Записки Ленинградского ордена Ленина, ордена Октябрьской Революции и ордена Трудового Красного Знамени горного института им.Г.В.Плеханова, т./XXУШ, 1978 г.

ПОЛУЧЕНИЕ КАЧЕСТВЕННЫХ ТИТАНОВЫХ ШЛАКОВ ПРИ ЭЛЕКТРОПЛАВКЕ ИЛЬМЕНИТО-СИДЕРИТОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ

В.М.КОЗЛОВ, Ю.Б.ШМОНИН

Пески ряда титановых месторождений содержат кроме ильменита - $FeO{\cdot}TiO_2$ значительные количества сидерита $FeCO_3$. При обогащении ильменит и сидерит разделяют, отправляя сидеритовый концентрат (СК), содержащий часть TiO_2 и примеси, в отвал, а железо-титановый концентрат (ЖТК) - в электроплавку на титановый шлак.

Сидерит не является примесью, мешающей восстановлению ЖТК при электроплавке. Легко разлагаясь при нагреве, он затем достаточно быстро восстанавливается с образованием чугуна. В принципе возможно прямое использование коллективных ильменито-сидеритовых концентратов (ИСК) для получения титановых шлаков. Оно позволило бы упростить схемы обогащения указанных песков и снизить стоимость сырья, составляющую 50-70% себестоимости шлака.

Авторами изучалась технологическая сторона этого вопроса: оценивалась пригодность ИСК для получения качественных высокотитановых шлаков, а также возможность добавки СК к обычным ЖТК с целью доизвлечения титана и железа. В течение нескольких лет был выполнен полный цикл технологического опробования: изучение свойств ИСК и СК (табл. I), определение оптимальных условий их окомкования, исследование восстановимости окисленного железа из концентратов, опытные плавки на титановый шлак.

Показатель качества концентрата К был вычислен по методике [I], в соответствии с которой условием получения кондиционных титановых шлаков является отношение

$$K = \frac{TiO_2}{100-(TiO_2+FeO+Fe_2O_3+CO_2)} \geqslant 5 \qquad (I)$$

Отношению (I) отвечают лишь концентраты ИК-I и ИСК-2. Из остальных получить высокотитановый шлак по обычной технологии будет затруднительно. Однако возможна переработка смесей концентратов, составляемых из условия:

$$K_\Sigma = \frac{1}{\Sigma m}(K_1 m_1 + K_2 m_2 + \quad) = 5 \div 6 \ , \qquad (2)$$

где m_n - масса данного концентрата в смеси.

Таблица 1

Химический состав изученных концентратов

Концентрат	Содержание, %								Расчетное содержание, %		Показатель качества концентрата К
	TiO_2	FeO	Fe_2O_3	CO_2	SiO_2	Cr_2O_3	MnO	$\Sigma CaO, MgO, Al_2O_3$	сидерита	ильменита	
СК-1	0,99	48,73	1,32	32,84	6,00		1,32	8,60	86,90		0,06
СК-2	1,23	43,90	2,57	33,08	11,33	0,06	1,10	5,48	87,20		0,13
СК-3	0,59	32,96	3,43	21,21	28,57	0,12	0,62	4,77	56,00	8,29	0,18
СК-4	7,41	41,45	3,10	21,00	19,69	0,06	1,13	4,26	55,40	17,78	0,27
ИСК-1	28,92	28,65	16,10	10,94	3,86	0,26	0,83	3,01	28,90	55,92	1,89
ИСК-2	42,20	37,71	8,78	6,87	2,20		0,80	1,40	18,16	77,49	6,48
ИК-1	50,00	22,70	19,50	Не обнаружено	2,40	0,38	0,48	2,00	Не обнаружено	92,20	6,40
ИК-2	50,00	31,00	5,75	То же	3,00	0,50	0,67	4,74	То же	86,75	3,77

Примечание. Все концентраты получены из песков одного месторождения.

Исследования гранулометрии ИСК и СК , рентгенографические и микроскопические обследования показали, что в них содержатся две относительно устойчивые составляющие, названные крупно- и мелкозернистой разностями. Крупнозернистая разность сидерита представлена окатанными зеленоватыми зернами (+0,25 мм) и содержит до 90% $FeCO_3$, 4–5% SiO_2 и 0,5–0,6% TiO_2. Мелкозернистая разность имеет слабоокатанные зерна (–0,25 мм) медно-желтого цвета и содержит до 55% $FeCO_3$, 34–35% SiO_2 , 5-6% TiO_2. В концентрате ИСК-1 присутствует преимущественно мелкозернистая, загрязненная SiO_2 разность, чем и обусловлено его несоответствие условию (I). ИСК-2 содержит в основном более чистую крупнозернистую разность и соответствует условию (I). Эти результаты необходимо учитывать при обогащении песков.

Окомкование ИСК и СК методом брикетирования с антрацитом и добавкой сульфитного щелока показало, что для них сохраняется установленный ранее [2] для обычных ЖТК экстремальный характер прочности брикетов от количества связующего. Максимум прочности всех концентратов достигается при добавке 7–8% сульфитного щелока 50%-ной концентрации.

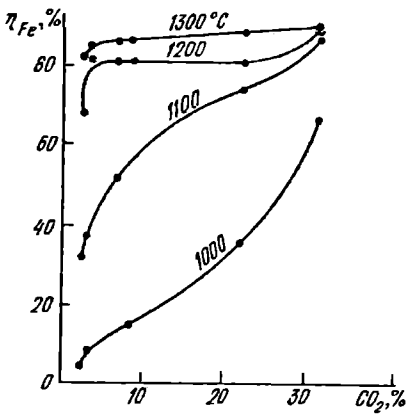


Рис. 1. Влияние содержаний сидерита, оцениваемых по CO_2, на степень восстановления железа η_{Fe} из коллективных концентратов при различной температуре опытов

Для электроплавки ЖТК важно, чтобы восстановление окисленного железа завершалось на твердофазной стадии процесса, до расплавления шихты. Были проведены подробные исследования этого этапа процесса по методике [3] . Наибольшая скорость восстановления характерна для сидеритовых концентратов, особенно для СК-2. Возрастанию содержаний сидерита в ИСК (например, в разных его гранулометрических фракциях) соответствует увеличение скорости восстановления окислов железа до металла (рис.I).

Таким образом, присутствие сидерита не создает лимитирующего звена по восстановлению на твердофазной стадии процесса. Напротив, выделение CO_2 при разложении сидерита способствует газификации углерода ($C+CO_2=2CO$), что ускоряет восстановительный процесс. Однако наличие $FeCO_3$ делает шихту более легкоплавкой, что особенно заметно при содержании $FeCO_3 > 50\%$.

Ход электроплавки ЖТК зависит от шихтовки восстановителя в окускованном сырье. При избытке углерода плавление затягивается, шихта зависает, резко ухудшается электрический режим. При недостатке углерода плавление опережает восстановление, что увеличивает удельный расход электроэнергии. Поэтому важно определение и соблюдение оптимальной шихтовки углерода. Опыты показали, что при восстановлении СК и ИСК в твердой фазе добавка свыше 14–15% антрацита не увеличивает предельной скорости и степени восстановления. Для определения оптимальной шихтовки восстановителя с учетом плавления была разработана специальная методика опытов (плавка ЖТК , окускованных с различным количеством углерода, при

быстром нагреве шихты в печи Таммана). Установлено, что наиболее приемлемое сочетание скоростей восстановления и плавления отвечает добавке к массе концентрата II–I2% антрацита. Удовлетворительный режим сохраняется до I4–I6% антрацита. Более высокие добавки соответствуют избытку углерода.

Опытные плавки концентратов проводились в одноэлектродных дуговых печах: лабораторной (диаметр электрода 30 мм, рабочее напряжение 35–40 В, мощность I5–20 кВт, диаметр шахты 200 мм) и крупнолабораторной (диаметр электрода I00 мм, рабочее напряжение 40–42 В, мощность 47–55 кВт, диаметр шахты 500 мм). Фактический расход электроэнергии пересчитан на промышленные условия в соответствии с методикой [4].

Результаты плавок (табл. 2) подтверждают прогнозы с помощью показателя К. Наиболее просто высокотитановые шлаки получаются из концентрата ИСК-2 и смеси ИК-1 с СК-3, составленной в соответствии с формулой (2). Плавки концентрата ИСК-1, содержащего повышенное количество двуокиси кремния, позволяют получить шлаки с $TiO_2 \geq 80\%$ лишь при достаточно глубоком восстановлении SiO_2. При этом расходы электроэнергии резко возрастают. Кроме того, из-за предельно высокой шихтовки антрацита ухудшается электрический режим. При I8% антрацита он становится аварийным. С учетом результатов работы [5] в плавках ИСК-2 использовали брикеты с повышенным (в допустимых пределах) против оптимального количеством щелока. Это позволило остановиться на I6% антрацита с сохранением удовлетворительного электрического режима.

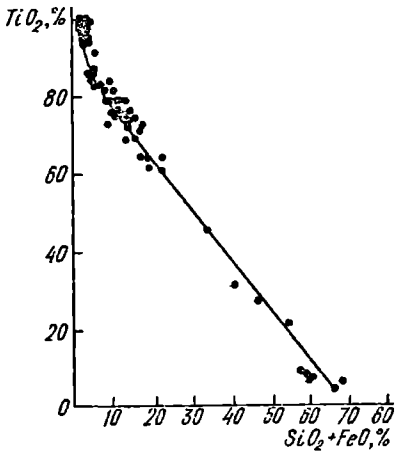


Рис. 2. Содержание условной двуокиси титана в шлаках в зависимости от содержания в шлаке суммы примесей $SiO_2 + FeO$

Плавки показали, что кондиционные (80% TiO_2 и более) шлаки получаются лишь при содержании в них (SiO_2 + FeO) ≤ 8–9% (рис. 2).

Результаты работы показывают, что ИСК могут перерабатываться с получением высокотитановых шлаков, при этом содержание сидерита в них не должно превышать 40%. Тогда выход шлака сохранится на уровне получаемого в промышленности из наиболее бедных ЖТК, а термическая стойкость (легкоплавкость) шихты снизится в незначительной степени. Состав концентрата должен отвечать требованию (I). При этом наименее желательной является примесь SiO_2. Пример концентрата ИСК-2 показывает осуществимость требования (I) при обогащении песков.

Сформулированные требования необходимо выполнять при плавке ИСК без смешения с ильменитовым концентратом (ИК). Переработка смесей ИК с СК и ИСК позволяет снизить эти требования при соблюдении условия (2). В этом случае диапазон концентратов, которые можно перерабатывать в электропечи, включает и наиболее богатые по TiO_2 СК.

Отметим, что сидерит относится к числу каталитических и флюсующих

Таблица 2

Результаты опытных плавок концентратов

Концентрат	Шихтовка, % к массе концентрата		Состав полученного шлака, %						Содержание в чугуне, %			Выход, % от массы шихты		Расход электроэнергии на 1 т шлака, кВт·ч		Примечания
	антрацита	щелока	TiO_2 [x]	$Ti_н$ [xx]	FeO	SiO_2	MnO	$Fe_{мет}$	C	Si	Ti	шлака	чугуна	фактический	пересчитанный на промышленную печь	
СК -3	18	10	20,98		6,89	47,07	3,18									Плавка в малой печи
ИСК-2	16	8	91,41		3,81	1,99										То же
Смесь: 100% ИК-1 11% СК-3	16	8	94,13		4,08	1,61	0,57									- " -
ИСК-1	15	10	61,70		7,10	15,20		0,45	2,00	0,12		39	27,0	2680	2100	Плавка брикетов в большой печи
			64,00		4,12	15,50	-	1,31	2,10	0,44		38	28,0	2890	2350	То же
			71,90		4,63	12,51	1,96	1,40	2,74	0,40		40	27,5	2330	1890	Плавка брикетов в большой печи с догрузкой антрацита на расплав
			72,20		6,18	11,09	1,83	2,60	4,60	1,00	-	40	27,5	2490	2010	
			74,00		8,76	6,20	1,42	2,20	1,64	2,00	0,31	39	28,0	3010	2700	
			76,20		3,08	8,68	-	-	1,38	1,60	0,53	38	28,5	5050	4120	То же
	16	10	77,74		2,35	9,10		6,05	2,84	1,65	-	35	-	3040	2750	Плавка брикетов в большой печи
			79,20		3,45	7,34	3,28	3,28	2,00	2,00	3,72			4100	3530	То же
			81,14		1,49	8,24	-	3,29	2,48	2,65	-	-	-	4120	3600	- " -
			83,57	-	3,73	5,82	-	3,33	2,93	2,55	-	29	29,5	5000	4080	- " -
			70,20	11,0	4,06	9,86	1,60	-	3,00	1,92	0,60	33	-	2590	2050	Плавка брикетов в большой печи с догрузкой концентрата и антрацита на расплав
			81,70	24,6	3,60	7,14	1,39		-	-	-	-		3500	2837	
			85,70	28,4	3,65	3,40	0,53		2,45	1,23	2,46	29		4100	3691	

[x] Содержание общего титана в пересчете на TiO_2.

[xx] $Ti_н$ - содержание титана в форме низших окислов.

добавок к ЖТК, а его переработка позволит извлечь в чугун дополнительные количества железа.

Результаты работы могут быть взяты за основу при технико-экономическом анализе целесообразности переработки концентратов ИСК и СК

Литература

1. Козлов В.М., Шмонин Ю.Б., Гусева Н.С. – Цветные металлы, 1968, №9, с.69–72.
2. Козлов В.М., Шмонин Ю.Б., Гусева Н.С. – Тр. ВАМИ, 1966, №58, с. 116–126.
3. Рапопорт М.Б., Козлов В.М. – Прикладная химия, 1961, т.34, №4, с.734–743.
4. Шмонин Ю.Б. – Зап. ЛГИ, 1966, т.44, вып.3, с. 84–88.
5. Шмонин Ю.Б., Козлов В.М. – Цветная металлургия. Изв. вузов, 1973, №6, с. 63–66.