутренней структуры восстановленных продуктов показали (рис. 5), что металлические частицы представлены, главным образом, сплавом железа с углеродом и 1-2% ванадия и марганца. Концентрация  $TiO_2$  минимальна и составляет не более 0,2%. При этом шлаковая фаза пространственно отделена от металлической и состоит в одних гранулах из титаната кальция, в других — представлена алюмосиликатами Na, Ca, Ti, и Mn.

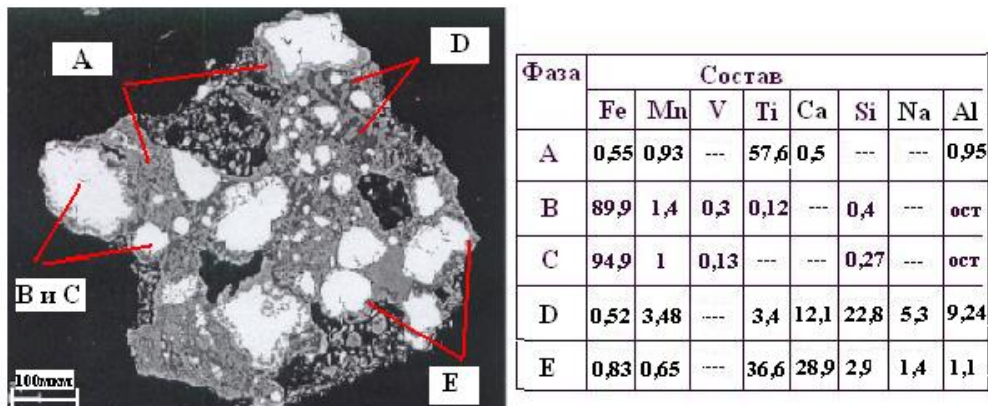


Рисунок 5 – Состав основных фаз гранул восстановленного продукта

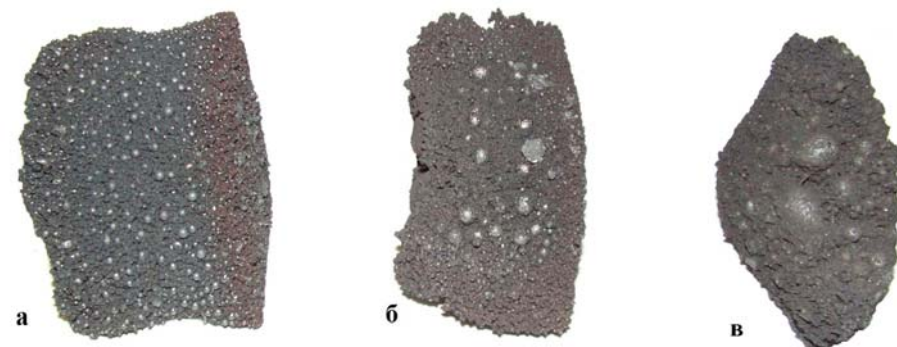
С учетом данных термодинамического расчета процесса карботермического восстановления титаномагнетита с участием соды была проведена серия опытов по восстановлению хибинского титаномагнетитового концентрата с добавками соды.

Для экспериментов использовался тигель со вставкой, разделяющей весь объем на 4 секции. В каждое отделение были загружены составы шихты с различным содержанием соды.

Восстановление титаномагнетита с получением восстановленного продукта проводили в температурном интервале 850-1400°C. Выбор нижней границы этого температурного интервала обусловлен тем, что процесс восстановления начался при температуре ~850°C, о чем свидетельствовало появление факела горящего оксида углерода. Завершение термического восстановления осуществляли при температуре 1250-1400°C, обеспечивающей переход шлаковой фракции в вязкопластичное состояние.

Внешний вид частично восстановленных продуктов и металлической фракции, полученной из них, показан на рисунках 6-7.

При концентрации Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> более 5% продукт восстановления представлял собой трудно разрушаемый металлический спек (рисунок 6в). Спекшихся гранул не было. Последующее измельчение в стержневой мельнице не позволило пространственно разделить металлическую и шлаковую части. При концентрации Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> менее 5% (рисунок 6а и 6б) спек был плотный, но легко разрушаемый. Измельчение продукта вели до размера частиц шлаковой фракции менее 0,2 мм, что обусловлено структурой и морфологией частиц, составляющих восстановленный продукт, а также результатами химического и рентгенофазового анализов узких фракций этого продукта.



**Рисунок 6** - Частично восстановленный продукт, количество соды в исходной шихте, мас. %: а) 2,8; б) 4,3; в) 6.



**Рисунок 7** - Гранулы чугуна из частично восстановленного продукта

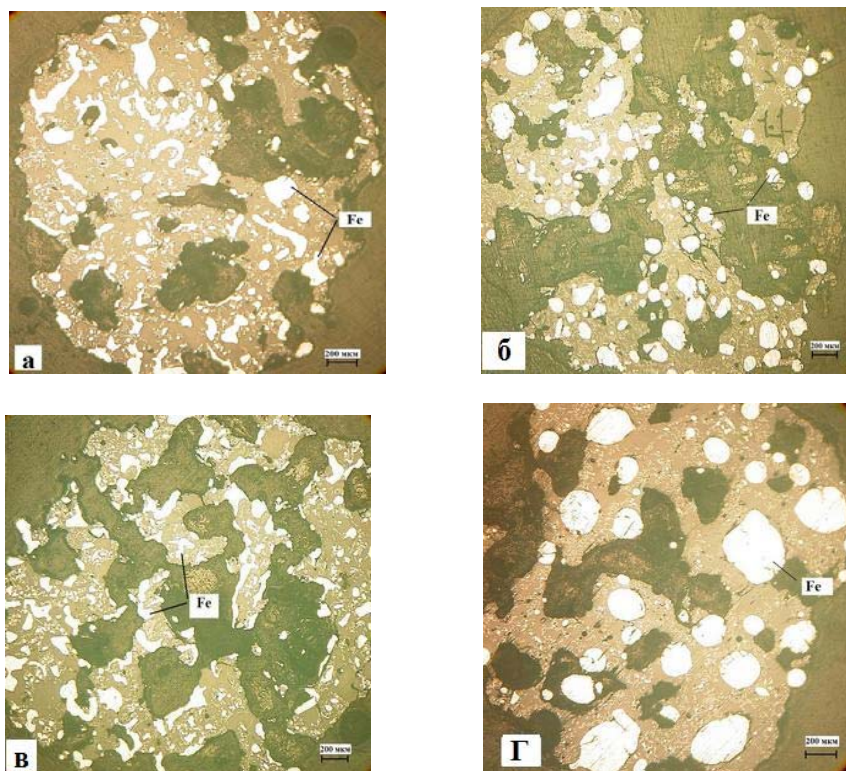
В восстановленных продуктах металлическая фракция была представлена частицами преимущественно оплавленной формы с металлическим блеском и размером не менее 0,2 мм, а шлаковая фракция - частицами губчатой формы. Шлаковая фракция, как более хрупкая, измельчалась существенно легче металлической. Поэтому после измельчения шлаковой фракции до размера частиц менее 0,2 мм металлическая фракция с размером частиц соответственно  $\geq 0,2$  мм отделялась от шлаковой фракции.

Из восстановленных гранул были приготовлены шлифы и проведены металлографические исследования их внутренней структуры (рисунок 8).

Определяющими факторами сфероидизации частиц металлической фазы и пространственного их отделения от шлаковой фазы являются завершение карбо-термического восстановления при температуре не ниже 1300°C и количество вве-

денного в шихту карбоната натрия должно быть в диапазоне 2-5 мас. %. Предположение о влиянии вязкопластичного состояния шлаковой фазы на процесс формирования частиц подтверждено химическим анализом содержания железа и титана в каждой из фракций измельченного продукта восстановления титаномагнетитового концентрата (таблица 4).

Если в процессе восстановления вязкопластичное состояние шлака не реализовывалось (рисунок 8а и 8в), то концентрации железа и диоксида титана в частицах измельченного продукта оставались постоянными и не зависели от размера частиц, а сфероидизации металлической фазы не происходило.



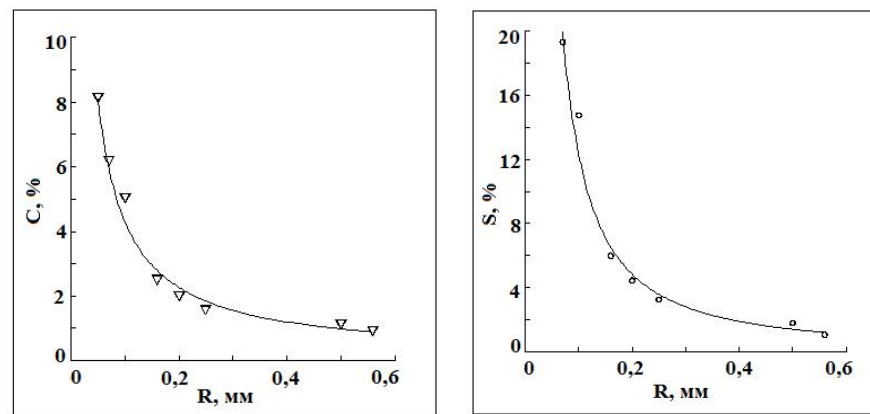
**Рисунок 8** - Структура восстановленного титаномагнетита:  
а)  $T = 1300^{\circ}\text{C}$ , 0,5%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ; б)  $T = 1300^{\circ}\text{C}$ , 1,2%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ;  
в)  $T = 1250^{\circ}\text{C}$ , 7%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ; г)  $T = 1350^{\circ}\text{C}$ , 2,8%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$



**Таблица 4** - Химический состав фракций продукта восстановления

Граница раздела, мкм	Масса, г	Выход фракции, %	Концентрация, мас. %					
			Fe	TiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	Mn	V	C
>200	64	67,76	95	0,49	0,60	0,74	0,3	3,75
100-200	3,3	3,49	93	1,8	3,00	1,46	0,6	3,29
50-100	3,15	3,34	67	11,7	3,00	1,81	0,59	6,14
-50	24	25,41	9,2	36,3	13,50	3,1	0,4	3,86
∑	94,45	100,00						

Из таблицы 4 видно, что с ростом размера частиц содержание железа в них увеличивается, а содержание диоксида титана снижается. Фракция +200 мкм, представленная, главным образом, железом, составила более 67% от всей массы восстановленного продукта. Содержание титана в гранулах чугуна зависит от их размера. Чем крупнее гранулы, тем меньше в них содержится титана. Зависимость содержания диоксида титана в гранулах чугуна от их размера (рисунок 9) подтвердила корректность выбора границы для выделения металлической фракции в интервале 0,2 мм. Концентрация диоксида титана в металлической фракции в данном случае не превышает 1 мас. %. Извлечение диоксида титана в металлическую фракцию при этом не превышает 4%. Остальные 96% диоксида титана содержатся в шлаковой фракции.

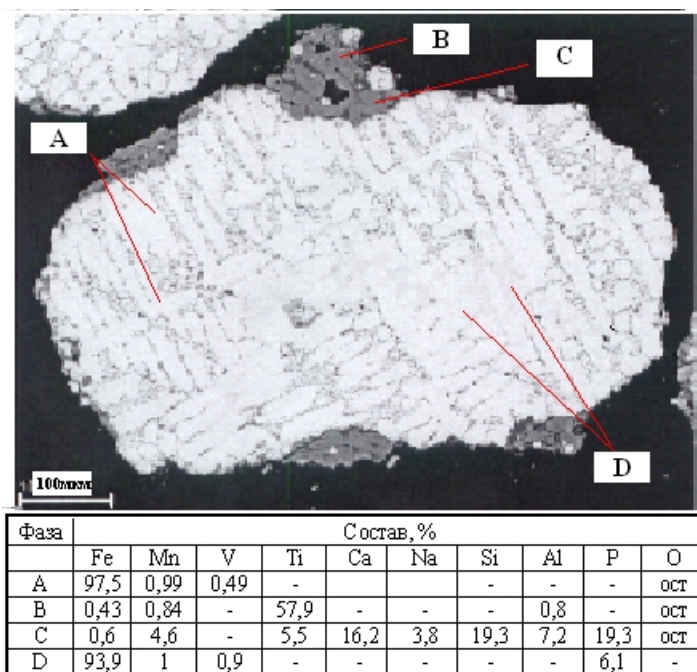


**Рисунок 9** - Зависимость концентрации (C) и извлечения (S) TiO<sub>2</sub> в гранулы чугуна от размера частиц

Концентрация  $TiO_2$  во фракции  $-200\mu m$  превышает 60%, в связи с чем этот титановый продукт можно отнести к высокотитанистым ильменитам и использовать в качестве сырья для получения титановых шлаков с содержанием  $TiO_2$  более 85%.

Электронно-микроскопические исследования внутренней структуры восстановленных гранул подтвердили результаты термодинамического анализа относительно возможного состава шлаковой системы. На рисунке 10 видно, что шлаковая фаза представлена сложной системой и содержит как титанаты кальция, натрия и марганца, так и различные соединения алюмосиликатов. Ванадий присутствует как в металлической, так и шлаковой фазе. Химический анализ шлакового продукта показал, что извлечение V и Mn во фракцию менее 200 мкм составило около 40% и 70%, соответственно.

На рисунке также видно, что металлическая фаза пространственно отделена от шлаковой и состоит, в основном, из железа и небольшого количества примесей ванадия и марганца.



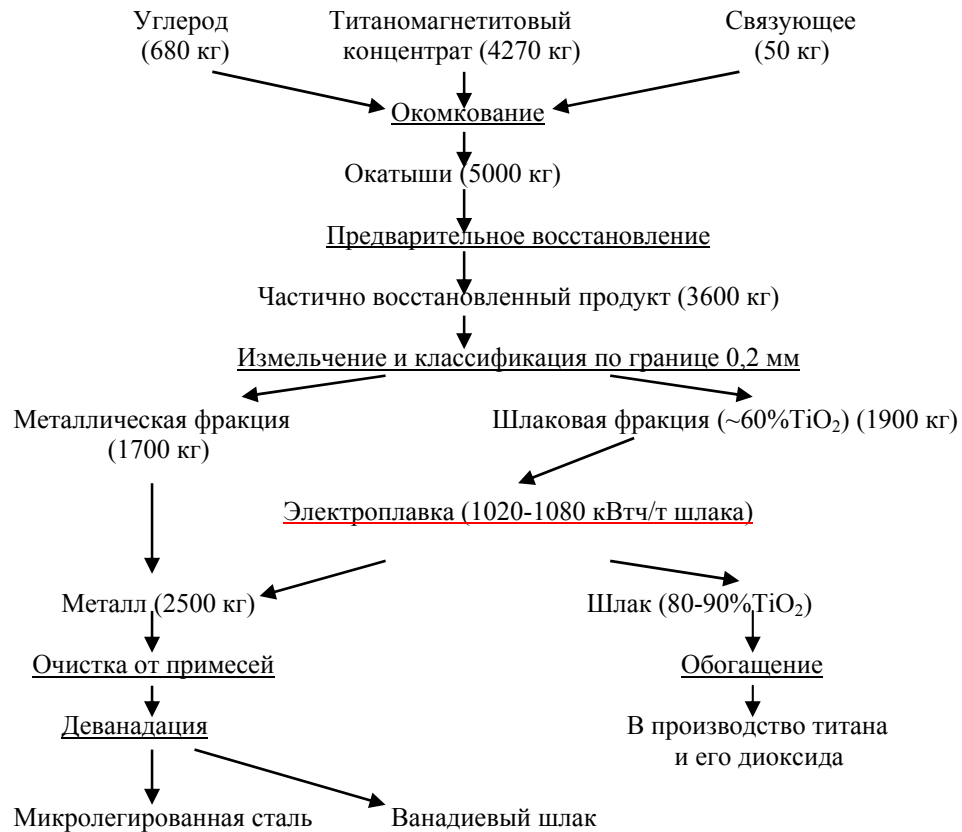
**Рисунок 10** – Состав металлической и шлаковой фаз одной из гранул восстановленного продукта

По результатам экспериментов карботермического восстановления титаномагнетитового концентрата с добавками соды установлено, что измельчение восстановленного продукта с отделением металлической фракции от шлаковой по границе 200 мкм на стадии предварительного восстановления позволяет выделить около 68% металлической фракции из состава восстановленного продукта с помощью операции классификации. Это оказывается возможным в силу того, что качество металлической фракции по содержанию примесей отвечает требованиям, предъявляемым к качеству металлического компонента – продукта электроплавки. Поскольку масса металлической фракции составляет более 60% от массы всего железа, содержащегося в титаномагнетите, а удельный расход электроэнергии на расплавление и перегрев металла в индукционной печи с учетом КПД источника питания составляет около 700 кВтч/т металла, то затраты электроэнергии на стадии электроплавки - основной энергоемкой операции способа - снижаются почти вдвое и составляют 1020-1080 кВтч/т шлака.

Полученный титановый продукт с концентрацией  $TiO_2$  более 60% может быть использован в качестве сырья для получения высокотитанистых шлаков.

Направление на электроплавку только шлаковой фракции с получением металлического компонента, содержащего остаточную часть железа, и шлакового компонента позволяет, как сказано выше, снизить энергоемкость способа. Кроме того, возрастает примерно вдвое объем перерабатываемого в электропечи материала в пересчете на титан в течение межремонтного срока работы печи, что также улучшает экономические показатели процесса.

Описанный выше подход к осуществлению процесса предварительного восстановления титаномагнетитового концентрата позволил предложить усовершенствованную технологическую схему его переработки (рис. 11).



**Рисунок 11-** Технологическая схема переработки титаномагнетитового концентрата (ИХТРЭМС)

### Выводы

1. Установлено, что условием формирования крупных частиц металлической фазы и пространственного отделения их от шлаковой фазы в процессе карботермического восстановления титаномагнетитового концентрата является перевод шлаковой системы в вязкопластичное состояние. При этом имеет место селективное извлечение основных элементов в разные продукты: крупная металлическая фракция обедняется по содержанию диоксида титана, а мелкая шлаковая фракция – по железу.

2. Показано, что завершение термического восстановления следует проводить при температуре 1300-1400°C. Это обусловлено необходимостью реализации таких температурных условий формирования частиц металлической фракции, которые, с одной стороны обеспечивают качественное пространственное разделение металлической и шлаковой фракций, а с другой делают возможным выделение металлической фракции, относительно чистой по содержанию оксидов.

3. Исследовано влияние гранулирования на степень разделения металлической и шлаковой фаз. Показана возможность использования в качестве связующих клея ПВА и Na-КМЦ. Гранулирование шихты позволяет увеличить степень разделения металлической и шлаковой фаз на стадии классификации на 20%.

4. Выполнен термодинамический анализ систем  $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{FeTiO}_3 - \text{V}_2\text{O}_5 - \text{MnO} - \text{C}$  и  $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{FeTiO}_3 - \text{C} - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{MnO} - \text{V}_2\text{O}_5 - \text{Na}_2\text{CO}_3$ , определена последовательность восстановления в них основных компонентов.

5. Показана возможность применения порошка графита в качестве восстановителя при карботермическом восстановлении титаномагнетитового концентрата. При содержании графита в шихте в количестве 16-17% концентрация железа в металлической фракции составляет >90%.

6. Подтверждены результаты термодинамического анализа относительно поведения титана, ванадия и марганца в шлаковой системе. Экспериментально показано, что благодаря добавке к шихте карбоната натрия титан и марганец преимущественно находятся в шлаковом продукте в виде титанатов марганца и натрия. Ванадий равномерно распределяется между металлом и шлаком. Извлечение V и Mn во фракцию менее 200 мкм составляет около 40% и 70%, соответственно.

7. Экспериментально показано, что около 68% всего железа, содержащегося в продукте восстановления титаномагнетита, может быть легко выделено с помощью простой операции классификации в виде гранул чугуна. Это позволяет уменьшить массу продукта идущего на электроплавку почти вдвое, тем самым, уменьшив расход электроэнергии на ~800 кВтч/т шлака.

8. Извлечение диоксида титана в шлаковый продукт с концентрацией  $\text{TiO}_2$  более 60% составляет более 96%. Он может быть использован в качестве сырья для получения титановых шлаков с содержанием  $\text{TiO}_2$  более 85%.

9. С учетом полученных результатов предложена усовершенствованная технологическая схема переработки титаномагнетитового концентрата.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ИЗЛОЖЕНО В СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ:

1. Серба В.И., Фрейдин Б.М., Майоров Л.А., Колесникова И.Г., Кузьмич Ю.В., Калинин В.Т. О возможности формирования гранул металлической фазы в процессе восстановления титаномагнетитового концентрата //Цветные металлы. 2007. – №6. С. 74-78.

2. Пат. 2318899 РФ, МПК C22C 33/00 (2006.01) Способ переработки титаномагнетита / Серба В.И., Фрейдин Б.М., Калинин В.Т., Майоров Л.А. и др.; Ин-т химии и технологии редких элементов и минер. сырья Кол. Науч. Центра РАН. - №2006124475/02; заявл. 07.07.2006; опубл. 10.03.2008, Бюл. №7.

3. Майоров Л.А., Серба В.И., Фрейдин Б.М., Колесникова И.Г., Кузьмич Ю.В. Высокотитанистый титаномагнетит: особенности технологии и перспективы использования // Титан, 2009. - №4. С. 4-9.

4. Майоров Л.А., Фрейдин Б.М., Колесникова И.Г., Кузьмич Ю.В., Влияние гранулирования на степень разделения металлической и шлаковой фаз в процессе карботермического восстановления титаномагнетита //Цветные металлы. 2010. №11. С. 67-71.

5. Майоров Л.А. Новый подход к технологии карботермического восстановления титаномагнетита. //Материалы научной конференции «Научно-практические проблемы химии и технологии комплексного использования минерального сырья Кольского полуострова». Апатиты, 2007 г С.95-100.

6. Майоров Л.А., Фрейдин Б.М. Использование синтез-газа в процессе восстановления титаномагнетитового концентрата //Сборник докладов IV Международной научной конференции «Проблемы рационального использования природного и техногенного сырья Баренцева региона в технологии строительных и технических материалов». Архангельск, 2010, С. 193-196.

7. Майоров Л.А. Перспективы усовершенствования технологии переработки титаномагнетитовых концентратов // III Региональная молодежная научно-техническая конференция «Научно-практические проблемы в области химии и химических технологий», Апатиты, 2009 г. С.81-85.

8. Серба В.И., Фрейдин Б.М., Майоров Л.А., Колесникова И.Г., Кузьмич Ю.В.. Новые подходы к технологии титаномагнетита. //Сборник тезисов докладов Международной конференции по химической технологии «ХТ-07», т.1. Москва, 2007 г. С. 255-256.

9. Серба В.И., Фрейдин Б.М., Майоров Л.А., Колесникова И.Г., Кузьмич Ю.В. Новые возможности технологии титаномагнетита //6<sup>й</sup> Конгресс обогатителей стран СНГ, т.1. - М., 2007 г. С. 141-143

10. Майоров Л.А. Разработка технологии переработки титаномагнетитовых концентратов //Сборник статей победителей регионального конкурса научных работ молодых ученых и специалистов Мурманской области.- Мурманск: Мурманский ЦНТИ, 2009. – 116 с.

11. Серба В.И. , Фрейдин Б.М. , Майоров Л.А. , Колесникова И.Г. , Кузьмич Ю.В. Карботермическое восстановление титаномагнетита // Современные методы комплексной переработки руд и нетрадиционного минерального сырья (Плаксинские чтения): Материалы международного совещания. Часть 1. Апатиты: Изд-во Кольского научного центра РАН. 2007.- 228 с.

12. Майоров Л.А., Серба В.И., Фрейдин Б.М. Закономерности восстановления титаномагнетита и ильменита //Материалы науч.-техн. конференции «Научно – практические проблемы в области химии и химических технологий». Апатиты: Изд-во Кольского научного центра РАН, 2008. - 111 с.

13. Серба В.И., Фрейдин Б.М., Майоров Л.А., Методы селективного извлечения примесей из титаномагнетитовых концентратов //7<sup>й</sup> Конгресс обогатителей стран СНГ, М., 2009 г.