

Keywords: phosphogypsum, rare earth elements, technical calcium carbonate, nitric acid, leaching

Поступила 12. 12. 2012

УДК 669.295/15/787.046:541.

**Комплексное использование
минерального сырья. № 1. 2013.**

М.А.НАЙМАНБАЕВ, С.М.УЛАСЮК, М.И.ОНАЕВ, А.А.УЛЬТАРАКОВА,
Ж.К. ДЖУРКАНОВ*

АО «Центр наук о Земле, металлургии и обогащения», г. Алматы
*madali_2011@inbox.ru

ИЗУЧЕНИЕ СОСТАВА ПРОДУКТОВ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОПЛАВКИ ИЛЬМЕНитОВОГО КОНЦЕНТРАТА С ДОБАВКОЙ МАРГАНЕЦСОДЕРЖАЩЕГО ФЛЮСА

Рассчитаны термодинамические параметры восстановления MnO в присутствии углерода. Показано, что при высоких $>1500^{\circ}\text{C}$ температурах более вероятно образование карбидов марганца, чем металла. Установлено, что в присутствии оксида марганца восстановление оксидов железа протекает более полно и на большую глубину. При добавке MnO в количестве 3 – 4,5% получены титановые шлаки, содержащие 86,1-84,5% TiO_2 и 2,21-2,31% оксида железа, при этом температура плавки снижена с 1650 до 1550°C . Оптимальный расход оксида марганца принят 3% от веса шихты. При плавке шихты при температуре 1650°C получен шлак, содержащий 85,9% TiO_2 и 2,25% FeO, 4,29% MnO, и металл, содержащий 97,6% Fe, 1,07% C, 0,142% S и 0,04% Mn, а при 1550°C получен шлак, содержащий 86,1% TiO_2 и 2,21% FeO, 4,36% MnO, и металл, содержащий 97,8% Fe, 1,82% C, 0,145% S и 0,05 Mn. Полученные шлаки состоят из аносовита, анатаза, и небольшого количества пиррофанита, псевдобрукита, кварца.

Ключевые слова: восстановительная электроплавка, ильменитовый концентрат, флюсующая добавка, шихта, оксид титана, оксид железа, оксид марганца, титановый шлак

Введение. Одним из методов интенсификации восстановительной электроплавки ильменитовых концентратов является применение флюсующих добавок, в качестве которых могут использоваться оксиды кальция, магния и закись железа. Добавка флюсов снижает температуру плавления шлаков и значительно уменьшает их электропроводность. Введение в шихту плавки известняка или доломита из расчета получения шлака с 4-7% CaO в 2-3 раза снижает электропроводность шлака и создает условия для более спокойного режима электроплавки, но в этом случае имеет место разубоживание шлака по диоксиду титана [1].

Установлено, что реакции восстановления ускоряются в присутствии солей щелочных металлов и минеральных оксидов. Это объясняется тем, что металлы, входящие в состав этих добавок, способны внедряться в решетку углерода, деформировать ее и тем самым повышать его химическую активность [2]. Так, добавка K_2O в количестве 10% от массы шихты ускоряет процесс восстановления в 5-10 раз. Добавка поташа при 1050°C ускоряет процесс восстановления ильменита монооксидом углерода в присутствии углерода в 8-9 раз, а без углерода всего в 1,5-2 раза. Это сви-

детельствует о том, что упомянутые добавки ускоряют газификацию углерода, при которой уменьшается парциальное давление диоксида и увеличивается парциальное давление монооксида углерода, что приводит к ускорению процессов восстановления.

Дополнительным введением реакционных добавок можно не только существенно увеличить скорость восстановления ильменитов, но и изменить ход и последовательность кристаллохимических превращений, характер диффузионных процессов. Исследование влияния добавок проводили введением CaO и MnO в количестве 5-10% [3]. Введение добавок в процесс восстановительного обжига ильменитов при 900-1250°C способствует замещению ионов Fe в кристаллической решетке ильменита ионами Mn , Ca или Mg , с образованием титанатов, препятствующих переходу Ti в соединения низших валентностей. Присутствие в ильмените хромита не повышает магнитной восприимчивости и позволяет достаточно полно отделить его от ильменита в процессе магнитной сепарации.

Добавка незначительного количества флюса в виде трудновосстановимого оксида, способного понижать температуру кристаллизации и вязкость конечного титанового шлака может оказаться эффективным приемом, повышающим технико-экономические показатели процесса выплавки шлака в целом. Таким разжижающим шлак агентом может быть пиролюзит, содержащийся в марганцевых рудах, большими запасами которых обладает Казахстан.

Из практики черной металлургии известно, что замена FeO на MnO в шлаке существенно снижает температуру плавления последнего.

В природных условиях более устойчив диоксид марганца - пиролюзит (MnO_2). Наиболее прочным в термодинамическом смысле является соединение двухвалентного марганца (MnO). Прочность остальных оксидов убывает по мере увеличения валентности марганца в химическом соединении с кислородом.

Титановый шлак для получения тетрахлорида титана на АО «УКТМК» направляется на хлорирование хлор-газом в расплаве солей. Наряду с другими оксидами оксиды марганца интенсивно хлорируются при температуре процесса 700-800°C. Ди-хлорид марганца (MnCl_2) плавится при температуре 650°C, а кипит при 1190°C. При совместном присутствии с хлоридами других металлов он образует низкоплавкие эвтектики, что приводит к образованию плава жидких хлоридов, который смешивается с солевым хлоридным расплавом хлоратора и в виде отработанного продукта выводится из процесса в отвал. Частично возогнанный MnCl_2 переходит в твердые хлоридные возгоны и пыли хлоратора, также являющиеся отходами титано-магниевого производства.

Температура кипения TiCl_4 равна 136,4°C, поэтому в систему ректификационной очистки тетрахлорида титана от примесей MnCl_2 не будет поступать. Более того, практика хлорирования титановых шлаков показывает, что при хлорировании содержащийся в шлаках MnO осложнений процесса не вызывает.

С учетом того, что температура кипения хлоридов железа гораздо ниже хлорида марганца и для FeCl_3 она составляет 315°C, то, по-видимому, оправдано замещение соединений железа на соединения марганца как при плавке, так и при хлориро-

вании. Это связано с ограничением и снижением концентрации железа во втором случае в очищаемом ректификацией тетрахлориде титана.

В таблице 1 приведены термодинамические параметры восстановления оксида марганца углеродом для наиболее прочного химического соединения MnO по реакциям:

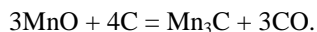
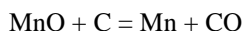


Таблица 1 - Термодинамические параметры восстановления MnO углеродом в зависимости от температуры

Т, °С	ΔH, кДж	ΔS, Дж/К	ΔG, кДж	K	log(K)
MnO+C=Mn+CO					
1200	275.817	163.961	34.278	6.088E-002	-1.216
1300	288.645	172.406	17.424	2.639E-001	-0.579
1400	288.528	172.334	0.187	9.866E-001	-0.006
1500	288.379	172.248	-17.042	3.177E+000	0.502
1600	288.207	172.154	-34.262	9.026E+000	0.956
1650	288.115	172.105	-42.869	1.460E+001	1.164
3MnO+4C=Mn₃C+3CO					
1200	808.517	486.291	92.138	5.404E-004	-3.267
1300	807.981	485.939	43.526	3.586E-002	-1.445
1400	807.296	485.939	-5.048	1.437E+000	0.158
1500	806.493	485.052	-53.576	3.788E+001	1.578
1600	805.596	484.560	-102.057	7.018E+002	2.846
1650	805.121	484.309	-126.279	7.692E+003	3.430

Судя по свободной энергии Гиббса (таблица 1) при высоких >1500°С температурах более предпочтительно образование карбидов марганца, чем металла, хотя при этих температурах не исключено и образование элементного марганца. По всей вероятности эти реакции протекают совместно.

Таким образом, можно ожидать, что при электроплавке ильменитовых концентратов и хлорировании титановых шлаков с добавкой оксидов марганца будет получен позитивный результат с точки зрения высокой технологичности процесса.

Цель исследования. Изучение состава продуктов процесса электроплавки порошкового ильменитового концентрата с восстановителем и марганецсодержащим флюсом. Исследование возможности замещения FeO на MnO в титановых шлаках для повышения их качества.

Методики исследования. Физико-химические свойства шлаков изучали с применением химико-аналитического, минералогического, рентгенофазового методов анализа.

Опытные плавки проводили в лабораторной высокотемпературной трубчатой вертикальной печи марки RHTV 120-600/С 40 Nabertherm. Состав шихты: порошковый ильменитовый концентрат (100 г), восстановитель и в качестве флюсовой добавки MnO. Состав сатпаевского ильменитового концентрата был следующий, масс. %: 49,6 TiO₂; 40,7 Fe₂O₃; 3,6 SiO₂; 2,12 Al₂O₃; 0,2 Cr₂O₃; 0,34 CaO + MgO; 2,2 MnO; 0,1 K₂O; 0,25 Na₂O; 0,09 Nb₂O₅+Ta₂O₅; 0,31 V₂O₅. Полукокс, полученный из шубарковского угля, содержал, масс. %: 86,5 С; 10,08 золы; 3,7 летучих; 0,89 влаги; 0,67 S.

Исходные материалы перед плавкой измельчали до крупности -1,0+0,25 мм, тщательно перемешивали. Оптимальный расход восстановителя был принят 10% от веса концентрата. Добавка флюса MnO составляла 7; 4,5 и 3 % от веса шихты. Плавку проводили при температуре - 1650, 1600 и 1550°С.

Навеску порошковой шихты помещали в графитовый тигель, который устанавливали в печь. Температуру в печи поднимали до 1200°С (скорость подъема температуры – 20° в мин.), выдерживали при этой температуре 2 часа, затем продолжали нагрев печи до заданной температуры, выдерживали при этой температуре еще 2 часа и отключали печь. Полученный шлак отделяли от металла, продукты плавки взвешивали, определяли их выход и подвергали химическому, минералогическому и рентгенофазовому анализам.

Обсуждение результатов. Выход продуктов плавки шихты ильменитового концентрата с добавкой MnO при разных температурах представлен в таблице 2. Химический состав продуктов в таблице 3.

Таблица 2 - Выход продуктов плавки шихты ильменитового концентрата с добавкой оксида марганца

№ плавки	Состав шихты, %		Получено продуктов плавки				Температура плавки, °С
			шлак		металл		
	восстановителя	флюса	г	%	г	%	
1	10,0	7,0	62,6	68,27	29,1	31,73	1650
2	10,0	4,5	60,4	67,2	29,5	32,8	
3	10,0	3,0	58,1	66,02	29,9	33,98	
4	10,0	7,0	62,7	68,08	29,4	31,9	1600
5	10,0	4,5	60,3	67,0	29,7	33,0	
6	10,0	3,0	57,8	65,98	29,8	34,02	
7	10,0	7,0	61,0	67,33	29,6	32,67	1550
8	10,0	4,5	58,6	66,44	29,8	33,56	
9	10,0	3,0	57,6	65,68	30,1	34,32	
10	10,0	-	58,7	68,3	27,2	31,7	1650

Таблица 3 - Химический состав продуктов плавки

№ плавки	Содержание, %									
	титановый шлак						металл			
	TiO ₂	FeO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MnO	Fe	C	S	Mn
1	79,0	2,41	3,2	1,7	0,27	7,35	97,3	1,61	0,073	0,07
2	81,9	2,31	3,3	1,6	0,26	5,44	97,5	1,5	0,186	0,05
3	85,9	2,25	3,3	1,7	0,27	4,29	97,6	1,07	0,142	0,04
4	78,9	2,42	3,4	1,8	0,28	7,3	97,4	2,2	0,067	0,06
5	82,1	2,4	3,5	1,6	0,26	5,52	97,7	1,75	0,154	0,04
6	85,6	2,12	3,3	1,8	0,25	4,28	97,5	1,42	0,168	0,04
7	81,1	2,4	3,3	1,7	0,27	7,41	97,6	1,51	0,17	0,08
8	84,5	2,31	3,2	1,8	0,25	5,37	97,8	1,76	0,138	0,07
9	86,1	2,21	3,3	1,6	0,26	4,36	97,8	1,82	0,145	0,05
10	85,2	6,4	4,1	1,5	0,35	2,3	96,7	2,0	0,18	0,02

Из таблиц 2-3 видно, что при плавке ильменитового концентрата с добавкой MnO в количестве 3% температуру плавки можно снизить на 100°C с 1650 до 1550°C. Так, при добавке MnO 3% от веса шихты при температуре 1650°C (плавка № 3) получен шлак, содержащий 85,2% TiO₂ и 2,25% FeO, 4,29% MnO, при этом металл содержит 97,6% Fe, 1,07% C, 0,142% S и 0,04% Mn, а при 1550°C (плавка № 9) получен шлак, содержащий 86,1% TiO₂ и 2,21% FeO, 4,36% MnO и металл, содержащий 97,8% Fe, 1,82% C, 0,145% S и 0,05 Mn. При добавке MnO в количестве 7% от веса шихты (плавки 1, 4, 7) получаются шлаки с более низким содержанием TiO₂ 78,9-81,1% и повышенным содержанием 2,42% FeO и 7,35% MnO.

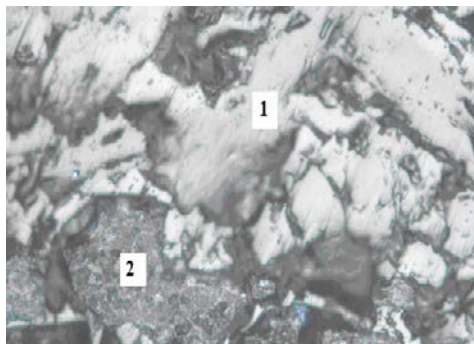
Сравнивая результаты плавки ильменитового концентрата без добавки флюса (плавка № 10 - 85,2% TiO₂, 6,4% FeO, 2,3% MnO) с результатами плавки концентрата с добавкой флюса MnO (плавка № 3 - 85,2% TiO₂, 2,25% FeO, 4,29% MnO) видно, что в шлаке плавки 3 произошло замещение FeO на MnO. Это характеризует MnO как реагент, в присутствии которого процесс восстановления оксидов железа протекает более полно. Поскольку условия плавок одинаковы, то, косвенно, можно считать оксид марганца компонентом, разжижающим расплав и понижающим вязкость шлака, за счет чего увеличивается скорость и глубина восстановления.

Возможно, что при восстановлении вюститита углеродом начинается и восстановление MnO до Mn_{мет.} И марганец, в этом случае, являясь сильнодействующим восстановителем, взаимодействует с вюститом по реакции металлотермического восстановления: $FeO + Mn = Fe + MnO$.

Можно ожидать, что пока существует в шлаковом расплаве вюстит, получение элементного марганца затруднительно, а восстановление оксида железа углеродом и марганцем приводит к замещению оксида железа на оксид марганца с переводом металла в донную металлическую фазу и получением достаточно жидкотекучих шлаков.

По результатам минералогического анализа* (рисунок) титановый шлак состоит в основном из аносовита, анатаза и небольшого количества пиррофанита, псевдобрукита, кварца.

По результатам рентгенофазового анализа титановый шлак имеет следующий состав, масс. %: аносовит – 60,6; анатаз – 14,1; пиррофанит – 10,3; псевдобрукит – 7,9; вюстит – 2,8; оксид кремния – 3,5.



1-аносовит, 2 – пиррофанит.

Рисунок - Микроструктура титанового шлака (увеличение 300)

Выводы. Таким образом, исследование состава продуктов процесса электроплавки порошкового ильменитового концентрата с восстановителем и марганецсодержащим флюсом в шихте показало, что

- в присутствии оксида марганца восстановление оксидов железа протекает более полно, при добавке MnO в количестве 3 – 4,5% можно получить титановые шлаки, содержащие 86,6-84,9% TiO_2 и 2,09-2,13% оксида железа, при этом температура плавки снижается с 1650 до 1550°C;
- оптимальный расход оксида марганца установлен 3% от веса шихты, так при температуре 1650°C и добавке 3% MnO получен шлак, содержащий 85,2% TiO_2 и 2,25% FeO , 4,29% MnO и металл следующего состава: 97,6% Fe, 1,07% C, 0,142% S и 0,04% Mn, а при 1550°C получен шлак, содержащий 86,1% TiO_2 и 2,21% FeO , 4,36% MnO и металл, содержащий 97,8% Fe, 1,82% C, 0,145% S и 0,05 Mn;
- по результатам минералогического и рентгенофазового анализов шлаки состоят, в основном, из аносовита, анатаза, и небольшого количества пиррофанита, псевдобрукита, кварца.

Работа выполняется по гранту МОН РК

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Байтенов Н.А., Рубан Н.Н., Сулейменов Э.Н., Мачкасов Е.И. Производство тетрахлорида и двуокси титана. - Алматы.: Наука, 1974. - 253 с.
- 2 Майоров Л.А. Пирометаллургическая технология получения чугуна и титанового

шлака из Хибинского титаномагнетитового концентрата //Труды ежегодной конф. молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов».- М., 2010. –С. 420-421.

3 Кормылицын С.П., Войханская Н.Л., Попов В.А. Исследование технологии переработки титансодержащих концентратов месторождения Юго-Восточная Гремяха //Труды научно-техн. конф. «Компьютерное моделирование при оптимизации технологических процессов электротермических производств. Электротермия. - СПб, 2004. - С. 172-182.

4 Белоножко Н.Д., Козлов В.А., Павлов А.В., и др. Влияние добавок на процессы восстановительного обжига и селективного извлечения железа и титана из ильменитов // Комплексное использование минерального сырья. - 2000. - № 5. - С. 3-4

5 Туркдоган Е.Т. Физико-химия высокотемпературных процессов. - М.:Металлургия, 1985. – 344 с.

Түйіндеме

Ұнтақты ильменит шоғырының тотықсыздандырғыш және марганец құрамдас қоспасымен электрбалқыту үрдісінің өнімдерінің құрамы зерттелді. MnO көміртегімен тотықсыздандырудың термодинамикалық параметрлері есептелді. Жоғары температурада $>1500^{\circ}C$ марганецтің карбидтері түзілетіндігі көрсетілген. Марганец оксидімен балқыту кезінде темір оксидтерінің тотықсыздануы әжептәуір жоғары және толығымен өтетіндігі анықталды. MnO 3-4,5% мөлшерінде қосылған жағдайда, 86,1-84,5% TiO_2 және 2,21-2,31% темір оксидінің құрайтын титан шлактары алынды. Балқыту температурасы 1650-тан $1550^{\circ}C$ дейін төмендеді. Марганецтің оптималды мөлшері шихта массасынан 3% ретінде қабылданды. Шихтаны $1650^{\circ}C$ балқыту нәтижесінде алынған шлақтың құрамы – 85,9% TiO_2 , 2,25% FeO , 4,29% MnO , металдың құрамы – 97,6% Fe , 1,07% C , 0,142% S , 0,04% Mn . Ал $1550^{\circ}C$ алынған шлақтың құрамы – 86,1% TiO_2 , 2,21% FeO , 4,36% MnO , металдың құрамы – 97,8% Fe , 1,82% C , 0,145% S , 0,05% Mn . Алынған шлактар негізінен аносовит, анатаз, аз мөлшерде пиррофанит, псевдобрукит, кварц минералдарынан құралған.

Түйінді сөздер: тотықсыздандырып балқыту, ильменитті шоғыр, флюсті қоспа, шихта, титан оксиді, темір оксиді, марганец оксиді, титанды шлак

Summary

The thermodynamic parameters of MnO reduction in presence of carbon was calculated. It is shown that at high $>1500^{\circ}C$ temperatures formation of manganese carbides is more likely than metal. It is established that in presence of manganese oxide reduction of iron oxides flows fuller and deeper. Titanic slags containing 86,1-84,5% TiO_2 and 2,21-2,31% FeO are obtained at addition of 3 - 4,5% of MnO , and temperature of smelting decreases from 1650 down to $1550^{\circ}C$. The optimal consumption of manganese oxide is 3% from weight of charge. At charge smelting at the temperature of $1650^{\circ}C$ the slag containing 85,9% TiO_2 and 2,25% FeO , 4,29% MnO and metal containing 97,6% Fe , 1,07% C , 0,142% S and 0,04% Mn is obtained, and at $1550^{\circ}C$ the slag containing 86,1% TiO_2 and 2,21% FeO , 4,36% MnO and metal containing 97,8% Fe , 1,82% C , 0,145% S and 0,05% Mn is obtained. Obtained slags consist of anosovite, anatase, and small amount of pirofanite, pseudobrookite, and quartz.

Keywords: reduction electrosmelting, ilmenite concentrate, fluxing additive, charge, titanium oxide, iron oxide, manganese oxide, titanium slag

Поступила 14. 02. 2013.