

ВОССТАНОВЛЕНИЕ ВЮСТИТА, ДИОКСИДА ТИТАНА И ИЛЬМЕНИТА УГЛЕРОДОМ В РЕЖИМЕ НЕПРЕРЫВНОГО НАГРЕВАНИЯ

*Ю.С. Кузнецов, А.А. Лыкасов, С.В. Штин,
М.В. Судариков, Е.Н. Каменщикова*

Изучены термограммы процессов окисления ильменита, твёрдофазного восстановления углеродом вюстита, диоксида титана, исходного и окисленного ильменита.

При существующих объёмах производства и потребления металлов и их соединений разрабатываемые месторождения рудного сырья быстро истощаются. Кроме этого технологии его переработки часто не только не соответствуют изменяющемуся составу сырья, но и не отвечают приоритетам экологии и наносят значительный ущерб окружающей среде. В связи с этим необходима корректировка технологических параметров металлургических производств. Для процессов переработки сырья это связано с необходимостью использования его разновидностей всё более сложного состава. Титаномагнетиты, как широко распространенные в природе сложные рудные вещества, характеризуются высоким содержанием магнетита и ильменита – основных железосодержащих и титансодержащих минералов. При переработке титано-магнетитов должны быть извлечены не только Fe и Ti, но и по возможности V, Cr, Mn, благородные и рассеянные элементы, а также сопутствующие элементы – Mg, Al, Si и щелочные металлы. Поэтому использованию титаномагнетитов принадлежит большое будущее.

Процессы переработки руд, содержащих железо и титан, достаточно хорошо изучены, а их технологические особенности подробно изложены в монографической литературе [1–7]. Пирометаллургические и электротермические процессы обычно используются при комплексной переработке железо-титановых концентратов, для переработки других титансодержащих концентратов используют хлорные и гидрометаллургические технологии. В частности сырьевую проблему в производстве пигментной двуокиси титана наиболее эффективно можно решить на основе производства искусственного сырья – титановых шлаков, свойства которых можно целенаправленно формировать с учётом требований последующей переработки. Важнейшей особенностью переработки титанового сырья является осуществление её в агрегатах большой мощности и производительности с получением одновременно двух товарных продуктов – высокотитанового шлака и попутно получаемого металла. Для разделения оксидов титана, железа и других примесных элементов, входящих в состав титановых концентратов, в промышленности широко используется восстановительная руднотермическая электроплавка концентратов, в результате которой большая часть оксидов железа и некоторые другие элементы восстанавливаются до металла, а оксиды титана и, частично, примесных элементов переходят в шлак. При этом TiO₂ восстанавливается до низших оксидов с образованием на их основе различных фаз. В результате многочисленных исследований по восстановлению титано-магнетитовых руд, концентратов и моделирующих их материалов установлено, что их наиболее эффективно перерабатывать по двухстадийной технологии, включающей предварительную низкотемпературную металлизацию подготовленной твёрдой шихты и последующую электроплавку полупродукта.

Ильменит – трудновосстановимое и довольно легкоплавкое соединение. Установлено, что при различных условиях монооксид железа ильменита не восстанавливается селективно, а происходит одновременное восстановление монооксида железа FeO до металла и диоксида TiO₂ до низших оксидов. Взаимодействие низших оксидов титана с FeO снижает химическую активность FeO и затрудняет процесс восстановления.

Интерес к процессам переработки титансодержащих руд не уменьшается, о чём свидетельствует значительное количество публикаций в последние годы [8–16]. В них установлено, что в

процессе выплавки титанистых шлаков необходимо максимально развивать процессы восстановления оксидов железа до расплавления шихты. Этому способствуют два обстоятельства: предварительное окисление руды [9] и добавка в шихту соединений щелочных и щелочноземельных металлов [6, 12]. Японские исследователи установили [13], что в продуктах восстановления синтетического ильменита присутствуют две фазы, отличающиеся одна от другой. Одна обогащена диоксидом титана, а другая почти полностью состоит из металлического железа. Состав обогащенной титаном фазы в окисленном ильмените находится в промежутке составов $Fe_2O_3 \cdot TiO_2$ и $Fe_2O_3 \cdot 3TiO_2$. В работе [14] предложен способ получения синтетического рутила из ильменитового концентрата обжигом при 1100–1400 °С с углеродистым восстановителем во вращающейся печи и последующей магнитной сепарацией. Приведённый в примере ильменитовый концентрат имел состав: TiO_2 61,7; FeO 4,1; Fe_2O_3 29,8 %. Полученный синтетический рутил после магнитного обогащения содержал TiO_2 93,13; Ti_2O_3 8,2; Fe 2,13 %.

Понимание окислительно-восстановительных процессов титано-магнетитовых материалов должно базироваться на диаграммах состояния систем $Fe-O$, $Ti-O$ и $Fe-Ti-O$. Рис. 1 представляет проекцию диаграммы системы $Fe-O$ на координатную плоскость «температура–давление кислорода».

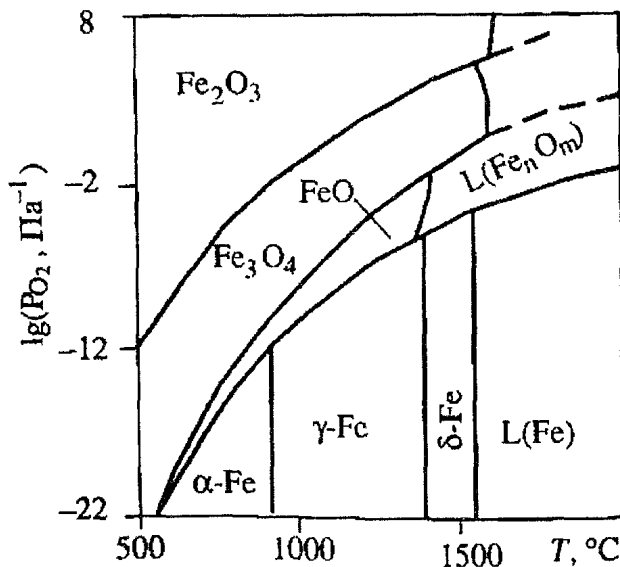


Рис. 1. Проекция диаграммы состояния системы $Fe-O$ на плоскость $P_{O_2}-T$

Титан образует с кислородом большое число оксидов: TiO , Ti_2O_3 , Ti_3O_5 , TiO_2 , гомологический ряд оксидов Ti_nO_{2n-1} (Ti_4O_7 , Ti_5O_9 , Ti_6O_{11} , Ti_7O_{13} , Ti_8O_{15} , Ti_9O_{17} , $Ti_{10}O_{19}$), именуемых фазами Магнелли. На рис. 2 приведён фрагмент проекции диаграммы состояния системы на координатную плоскость «давление кислорода–температура».

Детальное исследование системы $Fe-Ti-O$ выполнено автором работы [17]. На рис. 3 представлена диаграмма фазовых равновесий в системе $Fe-Ti-O$ при температуре 950 °С и линии, определяющие равновесные давления и составы равновесных фаз. С помощью этих диаграмм можно определить характер процессов окисления и восстановления в этой системе.

Например, состав продукта полного окисления ильменита $FeTiO_3$ определяется координатами точки *a*. Если считать, что при восстановлении ильменита сначала восстанавливается только Fe , то

состав промежуточного продукта восстановления будет определяться точкой *b*. Полное восстановление ильменита приведёт к получению металла с концентрациями компонентов 50 мол. %.

В нашей работе синтезированы вюстит $FeO_{1,067}$ и ильменит $FeO \cdot TiO_2$ ($FeTiO_3$). Сняты термодиаграммы процессов окисления ильменита, твёрдофазного восстановления углеродом вюстита, диоксида титана, исходного и окисленного ильменита. Окисление проводилось на воздухе при нагревании со скоростью 10 град/мин. Углерод добавлялся к восстанавливаемому

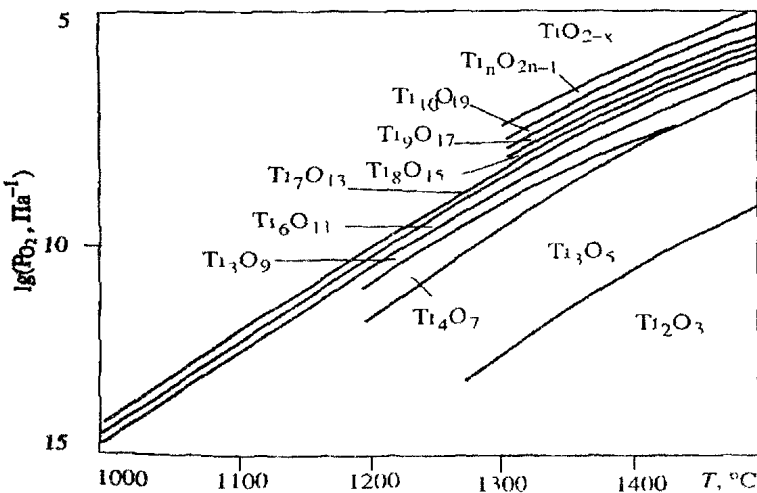


Рис. 2. Фрагмент проекции диаграммы состояния системы $Ti-O$ на координатную плоскость «давление кислорода–температура»

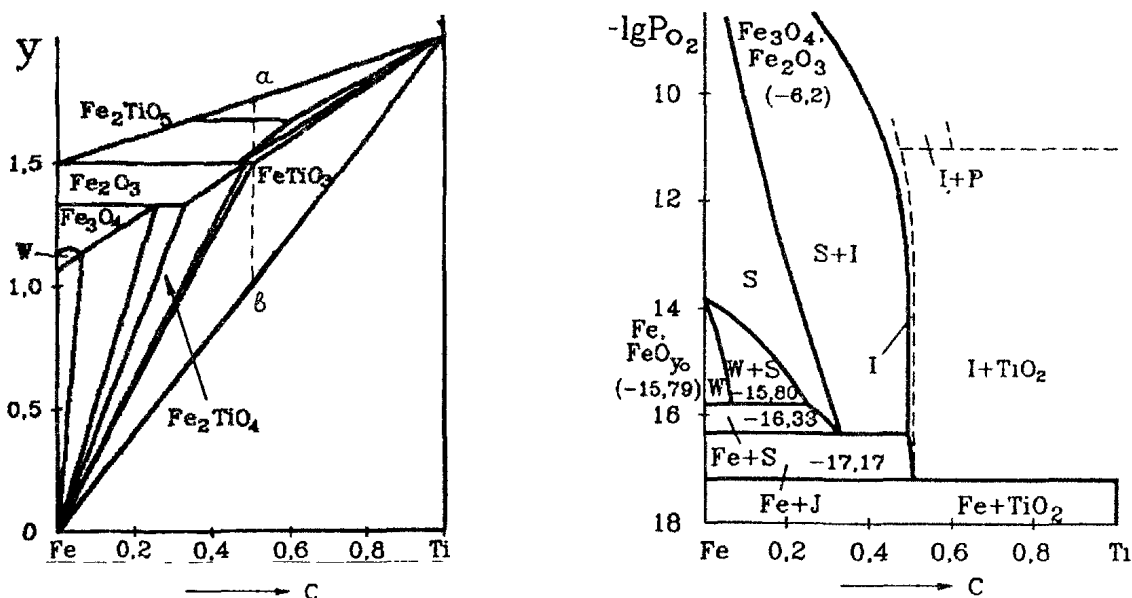


Рис. 3. Изотермические сечения диаграммы состояния системы Fe-Ti-O и равновесные давления кислорода (атм) при 1223 К: W – титанзамещённый вюстит; S – ульвошпинель; I – α-оксид; P – псевдобрукит

мым образцам с избытком по сравнению с количествами, необходимыми для полного восстановления. Избыток определялся по результатам холостого опыта. Термограммы процессов восстановления снимались либо в режиме непрерывного нагревания в атмосфере аргона со скоростью 15 град/мин, либо с изотермическими выдержками при достижении максимальной скорости восстановления.

Обсуждение результатов

Результаты дериватографических исследований окисления синтетического ильменита FeTiO₃ (FeO·TiO₂) позволяют количественно рассчитать степени окисления α_{ок} в зависимости от температуры (времени). Увеличение массы образца определяется только окислением железа Fe²⁺ до Fe³⁺, и на диаграмме фазовых равновесий (рис. 3) этому соответствует перемещение фигуративной точки по вертикали, соответствующей неизменному молярному отношению Fe/Ti = 1, до точки a. Валовый состав полностью окисленного образца ильменита можно определить формулой FeTiO_{3,5} (Fe₂O₃·2TiO₂). С учётом этого результаты расчёта степени окисления представлены на рис. 4. Как видно ильменит с заметной скоростью начинает окисляться при температурах около 400 °С, а при ~1000 °С степень окисления близка к 100 %.

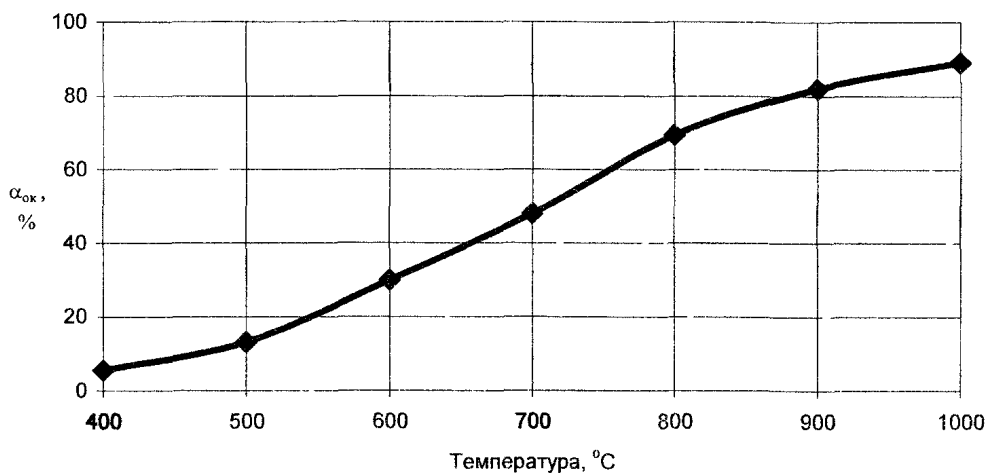
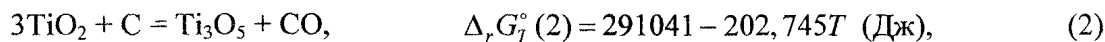
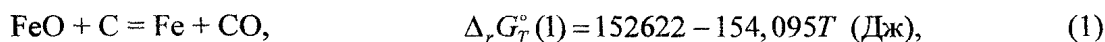


Рис. 4. Степень окисления ильменита на воздухе

Результаты дериватографических исследований восстановления вюстита $\text{FeO}_{1,067}$ и диоксида титана TiO_2 твёрдым углеродом в режиме непрерывного нагревания до $\sim 1500^\circ\text{C}$ представлены на рис. 5. Хотя результаты получены в динамическом (неравновесном) режиме их обсуждение возможно с учётом термодинамического анализа. Термодинамическая оценка твёрдофазных процессов восстановления оксидов твёрдым углеродом базируется на совместном анализе равновесий реакций



термодинамические характеристики которых определены по данным [18]. В простейшем случае системы $\text{Me}-\text{O}-\text{C}$, когда все конденсированные фазы MeO , Me и C – чистые вещества, их активности равны единице, а число степеней свободы по правилу фаз Гиббса

$$f = k + 2 - n = 3 + 2 - 4 = 1.$$

Таким образом, трёхкомпонентная четырёхфазная система имеет одну степень свободы и уравнение

$$P_{\text{CO}} = \exp(-\Delta_r G_T^\circ / RT),$$

определяющее константы равновесия реакций (1) и (2), полностью описывает состояние равновесия, а температура – единственная независимая переменная. Другими словами, четырёхфазные равновесия (1) и (2) возможны при заданной температуре при строго определённых давлениях CO , которые задаются равновесием реакции газификации (3). Реакции (1) и (2) эндотермические, поэтому для них P_{CO} экспоненциально возрастают с повышением температуры. Результаты расчётов равновесных давлений CO для реакций восстановления вюстита и диоксида титана представлены на рис. 5 вместе с результатами расчёта равновесного давления CO для реакции газификации углерода (3). Такие расчёты позволяют оценить температуру начала углетермического восстановления оксида: для вюстита она составляет $\sim 700^\circ\text{C}$, а для диоксида титана $\sim 1150^\circ\text{C}$. Эти температуры удовлетворительно согласуются с результатами дериватографических исследований.

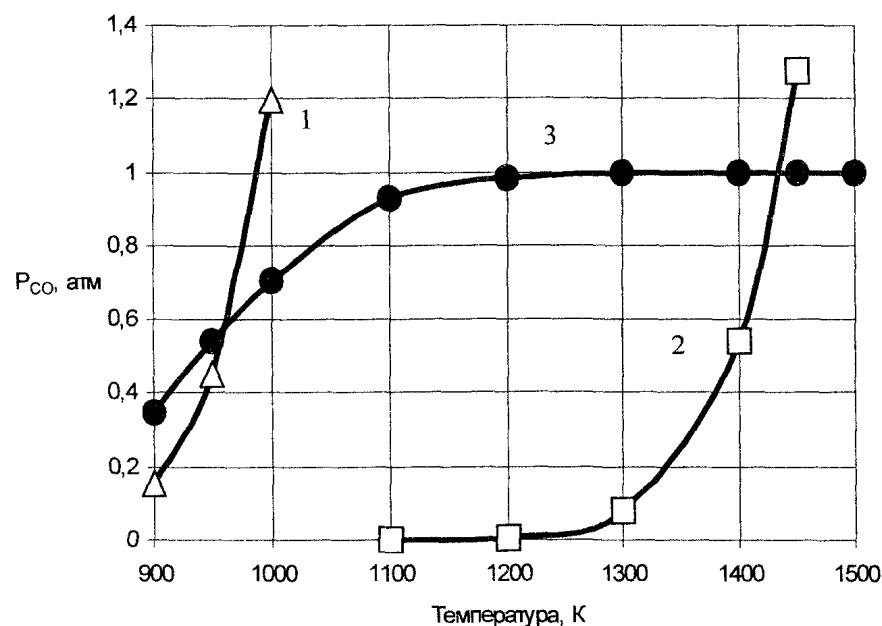


Рис. 5. Термодинамический анализ косвенного восстановления вюстита (1) и диоксида титана (2) с учетом реакции газификации (3)

более низких температурах, чем TiO_2 . Восстановление $\text{FeO}_{1,067}$ заканчивается уже при $\sim 1300^\circ\text{C}$, тогда как при этой температуре степень восстановления TiO_2 составляет лишь 7-8%. При температуре $\sim 1470^\circ\text{C}$ степень восстановления TiO_2 достигает 16,7%, что соответствует восстановлению TiO_2 до Ti_3O_5 .

Восстановление исходного ильменита начинается при температуре $\sim 1150^\circ\text{C}$. Если считать, что на начальных стадиях восстанавливается железо, то можно отметить, сравнивая эту температуру с температурой начала восстановления вюстита ($\sim 700^\circ\text{C}$), что связанный с TiO_2 оксид FeO восстанавливается труднее. Максимальная скорость восстановления наблюдается при $\sim 1400^\circ\text{C}$.

Оксидный ильменит начинает восстанавливаться при более низкой температуре, $\sim 850^\circ\text{C}$, и максимальная скорость восстановления наблюдается $\sim 1300^\circ\text{C}$. Расчёты степени восстановления исходного ильменита представлены на рис. 6. При непрерывном нагреве степень восстановления 55% через 100 минут к моменту достижения 1500°C . При этом наметилась тенденция к замедлению скорости восстановления. Интересны результаты расчёта степени восстановления при изотермических выдержках. За 90 минут выдержки при 1215°C степень восстановления увеличилась с $\sim 28\%$ до $\sim 60\%$, после быстрого увеличения температуры до 1300°C в течение последующей 100-минутной выдержки степень восстановления возросла с $\sim 60\%$ до $\sim 78\%$. В предположении полного восстановления Fe из ильменита степень восстановления должна составить $\sim 33\%$. Как видно из рис. 7, степень восстановления ильменита существенно превысила эту величину и при непрерывном нагревании, и при изотермических выдержках. Это означает, что восстанавливается и титан.

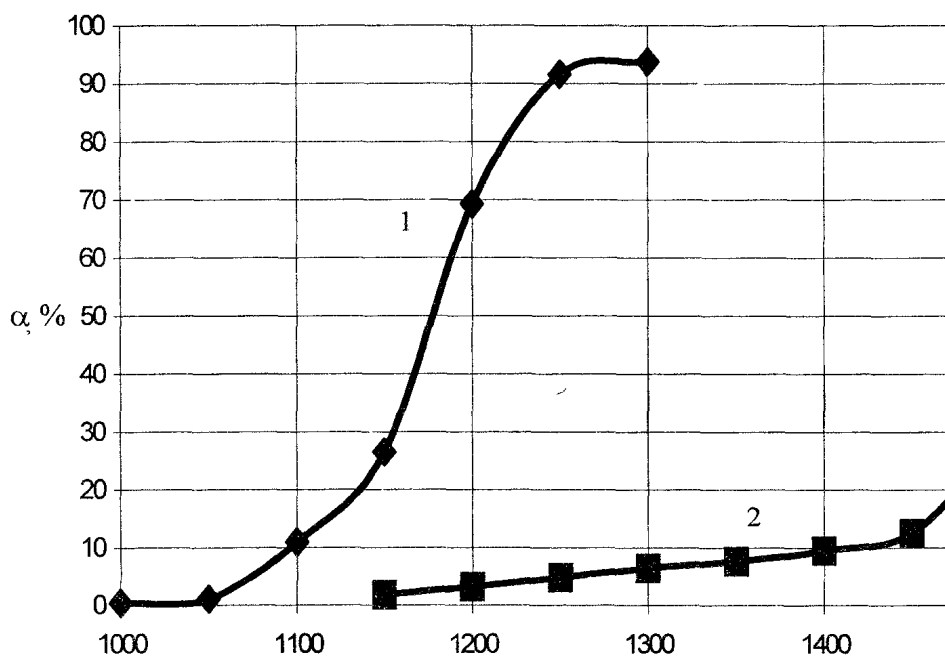


Рис. 6. Степени восстановления $\text{FeO}_{1,067}$ (1) и TiO_2 (2) твёрдым углеродом

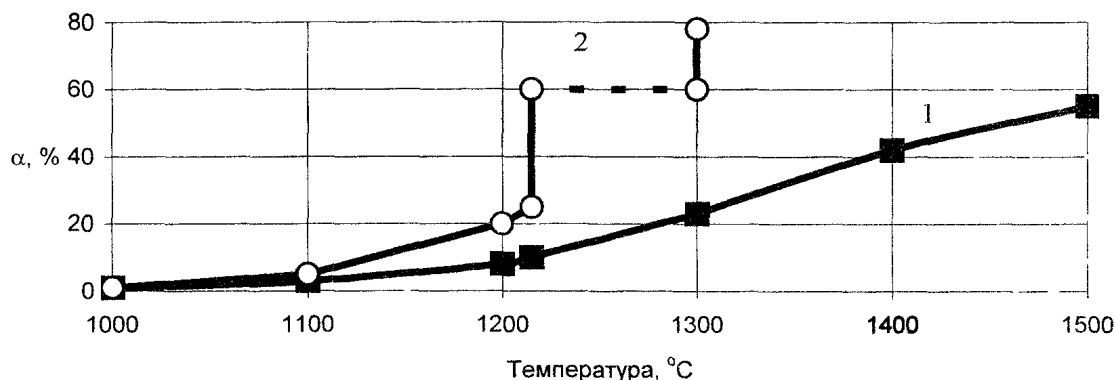


Рис. 7. Степени восстановления твёрдым углеродом ильменита при непрерывном нагреве (1) и с изотермическими выдержками (2)

Выводы

1. По результатам дериваграфических исследований окисление синтетического ильменита FeTiO_3 на воздухе начинается при температуре около 400°C . При $\sim 1000^\circ\text{C}$ степень окисления близка к 100% .

2. Твердым углеродом вюстит восстанавливается при более низких температурах, чем TiO_2 . Восстановление $FeO_{1,067}$ заканчивается при $\sim 1300^\circ C$, тогда как при этой температуре степень восстановления TiO_2 составляет лишь 7–8%. При температуре $\sim 1470^\circ C$ степень восстановления TiO_2 достигает 16,7 %, что соответствует восстановлению TiO_2 до Ti_3O_5 .

3. Восстановление синтетического ильменита начинается при температуре $\sim 1150^\circ C$, то есть связанный с TiO_2 оксид FeO восстанавливается труднее. Максимальная скорость восстановления наблюдается при $\sim 1400^\circ C$. При непрерывном нагреве степень восстановления достигла 55% через 100 минут к моменту достижения $1500^\circ C$. За 90 минут выдержки при $1215^\circ C$ степень восстановления увеличилась с $\sim 28\%$ до $\sim 60\%$. После быстрого увеличения температуры до $1300^\circ C$ в течение последующей 100-минутной выдержки степень восстановления возросла с $\sim 60\%$ до $\sim 78\%$.

Работа выполнена по гранту Министерства образования РФ.

Литература

1. Гармата В.А., Петрунько А.Н., Галицкий Н.В. и др. Титан. Свойства, сырьевая база, физико-химические основы и способы получения. – М.: Металлургия, 1983. – 559 с.
2. Бардин И.П., Халимов Ф.Б. / В кн.: Титан и его сплавы. – М.: Изд-во АН СССР, 1959. – Вып. 2. – С. 16–32.
3. Резниченко В.А., Соломахова В.П. / В кн.: Металлургия и химия титана. – М.: Изд-во АН СССР, 1961. – Вып. 5. – С. 102–114.
4. Тагиров К.Х., Резниченко В.А., Руднева А.В. и др. Исследование электроплавки титаномагнетитов. – М.: Наука, 1965. – 153 с.
5. Резниченко В.А. Электротермия титановых руд. – М.: Наука, 1969. – 207 с.
6. Резниченко В.А., Устинов В.С., Карязин И.А., Петрунько А.Н. Электрометаллургия и химия титана. – М.: Наука, 1982. – 278 с.
7. Смирнов Л.А., Дерябин Ю.А., Шаврин С.В. Металлургическая переработка ванадийсодержащих титаномагнетитов. – Челябинск: Металлургия. Челяб. отдел., 1990. – 256 с.
8. Резниченко В.А., Садыхов Г.Б., Карязин И.А. Титаномагнетиты – сырьё для новой модели производства // Металлы. – 1997. – № 6. – С. 3–7.
9. Морозов А.А., Резниченко В.А., Синадский А.Ю., Карязин И.А. Металлургические свойства титаномагнетитового концентрата Курильской гряды и шлаков от его электроплавки // Металлы. – 1998. – № 2. – С. 3–5.
10. Зеленова И.М., Резниченко В.А., Синадский А.Ю., Олюлина Т.В. Изучение образования рутила при окислении низкотитанового шлака // Металлы. – 1994. – № 5. – С. 9–13.
11. Ализаде З.И., Халилова Х.Х. Окисление ванадия в процессе восстановленного обжига титаномагнетитовых концентратов природным газом в присутствии карбоната натрия // Журнал прикладной химии. – 1995. – Т. 68. – Вып. 6. – С. 898–903.
12. Садыхов Г.Б., Наумова Л.О., Резниченко В.А., Карязин И.А. Влияние соды на фазовые превращения при восстановлении титаномагнетитового концентрата водородом // Металлы. – 1994. – № 1. – С. 9–16.
13. Sun Kand, Takahashi Reijino, Yagi Jun-ichiro. Kinetics of oxidation and reduction of synthetic ilmenite // ISIJ International. – 1993. – V.33, № 5. – С. 523–528.
14. Reduction of titaniferous ores and apparatus: Пат. 5403379 США, МКИ⁵ С 21 В 13/08/George I. W.; Mineral Sands Ltd. – №60756; Заявл. 12.5.93; НКИ 75/478.
15. Lan Yaoshong, Liu Chunpend. Кинетика каталитического восстановления титаномагнетитового концентрата углеродом. *Jinshu xuebao = Acta met. sia.* – 1996. – V. 32, № 5. – С. 502–503.
16. Ma N., Warner N. A. Smelting reduction of ilmenite by carbon in molten pig iron. *Can. Met. Quart.* – 1999. – V. 38, № 3. – С. 165–173.
17. Лыкасов А.А. Термодинамика вюститных растворов. – Дисс... докт. хим. наук. – Челябинск, 1991. – С. 193–197.
18. Казачков Е.А. Расчёты по теории металлургических процессов: Учебное пособие для вузов. – М.: Металлургия, 1988. – 288 с.