

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES OF GEOLOGY AND TECHNICAL SCIENCES

ISSN 2224-5278

Volume 2, Number 422 (2017), 132 – 142

M. I. Onayev, A. A. Ultarakova, M. A. Naymanbayev, Y. K. Markayev, K. K. Kasymzhanov

JSC “Institute of metallurgy and ore benefic和平”, Almaty, Kazakhstan.

E-mail: ult.alma@mail.ru, e.markaev@gmail.com

DETERMINATION OF THE OPTIMAL PROCESSING PARAMETERS TITANOMAGNETITE CONCENTRATE MASALSKOE DEPOSIT

Abstract. Establishing the optimum temperature and time conditions for recovery of Masalsky titanomagnetite concentrate (TMC), the choice of the composition of the charge, flux, while providing metallized roasting and subsequent magnetic separation selectivity and completeness of iron separation from the titanium-containing compounds and the slag constituents. The scope of application is the iron and steel industry. One of the main stages of titanomagnetite processing technologies are solid phase reductive roasting and wet magnetic separation in order to maximize the transfer of iron and vanadium to metallic fraction. Shubarkul special coke and anthracite are used as a solid reductants. Experiments were performed on the solid phase reductive roasting of Masalskoe TMC with Shubarkul special coke during 30, 60, 90, 120 minutes at various temperatures in the range of 1100-1500 °C. The composition of the blend: 78% TMC, 20% Shubarkul special coke, 2% molasses. After each roasting stage wet magnetic separation of crushed cinder of class – 0.1 mm was carried out with a magnetic field strength of 200 Oe. It was identified that an increase on the degree of metallization depends on extending of roasting time at a predetermined temperature and the roasting temperature.

Similar experiments on TMC recovery were carried out with the addition of soda in the same temperature range. The composition of the blend: 74% TMC, 20% Shubarkul special coke, 4% soda and 2% molasses. The addition of soda showed better results in metallization and iron coagulation during recovery roasting of titanomagnetite concentrate. Titanium extraction to the non-magnetic fraction was increased.

Studies on the solid phase reductive roasting of Masalskoe titanomagnetite concentrate with anthracite were held at 1450 ° C with different amounts of sodium, 1.2 to 4.0%. It was found that increase in soda content in the mixture increases the degree of metallization from 85.5 to 98%. Determined temperature mode of reductive roasting yielded in increase of iron metallization. The content in the metallic fraction after magnetic separation of crushed cinder represented by class 0.1 mm: iron - 89.2, titanium - 0.22, of vanadium - 0.53%.

Keywords: titanomagnetite, metallic iron, vanadium, reductive roasting, calcine, magnetic separation.

УДК 669.1'2 3'/295:622-15:622.788'7 621.928.8

М. И. Онаев, А. А. Ультаракова, М. А. Найманбаев, Е. К. Маркаев, К. К. Касымжанов

АО «Институт металлургии и обогащения», Алматы, Казахстан

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ ПАРАМЕТРОВ ПЕРЕРАБОТКИ ТИТАНОМАГНЕТИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА МЕСТОРОЖДЕНИЯ МАСАЛЬСКОЕ

Аннотация. Установление оптимальных температурно-временных условий восстановления Масальского титаномагнетитового концентрата (ТМК), выбор состава шихты, флюса, обеспечивающих при металлизирующем обжиге и последующей магнитной сепарации селективность и полноту отделения железа от титанодержащих соединений и шлаковых составляющих. Область применения является черная металлургия. Одними из основных стадий технологии переработки титаномагнетитов являются твердофазный восстановительный обжиг и мокрая магнитная сепарация с целью максимального перевода железа и ванадия в

металлизированную фракцию. В качестве твердого восстановителя использовали шубаркульский спецкокс и антрацит. Проведены опыты по твердофазному восстановительному обжигу масальского ТМК с шубаркульским спецкоксом с выдержкой 30, 60, 90, 120 мин при разных температурах в интервале 1100-1500 °С. Состав шихты: 78 % ТМК, 20 % шубаркульского спецкокса, 2 % мелассы. После каждого обжига проводилась мокрая магнитная сепарация измельченного огарка класса – 0,1 мм при напряженности магнитного поля 200 эрстед. Установлено, что увеличение степени металлизации зависит от увеличения выдержки при определенной температуре и температуры обжига.

Аналогичные опыты по восстановлению ТМК были проведены с добавлением соды при таком же интервале температур. Состав шихты: 74 % ТМК, 20 % шубаркульского спецкокса, 4 % соды и 2 % мелассы. При добавлении соды восстановительный обжиг титаномагнетитового концентрата показал лучшие результаты по металлизации и коагуляции железа. В немагнитную фракцию повышалось извлечение титана.

Исследования по твердофазному восстановительному обжигу масальского титаномагнетитового концентрата с антрацитом были проведены при температуре 1450 °С с различным количеством соды от 1,2 до 4,0 %. Установлено, что при повышении содержания соды в шихте повышается степень металлизации с 85,5 до 98 %. Подобранный температурный режим восстановительного обжига позволил получить повышение металлизации железа. Содержание в металлизированной фракции, после магнитной сепарации измельченного огарка, представленной классом +0,1 мм: железа - 89,2, титана – 0,22, ванадия – 0,53 %.

Ключевые слова: титаномагнетит, металлическое железо, ванадий, восстановительный обжиг, огарок, магнитная сепарация.

Введение. Рудные титаномагнетитовые концентраты (ТМК) по содержанию диоксида титана подразделяются на бедные (до 4 % TiO_2) и высокотитанистые (~ 10 % TiO_2). Восстановительную плавку бедных ТМК с получением ванадиевого чугуна с 0,3-1,5 % V ведут в доменных печах (Россия, Китай). Ванадиевый чугун перерабатывают далее до стали дуплекс-процессом с получением ванадиевых шлаков.

В настоящее время в России ванадиевую продукцию получают доменной плавкой на Нижне-Тагильском металлургическом комбинате (НТМК) и Чусовском металлургическом заводе (ЧусМЗ) при переработке титаномагнетитов Качканарского месторождения. Содержание TiO_2 в агломерате 2,6 %, в доменных шлаках – 10-12 %, из которых титан не извлекают. Предприятие «ВанадийТулаЧерМет» перерабатывает ванадиевый шлак НТМК с получением пентаоксида ванадия и феррованадия.

Плавка в доменных печах НТМК окатышей и агломерата, оффлюсованных до основности 1,2-1,3 ед, показала, что при этом не устраняется одна из главных трудностей плавки титаномагнетитов – образование тугоплавких карбонитридов титана на поверхности кокса, в гарниаже и в шлаковом расплаве. Заражение коксовой насадки и затрудненный транспорт продуктов плавки при выпуске приводят к снижению газопроницаемости столба шихты и неритмичной работе печей [1-3].

В связи с истощением запасов богатых железных руд титаномагнетиты станут в будущем основным источником железорудного сырья. Данные руды обладают рядом преимуществ – они легкообогатимы, содержат малое количество вредных примесей (фосфор и сера). К непосредственно железорудному сырью относятся титаномагнетитовые руды, в которых содержание TiO_2 не более 2 %. Это Гусевогорское и Качканарское месторождения в России. К этой категории можно отнести титаномагнетитовые руды Теминбулакского (Республика Узбекистан), Масальского и Велиховского месторождений (Казахстан) [4].

С развитием технологии твердофазной металлизации рудоугольных окатышей из железорудного сырья вначале металлизацию проводили во вращающихся трубчатых печах (способ СЛ-РН, способ Круппа, способ завода «Сибэлектросталь») [5, 6]. Основными недостатками этих способов являются: высокая энерго- и фондоемкость; низкая (не более 85 %) степень металлизации железа в результате образования твердых растворов FeO с низшими оксидами титана; большая вероятность «закозления» печи; трудности магнитной сепарации спеков в результате прорастания тонкодисперсного железа в шлаковую фазу; разрушение окатышей в процессе переработки. Для предотвращения разрушения окатышей и настылеобразования, снижения удельного расхода топлива и повышения производительности был внедрен процесс металлизации рудоугольных окатышей на конвейерной обжиговой машине колосникового типа с регулируемой по составу газовой атмосферой. Металлизация происходит за счет твердого углерода при 1200-1250 °С, нагрев – за счет сжигания природного газа и фильтрации теплоносителя через слой окатышей. В результате низкой

температуры, степень металлизации достигается не более 70 %, металлизованный продукт, минуя магнитную сепарацию, направляется в горячем виде на разделительную электроплавку. Примером этого могут служить технологии, применяемые в ЮАР или Новой Зеландии.

Титаномагнетитовые руды ЮАР сравнительно богаты по железу и ванадию, поэтому целесообразной оказалась пирометаллургическая бескоксовая переработка. Содержание компонентов в руде, %: 54 Fe_{общ}, 1,7 V₂O₅, 13,2 TiO₂, 2,1 SiO₂. Мытую дробленную руду загружают в трубчатые врачающиеся печи типа СЛ-РН для предварительного восстановления до 50%. Полувосстановленный продукт используют для выплавки чугуна (1,4% V, 4,0% C) в низкошахтных электропечах и последующего получения ванадиевого шлака продувкой чугуна кислородом во встряхиваемых ковшах. Ванадиевый шлак, с содержанием V₂O₅ около 25%, перерабатывается гидрометаллургическим способом на товарный пентаоксид ванадия, а металлический полуправильный продукт с 3% C продувают в кислородных конвертерах на сталь. Для предварительного восстановления руды используется восемь трубчатых печей производительностью по 300 тысяч т/год. Для отопления печей и в качестве восстановителя используют местный битуминозный уголь с невысокой реакционной способностью и влажностью 3 %. Уголь содержит 54 % углерода связанным, 15 % золы, 0,6 % серы, 31 % летучих. Благодаря использованию горячего полуправильного продукта непосредственно в плавильных электропечах достигаются повышение производительности агрегатов и экономия электроэнергии.

Для переработки титаномагнетитовой руды в Новой Зеландии фирмой «Нью Зилэнд стил» в Гленбруке использована пирометаллургическая бескоксовая технология. Используют концентрат неглубокого обогащения титаномагнетитовых железистых песков с содержанием, %: 58 Fe_{общ}, 0,6 V₂O₅, 8,0 TiO₂, 3,4 SiO₂, 3,8 CaO и MgO. Исходный железорудный концентрат в смеси с местным суббитуминозным углем (с высоким содержанием летучих) загружают в многоподовую печь диаметром 7,2 м для подогрева и полукоксования угля. Печь обогревают путем сжигания летучих углей в воздухе, вдуваемом через сопла на нижних подах печи. Шихту подогревают до 600-650 °C, а в полукоксе остается около 10 % летучих. Затем шихту в горячем состоянии подают лотковым конвейером в трубчатую врачающуюся печь типа СЛ-РН диаметром 4 м и длиной 75 м. Остаточных летучих полукокса и газообразных продуктов восстановления железа оказалось достаточно для отопления трубчатой печи путем сжигания их вдуваемым воздухом без подачи дополнительного топлива. Учитывая благоприятный состав концентрата по основности, использование десульфуратора в трубчатой печи не предусмотрено. При максимальной температуре печи 1200 °C получают металлизованный на 85-90 % продукт, содержащий до 0,03 % S, до 0,08 % P и 0,6 % C. Этот продукт получают грохочением и магнитной сепарацией после охлаждения в барабанном охладителе до 100 °C. Выделенный металлизированный продукт с 0,7 % V₂O₅ в количестве 165 тысяч т/год затем используют для выплавки стали в дуговых электропечах. Сведений об использовании ванадия, содержащемся в металлизированном продукте, не имеется [7].

Известна двухстадиальная технология плавки титаномагнетитов, которая была разработана в ИМЕТ УрО РАН. Она состоит из каскада двух трубчатых печей, в первой из которых идет процесс металлизации, а во второй, короткой печи роторного типа, – быстрый нагрев металлизованных окатышей до температуры выплавки железа и пиропластичности шлака (1300-1400 °C). Горячие газы из роторного типа печи используются для нагрева шихтовых материалов в восстановительной печи. Чугун из печи выпускается периодически, шлак – непрерывно через разгрузочный порог. Вероятность настылеобразования удается снизить путем загрузки металлизованных окатышей на слой с быстрым их прогревом до температур выплавления чугуна, но полностью это явление исключить не удается.

Для исключения спекания гранул и «закозления» печи с 90-х годов начал отрабатываться процесс получения губчатого железа (ГЖ) на пилотной установке печи с врачающимся подом (ПВП) в техническом центре фирмы «Midrex» в США (процесс FASTMET). Рудоугольные окатыши после сушки загружали на врачающуюся подину печи слоем в 1-3 окатыша, где они при температуре 1290-1345 °C за один оборот печи восстанавливались до железа на 85-95 %, частично науглероженного с образованием Fe₃C. [8, 9].

Один из перспективных вариантов двухстадиального процесса был разработан японской компанией «Kobe Steel», названный ITmk-3 и являющийся комбинацией технологии FASTMET и

электродуговой печи. Рудоугольные окатыши непрерывно загружаются на углеродистую постель вращающегося пода карусельной печи, где они за один оборот проходят все стадии обработки: нагрев, металлизацию, шлакообразование, плавление, довосстановление, коагуляцию чугуна и охлаждение. Шлаковая фаза образуется и нагревается медленнее металлической и после достижения ею пиропластического состояния расплавленный восстановленный металл быстро коагулирует. Весь процесс длится около 12 минут. После затвердевания и охлаждения образуются так называемые «железные пельмени» (наггеты), которые выгружают через окно выдачи, грохочением отделяют от них оборотный уголь, измельчают, сепарируют, и чугун направляют в электроплавку на сталь. Наггетами считают чугунные гранулы диаметром более 2 мм, хорошим результатом – выход наггетов 100 % от загружаемого с шихтой железа. Выход, превышающий 100 %, говорит о наличие в наггетах примесей (углерода, шлака, легирующих элементов) [9].

Устойчивая тенденция увеличения выплавки высококачественной стали в электропечах и возрастания дефицита металломолома требуют вовлечения в производство его заменителей – железа прямого получения. Металлизация титаномагнетитов особенно перспективна в связи с содержанием в них ванадия, степень извлечения которого при внедорожной переработке почти в два раза выше, чем по схеме «доменная печь – конвертер» [10, 11].

При восстановительно-металлизирующем обжиге оксид титана частично восстанавливается с образованием низших оксидов. Низшие оксиды титана хорошо растворяют ильменит, что затрудняет восстановление остаточных количеств железа. Кроме того, низшие оксиды титана весьма тугоплавки, шлаки с большим содержанием последних характеризуются повышенной температурой плавления. Все это указывает на то, что процессы восстановления титаномагнетитовых концентратов следует проводить так, чтобы разделить процессы восстановления железа и образования шлакового расплава.

Цель данной работы – установление оптимальных температурно-временных условий восстановления Масальского концентрата, выбор состава шихты, флюса, обеспечивающих при металлизирующем обжиге и последующей магнитной сепарации селективность и полноту отделения железа от титансодержащих соединений и шлаковых составляющих.

Методика проведения эксперимента. Объектом исследований являлся титаномагнетитовый концентрат (ТМК) Масальского месторождения, имеющий следующий состав, масс. %: 65,2 Fe, 1,1 Ti, 0,4 V, 3,17 SiO₂, 1,8 Al₂O₃, 1,1 MgO, 1,13 CaO, 0,082 K₂O, 0,12 Mn, 0,15 Na₂O, 0,089 P₂O₅, 0,046 SO₃, 0,025 ZnO, 0,077 Cr₂O₃. В качестве углеродсодержащего восстановителя использовали шубаркульский спецкокс и антрацит. Технические характеристики: шубаркульского спецкокса, %: 72,3 C, 17,9 влага, 5,8 летучие, 4,0 зола; антрацита, %: 87,0 C, 0,46 влага, 6,32 летучие, 6,22 зола. В качестве связующего использовали мелассу (отход свеклосахарного производства) в количестве 1 % от массы концентрата, а в качестве катализатора - кальцинированную соду марки «хх». Из шихты готовили брикеты, которые формировались с помощью ручного таблетпресса. Полученные брикеты имели цилиндрическую форму диаметром 15 мм и высотой 18 мм, обладали удовлетворительной прочностью за счет сушки при температуре 100-110 °C. Уменьшение остаточной влажности с 2 до 1 % позволяет увеличить прочность брикетов почти в два раза, однородность шихты улучшает ее пластичность. Твердофазный восстановительный обжиг проводили в камерной печи фирмы «Kejia» (Китай). Нагрев до определенной температуры, выдержка в течение (30, 60, 90, 120) мин и охлаждение печи проводились в атмосфере аргона. Нагрев производили со скоростью 15 градусов в мин.

Взвешенные брикеты помещали в графитовый тигель, на дно тигля укладывали постель из металлургического кокса навеской 4 г, сверху закрывали графитовой крышкой с отверстием для выхода газов. Графитовый тигель ставили в печь. После восстановительного обжига огарок измельчали и пропускали через сито 0,1 мм. Класс +0,1 мм был представлен металлической фракцией восстановленного железа. Класс -0,1 мм направляли на мокрую магнитную сепарацию.

Исследования по магнитному фракционному анализу концентрата проводили на универсальном электромагните УЭМ-1Т, который предназначен для разделения минералов сухим и мокрым методами в магнитном поле. Прибор состоит из электромагнита с автотрансформатором и выпрямителем тока, помещенными в дюралюминиевый корпус. В комплект аппарата входят набор сменных полюсных наконечников, предназначенных для выделения сильно-, слабо- и среднемагнитных

минералов, а также приставка для сепарации «мокрым» методом. Принцип действия прибора основан на разделении минеральных проб с различными магнитными свойствами с помощью электромагнитного поля, создаваемого электромагнитом. В зависимости от магнитной восприимчивости исследуемых минералов, устанавливалась определенная сила тока и тем самым создавалась необходимая напряженность поля между полюсными наконечниками магнита. Напряженность магнитного поля составляла 200 эрстед.

Продукты карботермического восстановительного обжига масальского ТМК и мокрой магнитной сепарации сдавались на химический и рентгенофлуоресцентный анализы.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов. Изучение кинетических закономерностей и конверсии компонентов при термическом восстановлении масальского ТМК имеет теоретическое и практическое значение. Задачей процесса восстановления является полное или частичное удаление кислорода из оксида. Для характеристики получаемого продукта определяли степень восстановления магнетита. Степень восстановления – это количество отнятого у оксида металла в процессе восстановления кислорода к количеству его в исходном сырье. Степень восстановления железа рассчитывалась по формуле $\varepsilon = \frac{Fe_{восс}}{Fe_{исх}} \cdot 100\%$, где $Fe_{восс}$ – содержание восстановленного железа в обожженном брикете, $Fe_{исх}$ – содержание железа в исходном брикете.

Исходным материалом для исследования служили титаномагнетитовый концентрат Масальского месторождения, шубаркульский спецкокс.

Твердофазный восстановительный обжиг масальского ТМК проводили с шубаркульским спецкоксом с различной продолжительностью опыта при одной соответствующей температуре. Температуры брались в интервале 1100–1500 °С. Выдержка при определенной температуре составляла 30, 60, 90, 120 мин. Шихта состояла из 78 % титаномагнетитового концентрата, 20 % шубаркульского спецкокса, 2 % мелассы.

Результаты опытов по восстановлению масальского ТМК шубаркульским спецкоксом представлены на рисунке 1.

При восстановительном обжиге титаномагнетитового концентрата при температуре 1100 °С с выдержкой 30, 60, 90, 120 мин. была определена степень металлизации или восстановления железа 85,5; 85,9; 86 и 86,4 % соответственно. После обжига огарки измельчались и просеивались через сито 0,1 мм. Класс +0,1 мм составлял 5% от огарка. Класс – 0,1 мм подвергался мокрой магнитной сепарации. С увеличением продолжительности опыта извлечение железа в магнитную фракцию увеличивалось от 90,3 до 95,04 %, ванадия от 89,4 до 92,8 %, титана от 81,2 до 85,2 %.

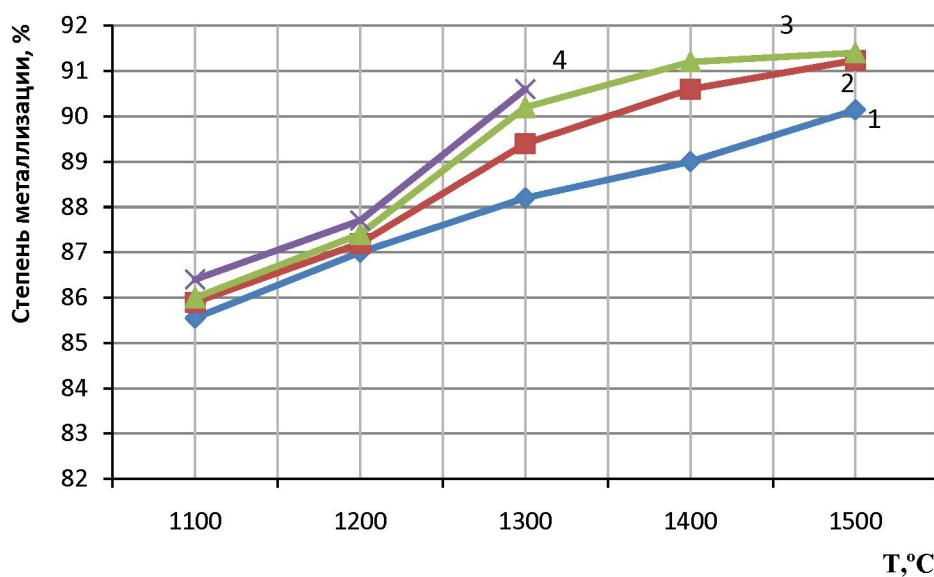


Рисунок 1 – Влияние температуры на степень восстановления оксида железа масальского ТМК при разном времени выдержки: 1 – выдержка 30 мин, 2 – выдержка 60 мин, 3 – выдержка 90 мин, 4 – выдержка 120 мин

Figure 1 – The effect of temperature on the degree of reduction of iron oxide of Masalskoe TMC at different hold time:
1 – holding time 30 min, 2 – holding time 60 min, 3 – holding time 90 min, 4 – holding time 120 min

Восстановительный обжиг ТМК при температуре 1200 °C был также проведен с выдержкой 30, 60, 90, 120 мин, для каждой выдержке определялась соответственно степень металлизации железа 87,0; 87,2; 87,4 и 87,7 %. Класс +0,1 мм составлял 7% от огарка. С увеличением продолжительности выдержки извлечение железа в магнитную фракцию повышалось от 93,9 до 95,8 %, ванадия от 92,9 до 95,6 %, титана от 86,8 до 93,4 %.

Проведенный восстановительный обжиг ТМК при температуре 1300 °C с выдержкой 30, 60, 90, 120 мин характеризовался степенью металлизации железа 88,2; 89,4; 90,2 и 90,6 % соответственно. С увеличением продолжительности опыта извлечение железа в магнитную фракцию составляло от 94,9 до 56,5 %, ванадия от 95,2 до 75,8 %, титана от 90,5 до 73,9. Класс +0,1 мм составлял 15 % от огарка. При данной температуре в магнитной фракции стали появляться гранулы диаметром 0,5-1 мм.

При восстановительном обжиге титаномагнетитового концентрата при температуре 1400 °C с выдержкой 30, 60, 90 мин, степень металлизации железа составила 89,0; 90,6 и 91,7 % соответственно. С увеличением продолжительности опыта извлечение железа в магнитную фракцию увеличивалось от 87,1 до 89,6 %, ванадия от 87,6 до 78,9 %, титана от 77,9 до 82,5 %. Класс +0,1 мм составлял 20 % от огарка. При данной температуре появилась магнитная фракция выше 1 мм. При продолжительности 120 мин огарок образовывался в виде трудноразделимой спекшейся массы.

Обжиг проводился также при температуре 1500 °C с выдержкой 30, 60, 90 мин. Степень металлизации железа при этих опытах составила 90,14; 91,24 и 92,1 % соответственно. С увеличением продолжительности опыта извлечение железа в магнитную фракцию увеличилось от 88,6 до 90,2 %, ванадия от 86,2 до 87,5 %, титана от 84,8 до 87,6 %. При данной температуре магнитная фракция состояла на 50% из гранул диаметром 1-2 мм. При продолжительности 120 мин огарок образовывался в виде трудноразделимой спекшейся массы. Наибольшая степень металлизации железа составила 91,7 % при выдержке 90 мин температуры 1400°C, 91,2 при выдержке 60 мин температуры 1500°C.

Из литературных источников известны каталитические свойства соды на восстановительный обжиг железотитансодержащего сырья. Сода действует и как флюс, снижающий вязкость шлака [12]. Влияние добавок соды при твердофазном восстановлении бедного титаномагнетитового концентрата водородом в интервале температур 700-1200 °C показало, что на завершающей стадии процесса (т.е. при 1200 °C) Na₂O расходуется главным образом на связывание SiO₂ в алюмосиликаты с вытеснением из силикатной фазы FeO, MgO, CaO, что приводит к ускорению восстановления железа, а избыток Na₂O образует с TiO₂ титанаты натрия [13].

При восстановительном обжиге титаномагнетитового концентрата в присутствии восстановителя и соды магнетит и гематит образуют легкоплавкие ферриты натрия, которые восстанавливаются до вьюстита и металлического железа, тем самым способствуя коагуляции восстановленного железа в более крупную фракцию и последующего его отделения от оксидной части. Магнетит хорошо восстанавливается углеродом и оксидом углерода. Ильменит и оксиды титана также восстанавливаются углеродом, образуя низшие оксиды титана.

Сода, взаимодействуя с ильменитом и диоксидом титана, образует тугоплавкие титанаты натрия, которые остаются в шлаке [14]. Восстановление железа протекает в основном через феррит натрия и оксид железа. При этом наряду с металлическим железом в системе образуются силикаты, алюминаты, алюмосиликаты, ванадаты, переходящие также в титансодержащий шлак [15].

Были проведены аналогичные опыты, приведенным выше кинетическим исследованиям масальского титаномагнетитового концентрата по восстановительному обжигу, с добавлением соды при температурах 1100, 1200, 1300, 1400 и 1500 °C. Шихта состояла из 74 % титаномагнетитового концентрата, 20 % шубаркульского спецкокса, 4 % соды и 2 % связующего. Определялась степень металлизации железа. После обжига огарки измельчались и просеивались через сито 0,1 мм. Класс – 0,1 мм подвергался мокрой магнитной сепарации. Результаты опытов представлены на рисунке 2.

При восстановительном обжиге титаномагнетитового концентрата при температуре 1100 °C с выдержкой 30, 60, 90, 120 мин была определена степень металлизации или восстановления железа 85,5; 86,8; 87,4 и 88,2 % соответственно. Класс +0,1 мм составлял 8% от огарка. С увеличением продолжительности опыта извлечение железа в магнитную фракцию варьировалось от 87,3 до 96,9 %, ванадия от 85,1 до 96,8 %, титана от 86,6 до 88,7 %.

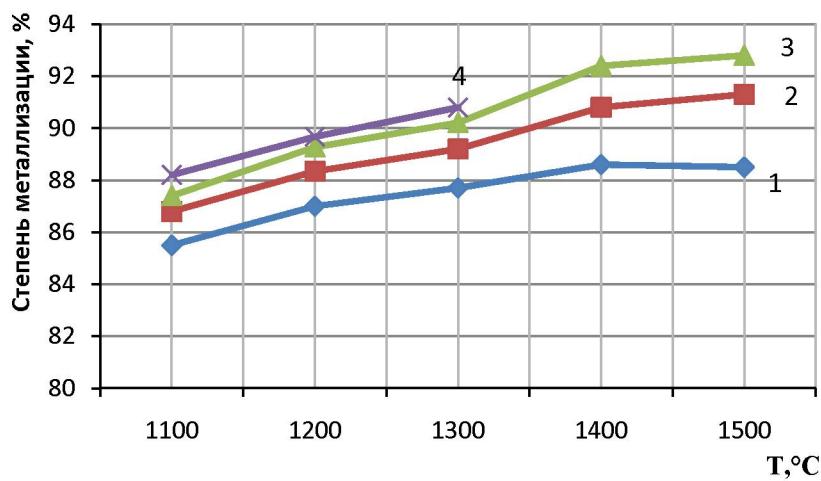


Рисунок 2 – Влияние температуры на степень восстановления оксида железа масальского ТМК при разном времени выдержки: 1 – выдержка 30 мин, 2 – выдержка 60 мин, 3 – выдержка 90 мин, 4 – выдержка 120 мин

Figure 2 - The effect of temperature on the degree of reduction of iron oxide of Masalskoe TMC at different hold time:
1 – holding time 30 min, 2 – holding time 60 min, 3 – holding time 90 min, 4 – holding time 120 min

Восстановительный обжиг ТМК при температуре 1200 °C был также проведен с выдержкой 30, 60, 90, 120 мин, для каждой выдержки определялась соответственно степень металлизации железа 87; 88,3; 89,3 и 89,7 %. Класс +0,1 мм составлял 12% от огарка. С увеличением продолжительности выдержки извлечение железа в магнитную фракцию составляло от 87,0 до 96,5 %, ванадия от 87,3 до 97,4 %, титана от 88,5 до 95,8 %.

Проведенный восстановительный обжиг ТМК при температуре 1300 °C с выдержкой 30, 60, 90, 120 мин характеризовался степенью металлизации железа 87,7; 89,2; 90,2 и 90,8 % соответственно. Класс +0,1 мм составлял 17 % от огарка. При данной температуре в магнитной фракции стали появляться частицы восстановленного железа диаметром 0,5-1,0 мм, причем ее было больше, чем при обжиге без соды. С увеличением продолжительности опыта извлечение железа в магнитную фракцию варьировалось от 94,2 до 70,4 %, ванадия от 84,6 до 81,7 %, титана от 77,5 до 79,7 %.

Восстановительный обжиг титаномагнетитового концентрата проводили при температуре 1400 °C с выдержками 30, 60, 90 мин. Степень металлизации железа данных опытов составила 88,6; 90,8 и 92,4 % соответственно. С увеличением продолжительности опыта извлечение железа в магнитную фракцию увеличивалось от 87,1 до 89,6 %, ванадия от 78,9 до 87,6 %, титана от 77,9 до 82,5 %. Класс +0,1 мм составлял 24 % от огарка. При данной температуре появились частицы железа диаметром более 1 мм. При выдержке 120 мин титаномагнетитовый концентрат сильно оплавился и полученный огарок представлял собой трудноразделяемую спекшуюся фазу.

Восстановительный обжиг титаномагнетитового концентрата при температуре 1500 °C с выдержкой 30, 60, 90 мин. Степень металлизации или восстановления железа данных опытов составила 88,5; 91,3 и 92,8 % соответственно. С увеличением продолжительности опыта извлечение железа в магнитную фракцию варьировалось от 92,8 до 94,9 %, ванадия от 93,5 до 93,2 %, титана от 84,8 до 89,6 %. Класс +0,1 мм составлял 28 % от огарка. При данной температуре магнитная фракция состояла из частиц железа от 0,1 до 1 мм и нескольких более укрупненных частиц выше 2 мм. При выдержке 120 мин полученный огарок представлял собой трудноразделяемую спекшуюся фазу.

Ранее нами были проведены исследования по восстановительному обжигу масальского ТМК с шубаркульским углем и антрацитом, где было показано, что степень металлизации с шубаркульским углем была выше до температуры 1200 °C. При высоких температурах, начиная с 1000 °C, антрацит начинает интенсивнее восстанавливать железо из титаномагнетита, также сказывается каталитическое действие соды. Начиная с температуры 1100 °C появлялись более крупные склерулевые частицы железа сферической формы, а при температуре 1400 °C получили металлические гранулы диаметром 4-7 мм. По всей вероятности при температуре 1200 °C и выше

восстановление шихты обеспечивает диффузию щелочного агента и восстановителя на всю глубину брикета. При этом происходит восстановление оксидов железа до металлического состояния с образованием частично восстановленной реакционной массы в виде спека и формирование глобул металлического железа [16].

Для определения влияния типа углеродсодержащего восстановителя на степень металлизации железа при обжиге, укрупнение металлизированной фазы и определения оптимального содержания соды в шихте была проведена серия опытов по твердофазному восстановительному обжигу масальского титаномагнетитового концентрата с антрацитом при температуре 1450 °C с различным количеством соды от 1,2 до 4,0 %.

Подбор температурного режима проведения обжига в печи был следующим: сначала нагревали до 900 °C и выдерживали в течение 60 мин, затем температуру поднимали до 1450 °C и выдерживали в течение 20 мин. Шихта состояла из 78,4 ТМК, 16,6 антрацита, 1,2-4,0 соды и 1,0 % мелассы. Результаты восстановительного обжига масальского титаномагнетитового концентрата с антрацитом и разным количеством соды при температуре 1450 °C приведены на рисунке 3. Опытами было установлено, что при температуре выше 1450 °C начинается плавление шлакообразующих и железо теряется переходя в шлак, при этом степень металлизации железа снизилась на 3-5%.

При повышении содержания соды в шихте с 1,2 до 4,0 % повышается степень металлизации с 85,5 до 98 %. Подобранный температурный режим восстановительного обжига позволил получить укрупненную металлическую фазу восстановленного железа. При содержании соды в шихте 4 % степень металлизации железа составляет 98 %. Содержание в металлизированной фракции, представленной классом +0,1 мм: железа - 89,2, титана – 0,22, ванадия – 0,53 %.

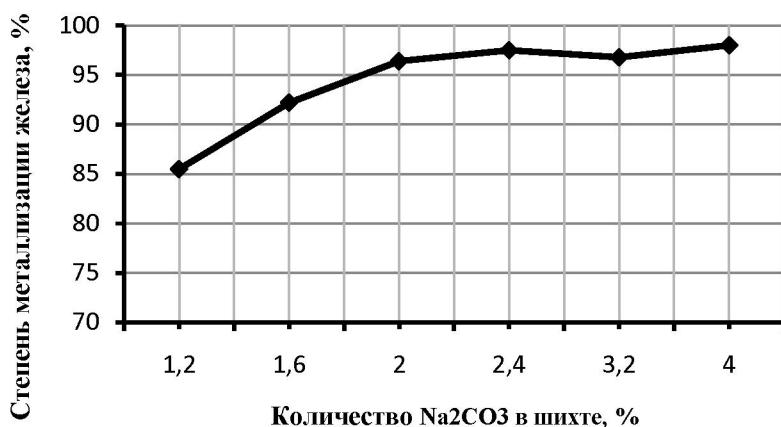
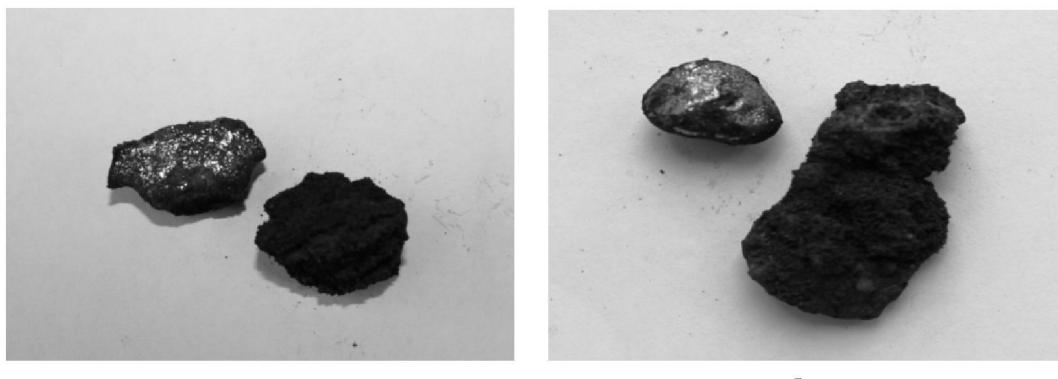


Рисунок 3 – Зависимость степени металлизации железа при восстановительном обжиге масальского ТМК антрацитом от различного количества соды в шихте при температуре 1450 °C

Figure 3 – The dependence of the degree of iron metalization during reductive roasting of Masalskoe TMC with anthracite from different amounts of soda in the charge at a temperature of 1450 °C

Выход огарка -0,1 мм класса при содержании соды в шихте 1,2 % составил 12,97 %, при содержании соды в шихте 1,6 % составил 16,3 %, содержании соды в шихте 2,0 % составил 12,3 %, содержании соды в шихте 2,4 % составил 11,42 %, содержании соды в шихте 3,2 % составил 11,2 %, содержании соды в шихте 4 % составил 13,2 %. С увеличением количества соды в шихте содержание титана в шлаковой части огарка увеличивалось.

На рисунке 4 показана металлизированные гранулы, получившиеся при восстановительном обжиге масальского ТМК с антрацитом и различным содержанием соды. При содержании соды в шихте 2 и 4 % железо хорошо сконденсировалось и выделилось в отдельную фазу. Результаты магнитной сепарации огарка класса -0,1 мм восстановительного обжига масальского концентрата с антрацитом и различном количестве соды при температуре 1450 °C приведены в таблице.



а

б

Рисунок 4 – Металлизированные гранулы железа после восстановительного обжига масальского ТМК с антрацитом при различном составе соды в шихте, температура обжига 1450 °С: а – 2,0 %, б – 4 % Na₂CO₃

Figure 4 - Metallic iron pellets of Masalskoe TMC after reductive roasting with anthracite with different composition of soda in the charge, the roasting temperature 1450 °C: a – 2,0 %, b – 4 % Na₂CO₃

Результаты мокрой магнитной сепарации огарков после обжига масальского титаномагнетитового концентрата с антрацитом и разном количестве соды при температуре 1450°C

Results of wet magnetic separation of cinders after roasting of Masalskoe TMC with anthracite, and different quantities of soda at temperature 1450 °C

Наименование продуктов	Количество соды Na ₂ CO ₃ , %	Выход		Fe, %		Ti, %		V, %		Степень металлизации Fe, %
		г	%	Со- держ	Из- влеч	Со- держ	Из- влеч	Со- держ	Из- влеч	
Магнит.фракция Немагн.фракция Итого:	1,2	1,04	49,5	30,2	78,7	6,3	89,22	0,27	59,8	85,5
		1,06	50,5	8,0	21,3	4,7	10,78	0,17	40,2	
		2,1	100	18,9	100	22,02	100	21,95	100	
Магнит.фракция Немагн.фракция Итого:	1,6	1,3	52	35,4	81,2	4,6	51,5	0,4	68,4	92,2
		1,2	48	8,9	18,8	4,7	48,5	0,2	31,6	
		2,5	100	22,68	100	4,65	100	0,304	100	
Магнит.фракция Немагн.фракция Итого:	2,0	0,8	44,4	35,0	78,2	4,9	43,9	0,37	63,5	96,4
		1,0	55,6	7,8	21,8	5,0	56,1	0,17	36,5	
		1,8	100	19,88	100	4,95	100	25,88	100	
Магнит.фракция Немагн.фракция Итого:	2,4	1,07	57,2	32,0	83,4	5,2	63,5	0,46	75,5	97,5
		0,8	42,8	8,5	16,6	4,0	36,5	0,2	24,5	
		1,87	100	21,94	100	4,68	100	0,35	100	
Магнит.фракция Немагн.фракция Итого:	3,2	0,8	47,0	30,7	80,5	4,6	43,0	0,34	69,9	96,8
		0,9	53,0	6,6	19,5	5,4	57,0	0,13	30,1	
		1,7	100	17,93	100	5,02	100	0,23	100	
Магнит.фракция Немагн.фракция Итого:	4,0	0,85	41,5	32,4	79,9	5,0	34,6	0,32	69,4	98,0
		1,2	58,5	5,8	20,1	6,7	65,4	0,1	30,6	
		2,05	100	16,84	100	5,99	100	0,19	100	

С увеличением количества соды в шихте при обжиге извлечение титана в немагнитную фракцию при сепарации увеличивается, также повышается извлечение ванадия в магнитную фракцию.

Выводы. При твердофазном карботермическом восстановлении масальского титаномагнетитового концентрата и последующей магнитной сепарации огарка выявлены следующие закономерности: с увеличением температуры обжига увеличивается степень металлизации железа; добавление соды катализирует процесс восстановления масальского титаномагнетитового концентрата и одновременно увеличивает металлизацию железа; ванадий в основном переходит в металлическую фракцию.

Установлен температурный режим восстановительного обжига масальского титаномагнетитового концентрата: нагрев до 900°C и выдержка в течение 60 минут, подъем температуры до 1450°C и выдержка в течение 20 мин.

Определен оптимальный состав шихты для обжига титаномагнетитового концентрата: 78,4% ТМК, 16,6% антрацита, 4% соды и 1% связующего, при этом степень металлизации железа составляет 98%. Выход металлических гранул от массы огарка составил 86,8%, а выход остатка, представленной классом -0,1 мм составил 13,2%. Содержание металлических гранул: железа – 89,2%, титана – 0,22%, ванадия – 0,53%.

Показано, что оптимальным параметром магнитной сепарации для эффективного разделения фракций является напряженность магнитного поля 200 эрстед. В данных условиях при магнитной сепарации класса -0,1 мм огарка выход магнитной фракции составил 41,5%, в котором содержание железа составило 32,4%, титана – 5,0%, ванадия – 0,32%, выход немагнитной фракции составил 58,5%, в котором содержание железа – 5,8%, титана – 6,7%, ванадия – 0,1%.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Леонтьев Л.И., Ватолин Н.А., Шаврин С.В., Шумаков Н.С. Пирометаллургическая переработка комплексных руд. – М.: Металлургия, 1977. – 432 с.
- [2] Зайко В.П., Жучков В.И., Леонтьев Л.И., Карноухов В.Н., Воронов Ю.И. Технология ванадийсодержащих ферросплавов. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2004. – 515 с.
- [3] Смирнов Л.А., Дерябин Ю.А., Шаврин С.В. Металлургическая переработка ванадийсодержащих титаномагнетитов. – Челябинск: Металлургия. Челябинское отделение, 1990. – 256 с.
- [4] Газалеева Г.И., Шихов Н.В., Сопина Н.А., Мушкетов А.А. Современные тенденции переработки титаносодержащих руд // Труды науч.-практич. конф. с международным участием и элементами школы для молодых ученых «Перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершенных фундаментальных исследований и НИОКР». – Екатеринбург, 2015. – С. 32-39.
- [5] Юсфин Ю.С., Пашков Н.Ф. Металлургия железа: учебник для вузов. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2007. – 464 с.
- [6] Усачев А.Б., Роменец В.А., Баласанов А.В. Управление процессом жидкокристаллического восстановления РОМЕЛТ // Черные металлы. – 2000. – № 8. – С. 10-14.
- [7] Ровнушкин В.А., Боковиков Б.А., Братчиков С.Б., Амдур А.М., Арзамасцев Е.И., Довгопол В.И., Михайликов А.С., Половецкий В.Ю., Тютюков С.А. Бескоксовая переработка титаномагнетитовых руд. – М.: Металлургия, 1988. – 247 с.
- [8] Юсфин Ю.С., Данышин В.В., Базилевич Т.Н. Влияние содержания железа в связке на свойства окатышей // Сталь. – 1981. – № 3. – С. 9-11.
- [9] Леонтьев Л.И., Ватолин Н.А., Шаврин Н.С., Шумаков Н.С. Пирометаллургическая переработка комплексных руд. – М.: Металлургия, 1997. – 432 с.
- [10] Тлеугабулов С.М. Теоретические положения прямого производства стали восстановительной плавкой // Сталь. – М., 2003. – № 8. – С. 18-21.
- [11] Рошин В.Е., Асанов А.В., Рошин А.В. Возможности двухстадийной переработки концентратов титаномагнетитовых руд // Электрометаллургия. – 2010. – № 6. – С. 15-25.
- [12] Майоров Л.А. Пирометаллургическая технология получении чугуна и титанового сплава из Хибинского титаномагнетитового концентрата // Сб. материалов 7 Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов». – М.: Интерконтакт Наука, 2010. – С. 420-421.
- [13] Садыхов Г.Б., Наумова Л.О., Резниченко В.А., Карайзин И.А. Влияние соды на фазовые превращения при восстановлении титаномагнетитового концентрата водородом // Металлы. – 1994. – № 1. – С. 9-16.
- [14] Ультаракова А.А., Найманбаев М.А., Онаев М.И., Малдыбаев Г.К., Алжанбаева Н.А. Разработка технологии переработки титаномагнетитов с низким содержанием титана // Матер. 16 Межд. мультидисциплинарной научн. геоконф. SGEM 2016. – Албена, 2016. – С. 319-326.
- [15] Ализаде З.И., Садыхов Г.Б. Термодинамика восстановления титаномагнетитовых концентратов природным газом с участием соды // КИМС. – 1986. – № 11. – С. 28-32.
- [16] Ультаракова А.А., Найманбаев М.А., Онаев М.И., Малдыбаев Г.К., Алжанбаева Н.Ш. Определение оптимальных условий восстановительного обжига и магнитной сепарации низкотитанистых титаномагнетитов // КИМС. – 2016. – № 1. – С. 37-47.

REFERENCES

- [1] Leont'ev L.I., Vatolin N.A., Shavrin S.V., Shumakov N.S. *Pirometallurgicheskaya pererabotka kompleksnykh rud* (Pyrometallurgical processing of complex ores). Moscow: Metallurgiya, 1977. 432 p. (in Russ.).
- [2] Zaiko V.P., Zhuchkov V.I., Leont'ev L.I., Karnoukhov V.N., Voronov Yu.I. *Tekhnologiya vanadiisoderzhashchikh ferrosplavov* (Technology vanadium ferroalloy). Moscow: IKTs «Akademkniga», 2004. 515 p. (in Russ.).
- [3] Smirnov L.A., Deryabin Yu.A., Shavrin S.V. Metallurgicheskaya pererabotka vanadiisoderzhashchikh titanomagnetitov (Metallurgical processing of vanadium titanomagnetite). Chelyabinsk: Metallurgiya. Chelyabinskoe otdelenie, 1990. 256 p. (in Russ.)
- [4] Gazaleeva G.I., Shikhov N.V., Sopina N.A., Mushketov A.A. *Sovremennye tendentsii pererabotki titansoderzhashchikh rud* (Modern trends in the processing of titanium ore) Trudy nauch.-praktich. konf. s mezhdunarodnym uchastiem i elementami shkoly dlya molodykh uchenykh «Perspektivnye razvitiya metallurgii i mashinostroeniya s ispol'zovaniem zavershennykh fundamental'nykh issledovanii i NIOKR», Ekaterinburg. 2015. pp. 32-39. (in Russ.).
- [5] Yusfin Yu.S., Pashkov N.F. *Metallurgiya zheleza* (Iron metallurgy): uchebnik dlya vuzov. Moscow: IKTs «Akademkniga», 2007. 464 p. (in Russ.).

- [6] Usachev A.B., Romenets V.A., Balasanov A.B. *Upravlenie protsessom zhidkofaznogo vosstanovleniya ROMELT* (Managing the process of liquid-phase recovery ROMELT) Chernye metally. 2000. No.8. pp. 10-14. (in Russ.).
- [7] Rovnushkin V.A., Bokovikov B.A., Bratchikov S.B., Amdur A.M., Arzamastsev E.I., Dovgopol V.I., Mikhailikov A.S., Povolotskii V.Yu., Tyutyukov S.A. *Beskokssovaya pererabotka titanomagnetitovykh rud* (Cokeless processing titanomagnetite ores). Moskva «Metallurgiya», 1988. 247 p. (in Russ.).
- [8] Yusfin Yu.S., Dan'shin V.V., Bazilevich T.N. *Vliyanie soderzhaniya zheleza v svyazke na svoistva okatyshей* (Effect of iron content in the bundle on the properties of the pellets). Stal'. 1981. no. 3. pp. 9 - 11. (In Russ.).
- [9] Leont'ev L.I., Vatolin N.A., Shavrin N.S., Shumakov N.S. *Pirometallurgicheskaya pererabotka kompleksnykh rud* (Pyrometallurgical processing of complex ores). Moscow: Metallurgiya, 1997. 432 p. (in Russ.).
- [10] Tleugabulov S.M. *Teoreticheskie polozheniya pryanogo proizvodstva stali vosstanovitel'noi plavkoi* (The theoretical position of direct production of steel smelting reduction). Stal', Moscow, 2003. No. 8. pp. 18 – 21. (in Russ.).
- [11] Roshchin V.E., Asanov A.V., Roshchin A.V. *Vozmozhnosti dvukhstadiinoi pererabotki kontsentratorov titanomagnetitovykh rud* (Features of two-step processing of titanomagnetite ore concentrates). Elektrometallurgiya, 2010. No. 6, pp. 15-25. (in Russ.).
- [12] Maiorov L.A. *Pirometallurgicheskaya tekhnologiya polucheniya chuguna i titanovogo shlaka iz Khibinskogo titanomagnetitovogo kontsentratora* (Pyrometallurgical technology for producing iron and titanium slag from Khibina titanomagnetite concentrate). Sbornik materialov 7 Rossiiskaya ezhegodnaya konferentsiya molodykh nauchnykh sotrudnikov aspirantov «Fiziko-khimika i tekhnologiya neorganicheskikh materialov». Moskva: Interkontakt Nauka, 2010. pp. 420-421. (in Russ.).
- [13] Sadykhov G.B., Naumova L.O., Reznichenko V.A., Karyazin I.A. *Vliyanie sody na fazovye prevrashcheniya pri vosstanovlenii titanomagnetitovogo kontsentratora vodorodom* (Influence of soda on phase transformations in the reduction of titanomagnetite concentrate by hydrogen). Metally. 1994. No. 1. pp.9-16. (in Russ.)
- [14] Ultarakova A., Naimanbayev M., Onayev M., Maldybayev G., Alzhanbayeva N. Development of technology for processing of titanomagnetite with low titanium content. // Materials of 16th International multidisciplinary scientific geoconference SGEM 2016. Albena, Bulgaria. 2016. V. 2. pp. 319-326. (in Eng.).
- [15] Alizade Z.I., Sadykhov G.B. *Termodynamika vosstanovleniya titanomagnetitovykh kontsentratorov prirodnym gazom s uchastiem sody* (Thermodynamics recovery titanomagnetite concentrates natural gas with soda). Kompleksnoe ispol'zovanie mineral'nogo syr'ya, Alma-Ata. No. 11. 1986. pp. 28-32. (in Russ.).
- [16] Ul'tarakova A.A., Naimanbaev M.A., Onaev M.I., Maldybaev G.K., Alzhanbaeva N.Sh. *Opredelenie optimal'nykh uslovii vosstanovitel'nogo obzhiga i magnitnoi separatsii nizkotitanistykh titanomagnetitov* (Determination of optimal conditions for reductive roasting and magnetic separation low-titanium titanomagnetites). Kompleksnoe ispol'zovanie mineral'nogo syr'ya, Almaty. 2016. No. 1. pp. 37-47. (in Russ.).

М. И. Онаев, А. А. Ультаракова, М. А. Найманбаев, Е. К. Маркаев, К. К. Касымжанов

АҚ «Металлургия және кен байту орталығы», Алматы, Қазақстан

МАСАЛЬСКОЕ КЕНОРНЫНЫЦТИТАНМАГНЕТИТТІ КОНЦЕНТРАЦИЯСЫН ҚАЙТА ӨНДЕУДІҚ ТИІМДІ ПАРАМЕТРІН АНЫҚТАУ

Аннотация. Күйінді құрайтын және құрамында титан бар қосындылардан темірді белудің толыктығын және келесі магниттік сепарация таңдаулылық және металдайтын күйінділер күйінде қамтамассыз етегін флюсті, шихта құрамын таңдау арқылы Масальское кенорныныцтитан магнетитті концентрациясының (ТМК) температура шарттарының тиімділігі аныкталды. Қолдану аймағы қараметаллургия болып табылады. Титаномагнетитті қайта өндеудің техникалық негізгі кезеңдерінің бірі ванадий мен темірді металданған фракцияға көп мөлшерде еткізу мақсатындағы магниттік сепарация және магниттік фазалық тотықсыздай күйдіру болып табылады. Қатты тотықсыздайтын Шубаркөл спецокс және антрацитті қолданың 1100-1500 °C аралығындағы әртүрлі температурада, 30,60,90,120 мин ұстаса, Шубаркөл спецокспен Масальское ТМК қатты фазалық тотықсыздай күйдіру тәжірибелері жүргізілді. Шихтаның құрамы: 78 % ТМК, 20 % Шубаркөл спецокс, 2 % меласса. Әрбір күйдіруден кейін ұсақталған күйіндін 0,1 мм класпен 200 эрстед магниттік аланиның кернеуімен сулы магнитті сепарация жүргізілді. Металдау дәрежесінің көбеюін белгілі температура мен күйдірудеғі температураның ұстасының көбеюіне байланысты екені анықталды.

ТМК тотықсызыдау бойымен ұксас тәжірибелер соданы қосу арқылы тұра сондай температура аралықтарында жүргізілді. Шихтаның құрамы: 74 % ТМК, 20 % Шубаркөл спецокс, 4 % сода және 2 % меласса. Сода қосумен жасалған титаномагнетитті концентрациясын тотықсыздай күйдіру жақсы нәтиже көрсетті. Металлизация және темірді қаогуляциялау бойынша магнитсіз фракцияда титанды алу жоғарлады.

Масальское титаномагнетитті концентрациясын қатты фазалық тотықсыздай күйдіру зерттеулері антрацитпен 1450 °C температурада, әртүрлі көлемдегі содамен 1,2 тен 4,0 % жүргізілді. Соданың құрамы көбейгенде шихтада метализацияның дәрежесі 85,5 тен 98 % көтеріледі. Алынған температура режимі тотықсыздай күйдіруде темір метализациясын жоғары алуға мүмкіндік берді. Үнтақталған күйіндін таныстырылған класпен +0,1 мм, магнитті сепарациядан кейінгі металдау фракция құрамы: темір -89,2, титан - 0,22, ванадий - 0,53 %.

Түйін сөздер: титаномагнетит, металдық темір, ванадий, тотықсыздай күйдіру, күйінді, магнитті сепарация.