УДК 669-1

DOI: 10.14529/met180203

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ВОССТАНОВЛЕНИЯ МЕТАЛЛОВ ИЗ ТИТАНОМАГНЕТИТОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ СУРОЯМСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

П.А. Гамов, Н.В. Мальков, В.Е. Рощин

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

Прогнозные ресурсы Суроямского месторождения по категории P1 превышают 2,2 млрд т титаномагнетитовых руд. Это аналог Качканарского месторождения в Свердловской области. Основным элементом является железо, содержание которого составляет 16,5 %, попутно можно извлекать титан, ванадий и фосфор. Переработку концентратов планируется производить по технологии ITmk3.

В данной работе с помощью программного комплекса Terra проведен термодинамический анализ, позволяющий оценить влияние температуры на параметры процессов, протекающих в системе «металл – шлак – газ».

Проведена оценка влияния температуры на состав металла. Установлено, что при температуре 500...800 °С металлическая фаза состоит из железа, марганца, серы и углерода. При увеличении температуры (выше 800 °С) из шихты в металл восстанавливаются ванадий, фосфор, титан и кремний. Содержание ванадия достигает максимума при температуре 1100 °С, фосфора – 1250 °С, а содержание титана и кремния растет с повышением температуры. Показано влияние температуры на состав шлаковой фазы. Установлено, что в интервале температуры 500...1100 °С содержание FeO уменьшается с 65 до 0 %. Это приводит к увеличению относительной доли других оксидов (SiO₂, Al₂O₃, CaO, MgO и др.). Доля P₂O₅ достигает максимума при температуре 1000 °С, TiO₂ – 1250 °С, SiO₂ – 1350 °С. Определены коэффициенты извлечения элементов из шихты в металл. Установлено, что с повышением температуры коэффициент извлечения железа, марганца, ванадия, фосфора, титана и кремния увеличиваются, а серы – уменьшается. В интервале температуры 1350...1400 °С коэффициент извлечения железа, марганца, ванадия, фосфора, кремния 0,02...0,07 и серы 0,75...0,79.

Ключевые слова: Суроямское месторождение, титаномагнетит, ITmk3, Terra, моделирование.

В Челябинской области находится перспективное Суроямское месторождение титаномагнетитовых руд. Прогнозные ресурсы месторождения по категории Р1 превышают 2,2 млрд т титаномагнетитовых руд, а до глубины 300 метров – 6 млрд т. Основным элементом является железо, содержание которого составляет 16,5 %, попутно можно извлекать также титан, ванадий и фосфор [1–7]. Титаномагнетитовые руды с содержанием: железа -14,3 %, железа магнетитового 9,5 %, диоксида титана – 1,03 %, пентаоксида ванадия – 0,09 %, пентаоксида фосфора - 0,33 %. Мокрая магнитная сепарация исходной руды позволяет получить при конечном измельчении ее до 95...98 % класса 0,074 мм концентраты

Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». 2018. Т. 18, № 2. С. 21–28 с содержанием 65,8% железа, 1,55% TiO₂ и 0,47 % V₂O₅. Переработку таких концентратов целесообразно производить по технологии ITmk3.

Цель нашей работы – термодинамический анализ влияния температуры на параметры процессов, протекающих в системе «металл – шлак – газ», при получении чугунных гранул по технологии ITmk3 из суроямского титаномагнетитового концентрата и коркинского бурого угля.

Анализ выполнен с помощью программы расчёта термодинамических систем Terra [8– 10]. В качестве расчетной была выбрана трехфазная система, состоящая из двух конденсированных и одной газовой фаз. Конден-

сированные фазы представляют собой два нерастворимых друг в друге раствора, первый является преимущественно металлическим, второй – оксидным.

Для расчета принят следующий состав контактирующих фаз.

Раствор S1 (шлак): Al_2SiO_5 , $MnSiO_3$, Cr₂SiO₄, FeAl₂O₄, CaAl₂O₄, FeSiO₃, SiO₂, Al₂O₃, FeO, MnO, MgO, MgSiO₃, Mg₂SiO₄, MgAl₂O₄, CaO, CaSiO₃, Ca₂SiO₄.

Раствор S2 (металл): FeSi, S, P, C, Si, SiS, SiC, Al, Fe, FeS, Fe₃C, Mn, MnS, V, VC, Ti, TiC.

Газовая фаза: H_2 , H_2O , Ar, SO, SO₂, N_2 , CO, CO₂.

Исходная система состояла из 100 кг железорудного концентрата и 108,15 кг угля. Расход угля определен в результате расчета материального баланса восстановительной плавки суроямского концентрата с использованием в качестве восстановителя коркинского бурого угля. Химический состав концентрата и золы угля приведен в табл. 1.

Бурый уголь Коркинского месторождения содержит 25 % золы, 41,6 % летучих веществ, 1,2 % серы и 32,2 % нелетучего углерода. Высокое содержание серы в восстановителе может привести к получению чугуна с содержанием серы выше требуемого предела.

Фазовый состав руды: FeTiO₃, Fe₃O₄.

Исследования выполнены для интервала температуры 500...1600 °С.

Влияние температуры на состав металлической фазы приведен на рис. 1, 2.

Установлено, что при температуре 500...800 °С металлическая фаза состоит из железа, марганца, серы и углерода. При увеличении температуры (выше 800 °С) из шихты в металл восстанавливаются ванадий, фосфор, титан и кремний. Содержание ванадия достигает максимума при температуре 1100 °С, фосфора – 1250 °С, а содержание титана и кремния увеличивается с повышением температуры.

Таблица 1

Материал	Состав, %										
	FeO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al_2O_3	CaO	MgO	TiO ₂	V_2O_5	MnO	P_2O_5	SO_3
Суроямский концентрат	25,96	61,0	3,2	2,4	1,04	2,6	2,65	0,62	0,20	0,33	_
Зола угля	_	12,6	47,0	22,7	5,3	3,0	0,9	-	0,3	4,6	5,6



Рис. 1. Влияние температуры на содержание железа металлического (Fe_{мет}), карбида железа (Fe₃C), сульфида железа (FeS), силицида железа (FeSi) и углерода (графита) (C) в металле



Рис. 2. Влияние температуры на содержание серы (S), ванадия (V), фосфора (P), титана (Ti) и кремния (Si) в металле

Химический состав металла для температуры 1350...1400 °С приведен в табл. 2.

Полученная металлическая фаза – ванадиевый чугун с высоким содержанием серы и фосфора. Содержание серы в металле при температуре 1350 °С – 1,3…1,5 %, а фосфора – 0,68 %. С повышением температуры содержание серы в металле уменьшается.

Влияние температуры на состав шлаковой фазы приведен на рис. 3. Установлено, что с

Таблица 2

Температура,	Содержание, %								
°C	Fe	S	Р	С	Si	Mn	V	Ti	
1300	86	1,50	0,68	3,70	0,05	0,25	0,46	0,40	
1350	86	1,40	0,68	3,70	0,18	0,25	0,46	0,80	
1400	86	1,30	0,68	3,70	0,49	0,25	0,46	1,30	

Химический состав металла





повышением температуры состав шлака непрерывно изменяется. В интервале температуры 500...1100 °С содержание FeO уменьшается с 65 % до 0 %. Это приводит к увеличению относительной доли других оксидов (SiO₂, Al₂O₃, CaO, MgO и др). Доля P₂O₅ достигает максимума при температуре 1000 °С, TiO₂ – 1250 °C, SiO₂ – 1350 °C. Доли Al₂O₃ и MgO увеличиваются при повышении температуры в исследованном интервале.

В интервале температуры 500...1000 °C основность шлака составляет 0,17, в интервале 1000...1350 °C основность шлака уменьшается до 0,14, затем с повышением температуры до 1600 °C основность шлака увеличивается до 0,25.

Химический состав шлака для температуры 1350...1400 °С, определенный в результате термодинамического анализа, приведен в табл. 3.

При пересчете этой многокомпонентной системы на четырехкомпонентную CaO–SiO₂– MgO–Al₂O₃ состав шлака: 50 % SiO₂, 13 % MgO, 7 % CaO и 30 % Al₂O₃. Температура плавления такого шлака около 1400 °C [4]. Основность шлака при температуре 1350 °C – 0,15.

Влияние температуры на состав газовой фазы представлено на рис. 4.

Содержание СО в составе газовой фазы в интервале температуры 500...1600 °С увеличивается от 5 до 94 %. Содержание воды уменьшается с 50 % при 500 °С до 0 % при 1000 °С. Содержание углекислоты максимально при температуре около 600 °С (570 °С), при температуре 1000 °С и более углекислоты в газовой фазе нет.

Результаты расчета коэффициента извлечения элементов из шихты в металл представлены на рис. 5. Установлено, что с повышением температуры коэффициент извлечения железа, марганца, ванадия, фосфора, титана и кремния увеличиваются, а серы – уменьшается. В интервале температуры 1350–1400 °С коэффициент извлечения железа, марганца, ванадия, фосфора – 1, титана 0,4...0,6, кремния 0,02...0,07 и серы 0,75...0,79.

Таким образом, выполнен термодинамический анализ процессов в системе «металл – шлак – газ» при карботермическом восстановлении компонентов из суроямских титаномагнетитов. Определено влияние температуры на последовательность и степень вос-

Таблица 3

Температура,	Содержание, %										
°C	SiO ₂	Al_2O_3	FeO	MnO	V_2O_3	TiO ₂	MgO	CaO	CaS	P_2O_5	KO ₂
1300	44,47	24,81	0,08	< 0,01	< 0,01	8,79	11,98	6,42	1,54	< 0,01	1,95
1350	44,94	25,52	0,06	< 0,01	< 0,01	6,87	12,32	6,23	2,07	< 0,01	2,01
1400	44,85	26,65	0,05	< 0,01	< 0,01	4,72	12,86	6,16	2,6	< 0,01	2,1

Химический состав шлака







Рис. 5. Коэффициент извлечения элементов из шихты в металл

становления элементов из руды. Определен состав металла, шлака и газа. Результаты расчетов могут быть использованы для корректировки технологии ITmk3 при производстве чугунных гранул, а также для изучения кинетики подобных процессов [11–15].

Литература

1. Kapelyushin, Y. Beneficiation of Vanadium and Titanium Oxides by Using Selective Extraction of Iron in Low-Titanium Magnetite Concentrate / Y. Kapelyushin, V. Roshchin, A. Roshchin // Solid State Phenomena. – 2017. – Vol. 265. – P. 913– 918. DOI: 10.4028/www.scientific.net/SSP.265.913

2. Formation of a Network Structure in the Gaseous Reduction of Magnetite Doped with Alumina / Y.E. Kapelyushin, Y. Sasaki, J. Zhang et al. // Metallurgical and Materials Transactions B. – 2017. – Vol. 48, no. 2. – P. 889–899. DOI: 10.1007/s11663-016-0897-1

3. Studying microstructure and phase composition of a new complex calcium containing alloy / I. Bartenev, A. Issagulov, A. Baysanov et al. // Metalurgija. – 2016. – Vol. 55, no. 4. – P. 727–729.

4. Role of a silicate phase in the reduction of iron and chromium and their oxidation with carbide formation during the manufacture of carbon ferrochrome / V.E. Roshchin, A.V. Roshchin, K.T. Akhmetov, S.P. Salikhov // Russian Metallurgy (Metally). – 2016. – Vol. 2016, no. 11. – P. 1092–1099. DOI: 10.1134/S0036029516090123

5. Effect of Alumina on the Gaseous Reduction of Magnetite in CO/CO₂ Gas Mixtures / *Y.E. Kapelyushin, X. Xing, J. Zhang et al. // Metallurgical and Materials Transactions B. – 2015. – Vol. 46, no. 3. – P. 1175–1185. DOI: 10.1007/s11663-015-0316-z*

6. In-Situ Study of Gaseous Reduction of Magnetite Doped with Alumina Using High-Temperature XRD Analysis / Y.E. Kapelyushin, Y. Sasaki, J. Zhang et al. // Metallurgical and Materials Transactions B. – 2015. – Vol. 46, no. 6. – P. 2564–2572. DOI: 10.1007/s11663-015-0437-4

7. Effects of Temperature and Gas Composition on Reduction and Swelling of Magnetite Concentrates / Y.E. Kapelyushin, Y. Sasaki, J. Zhang et al. // Metallurgical and Materials Transactions B. – 2016. – Vol. 47, no. 4. – P. 2263–2278. DOI: 10.1007/s11663-016-0719-5

8. Моделирование химических и фазовых равновесий при высоких температурах: свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 920054 Российская Федерация / Б.Г. Трусов; МГТУ им. Н.Э. Баумана; РосАПО. – 1992.

9. Трусов, Б.Г. Программная система ТЕРРА для моделирования фазовых и химических равновесий при высоких температурах / Б.Г. Трусов // Ш Международный симпозиум «Горение и плазмохимия». – Алматы: Казак университеті, 2005. – С. 52–57.

10. Гамов, П.А. Термодинамический анализ распределения серы при ЭШП стали 12ХІМФ под доменным шлаком / П.А. Гамов, Н.В. Мальков // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2017. – Т. 17, № 4. – С. 32–37. DOI: 10.14529/met170403

11. Дрозин, А.Д. Алгоритм математической обработки информации, снимаемой с поверхности микрошлифов при исследовании загрязненности стали неметаллическими включениями / А.Д. Дрозин, Н.М. Япарова, Е.Ю. Куркина // Вестник ЮУрГУ. Серия «Компьютерные технологии, управление, радиоэлектроника». – 2018. – Т. 18, № 1. – С. 124–132. DOI: 10.14529/ctcr180115

12. Математическое описание кристаллизации методом виртуальных объемов / М.В. Дудоров, А.Д. Дрозин, В.Е. Рощин и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика. Механика. Физика». – 2012. – № 11 (270). – С. 78–88.

13. Model for nanocrystal growth in an

amorphous alloy / P.A. Gamov, A.D. Drozin, M.V. Dudorov, V.E. Roshchin // Russian Metallurgy. – 2012. – T. 2012, № 11. – C. 1002–1005. DOI: 10.1134/S0036029512110055

14. Модель роста нанокристаллов в аморфном сплаве / П.А. Гамов, А.Д. Дрозин, М.В. Дудоров, В.Е. Роцин // Металлы. – 2012. – № 6. – С. 101–106.

15. Япарова, Н.М. Метод решения некоторых многомерных обратных граничных задач параболического типа без начальных условий / Н.М. Япарова // Вестник ЮУрГУ. Серия «Компьютерные технологии, управление, радиоэлектроника». – 2015. – Т. 15, № 2. – С. 97–108. DOI: 10.14529/ctcr150211

Гамов Павел Александрович, канд. техн. наук, и. о. заведующего кафедрой пирометаллургических процессов, Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск; gamovpa@ susu.ru.

Мальков Николай Васильевич, канд. техн. наук, доцент, кафедра пирометаллургических процессов, Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск; steel@met.susu.ac.ru.

Рощин Василий Ефимович, д-р техн. наук, профессор, кафедра пирометаллургических процессов, Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск; roshchinve@susu.ru.

Поступила в редакцию 20 апреля 2018 г.

DOI: 10.14529/met180203

THERMODYNAMIC MODELLING OF THE METALS' REDUCTION PROCESS FROM THE SUROYAM TITANOMAGNETITE CONCENTRATE

P.A. Gamov, gamovpa@susu.ru,
N.V. Mal'kov, steel@met.susu.ac.ru,
V.E. Roshchin, roshchinve@susu.ru
South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

According to the P1 category, the forecast resources of the Suroyam ore deposit exceed 2.2 bn tones of titanomagnetite ore. This is an analog of the Kachkanarsk ore deposit in Sverdlovsk region. The major element in this ore is iron which content reaches about 16.5%. The other elements which are possible for extraction are titanium, vanadium and phosphorus. The processing of the concentrate is expected to be carried out by using the ITmk3 technology.

In this paper the thermodynamic analysis was performed using the Terra software allowing estimation of the effect of temperature on parameters of processes occurring in the system metal-slag-gas.

The effect of temperature on metal composition was analyzed. It was found that in the temperature range 500–800 °C the metal phase was comprised of iron, manganese, sulfur and carbon. With temperature increase to 800 °C and above vanadium, phosphorus, titanium and silicon were reduced to metal phase. The content of vanadium reached maximum at temperature 1100 °C, phosphorus at 1250 °C, whereas the content of titanium and silicon increased with the temperature enhancement. The effect of temperature on the composition of the slag phase was observed. It was found that in the temperature range 500–1100 °C the FeO content decreased from 65% to 0%. This led to an increase in the relative proportion of other oxides (SiO₂, Al₂O₃, CaO, MgO and etc.). The proportion of P₂O₅ reached maximum at temperature 1000 °C, TiO₂ – 1250 °C, SiO₂ – 1350 °C, respectively. The coefficients of recovery of elements from the charge material to the metal were determined. It was found that with enhancement of temperature, the recovery ratio of iron, manganese, vanadium, phosphorus, titanium and silicon increased, whereas sulfur decreased. In the temperature range 1350–400 °C the coefficient of the extraction of iron, manganese, vanadium, phosphorus was 1, titanium 0.4–0.6, silicon 0.02–0.07 and sulfur 0.75–0.79.

Keywords: Suroyam ore deposit, titanomagnetite, ITmk3, Terra, modelling.

References

1. Kapelyushin Y.E., Roshchin V.E., Roshchin A.V. Beneficiation of Vanadium and Titanium Oxides by Using Selective Extraction of Iron in Low-Titanium Magnetite Concentrate. *Solid State Phenomena*, 2017, vol. 265, pp. 913–918. DOI: 10.4028/www.scientific.net/SSP.265.913

2. Kapelyushin Y.E, Sasaki Y., Zhang J., Jeong S., Ostrovski O. Formation of a Network Structure in the Gaseous Reduction of Magnetite Doped with Alumina. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2017, vol. 48, no. 2, pp. 889–899. DOI: 10.1007/s11663-016-0897-1

3. Bartenev I., Issagulov A., Baysanov A., Roshchin V.E., Makhambetov E., Sirgetayeva G., Issagulova D. Studying Microstructure and Phase Composition of a New Complex Calcium Containing Alloy. *Metalurgija*, 2016, vol. 55, no. 4, pp. 727–729.

4. Roshchin V.E., Roshchin A.V., Akhmetov K.T., Salikhov S.P. Role of a Silicate Phase in the Reduction of Iron and Chromium and Their Oxidation with Carbide Formation During the Manufacture of Carbon Ferrochrome. *Russian Metallurgy (Metally)*, 2016, vol. 2016, no. 11, pp. 1092–1099. DOI: 10.1134/S0036029516090123

5. Kapelyushin Y.E., Xing X., Zhang J., Jeong S., Sasaki Y., Ostrovski O. Effect of Alumina on the Gaseous Reduction of Magnetite in CO/CO₂ Gas Mixtures. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2015, vol. 46, no. 3, pp. 1175–1185. DOI: 10.1007/s11663-015-0316-z

6. Kapelyushin Y.E, Sasaki Y., Zhang J., Jeong S., Ostrovski O. In-Situ Study of Gaseous Reduction of Magnetite Doped with Alumina Using High-Temperature XRD Analysis. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2015, vol. 46, no. 6, pp. 2564–2572. DOI: 10.1007/s11663-015-0437-4

7. Kapelyushin Y.E, Sasaki Y., Zhang J., Jeong S., Ostrovski O. Effects of Temperature and Gas Composition on Reduction and Swelling of Magnetite Concentrates. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2016, vol. 47, no. 4, pp. 2263–2278. DOI: 10.1007/s11663-016-0719-5

8. Trusov B.G. *Modelirovanie khimicheskikh i fazovykh ravnovesiy pri vysokikh temperaturakh* [Modeling of Chemical and Phase Equilibria at High Temperatures]. Patent RF, no. 920054, 1992.

9. Trusov B.G. [TERRA Software System for Modeling Phase and Chemical Equilibria at High Temperatures]. *III Mezhdunarodnyy Simpozium "Gorenie i Plazmokhimiya"* [III International Symposium "Combustion and Plasma Chemistry"]. Almaty, Kazakhstan, Kazak universiteti Publ., 2005, pp. 52–57. (in Russ.)

10. Gamov P.A., Mal'kov N.V. Thermodynamic Analysis of Sulfur in ESR Steel DIN 14MoV63 Using Blast Furnace Slag. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Metallurgy*, 2017, vol. 17, no. 4, pp. 32–37. (in Russ.) DOI: 10.14529/met170403

11. Drozin A.D., Yaparova N.M., Kurkina E.Yu. Algorithm of Mathematical Processing of Information Obtained from the Surface of Steel Samples at the Study of Pollution of Steel by Non-Metallic Inclusions. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Computer Technologies, Automatic Control, Radio Electronics*, 2018, vol. 18, no. 1, pp. 124–132. (in Russ.) DOI: 10.14529/ctcr180115

12. Dudorov M.V., Drozin A.D., Roshchin V.E., Gamov P.A., Menikhes L.D. [Mathematical Description of Crystalization by the Method of Virtual Volumes]. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Mathematics. Mechanics. Physics*, 2012, no. 11, pp. 78–88. (in Russ.)

13. Gamov P.A., Drozin A.D., Dudorov M.V., Roshchin V.E. Model for Nanocrystal Growth in an Amorphous Alloy. *Russian Metallurgy*, 2012, vol. 2012, no. 11, pp. 1002–1005. DOI: 10.1134/S0036029512110055

14. Gamov P.A., Drozin A.D., Dudorov M.V., Roshchin V.E. [Model for Nanocrystal Growth in an Amorphous Alloy]. *Metally*, 2012, no. 6, pp. 101–106. (in Russ.)

15. Yaparova N.M. Method for Solving Some Multidimensional Inverse Boundary Value Problems for Parabolic PDEs without Initial Conditions. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Computer Technologies, Automatic Control, Radio Electronics*, 2015, vol. 15, no. 2, pp. 97–108. (in Russ.) DOI: 10.14529/ctcr150211

Received 20 April 2018

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Гамов, П.А. Термодинамическое моделирование процесса восстановления металлов из титаномагнетитовых концентратов Суроямского месторождения / П.А. Гамов, Н.В. Мальков, В.Е. Рощин // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2018. – Т. 18, № 2. – С. 21–28. DOI: 10.14529/met180203

FOR CITATION

Gamov P.A., Mal'kov N.V., Roshchin V.E. Thermodynamic Modelling of the Metals' Reduction Process from the Suroyam Titanomagnetite Concentrate. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Metallurgy*, 2018, vol. 18, no. 2, pp. 21–28. (in Russ.) DOI: 10.14529/met180203