

Гримак:

Дослідження та розробка технологічних рішень щодо прямого отримання заліза та титанованадієвого шлаку із титаномагнетитових концентратів

РЕФЕРАТ

Пояснювальна записка до випускної кваліфікаційної роботи на тему «»: с., табл., рис., джерел.

Об'єкт дослідження: процес відновлення окискованого титаномagnetитового концентрату з флюсуючими добавками з отриманням гранульованого чавуну та титанованадієвого шлаку.

Предмет дослідження: вивчення впливу різних факторів (складу шихти, ступеня металізації заліза та ін.) на розподіл ванадію між металевою та шлаковою фазами в умовах відновлювального випалу.

Мета роботи: вивчення умов одностадійного відновного випалу титаномagnetитового концентрату з флюсуючими добавками із прямим отриманням гранульованого металевого заліза та концентруванням ванадію в титановому шлаку.

Методи дослідження: для вирішення поставлених у роботі завдань залучався комплекс експериментальних методів дослідження в лабораторних умовах, а саме рентгенофазовий аналіз, фотоелектричний аналізатор та оптична мікроскопія. Вимірювання технологічних параметрів якості окатишів проводили за стандартними методиками на відповідних приладах.

Результати роботи: визначення оптимальних технологічних параметрів процесу, що забезпечують пряме отримання заліза та вилученням ванадію.

Ключові слова: титаномagnetитовий концентрат, окатиші, гранульований чавун, титанованадієвий шлак, тверде паливо, рудовугільні окатиші, відновлювальний випал, процес Itmk3.

ЗМІСТ

ВСТУП

РОЗДІЛ 1. СУЧАСНИЙ СТАН ПРОБЛЕМ ВИЛУЧЕННЯ ЗАЛІЗА І ВАНАДІЮ ІЗ ТИТАНОМАГНЕТИТІВ

- 1.1. Основні виробники та світовий ринок ванадію
- 1.2. Промислові способи вилучення ванадію із титаномagnetитів
- 1.3. Нові методи переробки титаномagnetитів

РОЗДІЛ 2. ВИХІДНІ МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕННЯ

- 2.1. Вихідні матеріали
- 2.2. Відновлювальний випад титаномagnetитового концентрату
- 2.3. Дослідження впливу органічного виду сполучних добавок

РОЗДІЛ 3. ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ВІДНОВНОГО ВИПАЛЕННЯ ТИТАНОМАГНЕТИТОВОГО КОНЦЕНТРАТУ І ОТРИМАННЯМ ГРАНУЛОВАНОГО ЗАЛІЗА ТА ТИТАНОВАНАДІЄВОГО ШЛАКУ

- 3.1. Мінералого-петрографічні особливості апатит-ільменіт-титаномagnetитової руди
- 3.2. Вивчення умов відновного випалу титаномagnetитового концентрату та розподіл ванадію між фазами
- 3.3. Дослідження фазового складу титанованадієвих шлаків
 - 3.3.1 Вплив CaO на фазовий склад шлаків
 - 3.3.2 Вплив вмісту FeO на фазовий склад шлаків

РОЗДІЛ 4. РОЗРОБКА ТЕХНОЛОГІЧНИХ РІШЕНЬ ПРЯМОГО ОТРИМАННЯ МЕТАЛІЗОВАНОГО ЗАЛІЗА ТА ТИТАНОВАНАДІЄВОГО ШЛАКУ

- 4.1 Вивчення умов відновного випалу титаномagnetитового концентрату на вугільній підложці
- 4.2 Розробка принциповою технологічної схеми переробки титаномagnetитів

ВИСНОВКИ

ПЕРЕЛІК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

Ванадій є дуже важливим металом у сучасній промисловості. Він застосовується як основний легуючий компонент у конструкційних, інструментальних та інших видах сталей та сплавів, а також широко використовується в хімічній, авіакосмічній та атомній промисловостях.

Головною сировиною для виробництва ванадію є титаномagnetити, що містять 0,5-1,5% V_2O_5 , яких припадає на частку близько 90 % світових запасів ванадію. В Україні знаходяться значні родовища титаномagnetитів з високим вмістом титану (6-24% TiO_2).

Вилучення ванадію з титаномagnetитів здійснюється гідро-і пірометалургійними способами. Гідрометалургійний спосіб вважається ефективним при вмісті ванадію більше 1% V_2O_5 в титаномagnetитовому концентраті і при використанні титановмісних залізних залишків як залізорудної сировини в чорній металургії. Вилучення ванадію з титаномagnetитів пірометалургійними способами в промисловості здійснюється в основному за двома схемами: по коксодоменній і безкоксовій (електроплавка). Доменна плавка застосовується для бідних за титаном (3-4% TiO_2) титаномagnetитів. При високих вмістах титану ефективною вважається електроплавка титаномagnetитів в руднотермічних печах після попереднього відновлення концентрату в печах, що обертаються. Обидві схеми включають виплавку з титаномagnetитового концентрату ванадієвого чавуну, що містить 0,3-1,0% V і вище, продування ванадієвого чавуну в конвертерах або спеціальних ковшах, що струшуються, киснем або повітрям з отриманням ванадієвого шлаку, що містить 10-25 % V_2O_5 . Ванадієвий шлак прямує на гідрометалургійне вилучення ванадію за схемою «окислювальний випал - вилуговування». У цих технологіях наскрізне вилучення ванадію досить низьке і знаходиться на рівні 50-65% (залежно від вмісту ванадію в концентраті та застосовуваного способу), що пов'язано зі значними втратами його (від 10 до 25%) на кожному переділі виробництва. Крім цього, при використанні високотитанових титаномagnetитів для досягнення максимального ступеня переведення ванадію в чавун застосування великої кількості флюсуючих добавок призводить до істотного збільшення виходу відвального шлаку титану (до 700-800 кг/т чавуну) і, отже, до збільшення енергетичних витрат.

Тому актуальним постало питання розробки нового одностадійного відновлювального процесу випалу титаномagnetитів з прямим отриманням заліза та

комплексного титанованадієвого шлаку, придатного для подальшого селективного гідрометалургійного вилучення ванадію та титану.

СУЧАСНИЙ СТАН ПРОБЛЕМ ВИЛУЧЕННЯ ЗАЛІЗА І ВАНАДІЮ ІЗ ТИТАНОМАГНЕТИТІВ

1.1 Основні виробники та світовий ринок ванадію

Середній вміст ванадію в земній корі досить значний - 0,019%, що в 15 разів більше, ніж свинцю і в 2000 разів більше, ніж срібла. Головними мінералами ванадієвих руд є ванадиніт, що містить 19% V_2O_5 , деклуазит (22%), купродеклуазит (17-22%), карнотит (20%), роскоеліт (21-29%), патроніт (17-29%) [1, 2]. Незважаючи на те, що вміст ванадію в земній корі досить значний, і він має власні мінерали, ванадій відноситься до розсіяних елементів і в літосфері зустрічається здебільшого в комплексних поліметалевих рудах. Власні мінерали ванадію не утворюють суттєвих скупчень або вже вироблені. Близько 90 % ванадію, що виробляється, застосовується в чорній металургії для легування сталі, решта – у виробництві титанових та інших сплавів, а також у хімічній промисловості (рисунок 1.1). Нові області застосування ванадію та підвищення попиту на нього незабаром можуть призвести до зниження його частки у чорній металургії [3-5]. За оцінкою Lux Research Inc [6] до 2030 р. ванадієві акумулятори можуть зайняти 17 % ринку порівняно з 5 % в даний час. Це також призведе до значного зростання попиту на триоксид і пентаоксид ванадію.

З 2001 до 2020 р.р. світове виробництво сталі – основного споживача ванадію – постійно зросло з 852 до 1606 млн т/рік і, швидше за все, зростання продовжиться, що безсумнівно підтримуватиме попит на ванадій [7]. Також прогнозується збільшення споживання ванадію за рахунок розвитку термоядерної енергетики. Збільшення обсягів виробництва електроенергії у зв'язку з будівництвом нових атомних електростанцій, у конструкції яких застосовуються сплави, що містять ванадію, може призвести до того, що за період у 50 років знадобиться від 300 до 600 тис.т ванадію. Наслідком цього стане збільшення його попиту в середньому на 6-12 тис. т/рік [8].



Рисунок 1.1 Структура споживання ванадію

Основними виробниками ванадію є Китай, ПАР та Росія (таблиця 1.1). До 2008 року найбільшим виробником ванадію була ПАР (понад 20000 т/рік), але фінансова криза 2008 року призвела до значного зниження виробництва у цій країні. В результаті незаперечним лідером став Китай завдяки щорічному нарощуванню обсягу виробництва ванадію з 12000 т в 2001 р до 41000 т в 2013 [20-22].

Таблиця 1.1

Мирове виробництво ванадію з 2008 по 2020 роки

Країна	Виробництво ванадію, т/рік					
	2008	2010	2012	2014	2016	2018
Китай	26000	29000	32000	36000	39000	41000
РФ	14500	14500	15000	14856	14856	15000
ЮАР	20295	14353	22606	19957	19957	21000
США	520	230	1060	106	106	591
Інші держави	1560	1560	1560	580	580	580
Всього	62875	59643	72226	74499	74499	78171

Найбільшими виробниками ванадію та його похідних у світі є наступні компанії [23]: Chengde Iron & Steel Group Co Ltd та Panzhihua Iron & Steel Group у Китаї, Xstrata та Highveld Steel & Vanadium Co Ltd у ПАР, Ванадій-Тула в Росії, Stratcor, Shieldalloy Metallurgical Corp. Metallurgical Corp. в США, Nippon Denko та Mitsui Co. Ltd. в Японії, Precious Metals Australia в Австралії У Європі найбільшими виробниками є Gesellschaft für Electrometallurgie GmbH (Німеччина), Treibacher Chemischewerke A. G. (Австрія) та S.A.d'application de Chimie Industrielle (Бельгія) та Scandinavion Steel AB

(Швеція). У невеликих обсягах ванадієва продукція виробляється у Чехії, Бразилії та Індії.

Окрім цього розвиваються нові проекти з виробництва та переробки титаномagnetитових концентратів. Можна виділити такі великі проекти:

Windimurra. З початку 2012 року компанія Atlantic на родовищі Windimurra (Західна Австралія) розпочала випуск ванадієвої продукції гідрометалургійним способом із запланованим обсягом виробництва 6300 т у перерахунку на V. Основний ринок збуту – США. Оціночні запаси становлять близько 210 млн т із вмістом V_2O_5 0,47 %. [24]

Balla Balla. Компанія Rutila Resources Ltd заявляє про проект розробки великого ванадієво-титаново-магнетитового родовища Balla Balla (Західна Австралія). За оцінками запаси руди становлять 456 млн т із вмістом заліза в руді 45 %, ванадія – 0,64 % та титану – 13,7 %. В результаті збагачення планується щорічно отримувати та експортувати 6 млн. т титаномagnetитового концентрату (58% Fe, 0,8% V_2O_5 , 15% TiO_2) та 0,18 млн т ільменітового концентрату (47 % TiO_2). [25].

Bushveld Vanadium Project. На базі Бушвельдського рудного комплексу компанією Bushveld Minerals ltd розроблено Ванадієвий Проект, реалізація якого запланована на початок 2015 року [26]. Як технологія переробки обраний гідрометалургійний спосіб. Ресурси цього родовища становлять 52 млн. тонн з 45 % заліза, 9,7 % діоксиду титану та 1,48 % пентаоксиду ванадію.

Maracas. Початок реалізації Ванадієвого проекту Maracas компанії Largo Resources (Бразилія) заплановано на 2014 р [27]. Оціночні запаси становлять близько 43 млн. т руди із середнім вмістом V_2O_5 1,06%. Титаномagnetитовий концентрат, який передбачається отримувати та переробляти гідрометалургійним способом, відрізняється високим вмістом V_2O_5 – близько 3,5%. Очікуваний обсяг видобутку – 1,4 млн т руди на рік.

Магнітогорський металургійний комбінат розробив оригінальний метод прямого відновлення заліза з титаномagnetитів та інших залізовмісних джерел сировини з використанням перспективної металургійної технології третього покоління ITmk3 Заявлено про успішне одержання гранульованого чавуну (нагетсів) із вмістом заліза близько 97%, який може бути використаний як скрап в електропечах [29, 30]. Розроблено оригінальну технологію з власними параметрами, на яку вже

отримано два позитивні рішення на патент. У роботах [31-33] показана можливість вилучення ванадію з отриманих за цією технологією шлаків гідрометалургійним способом, проте ступінь вилучення ванадію становить близько 30%.

1.2 Промислові способи вилучення ванадію із титаномagnetитів

Промислова переробка титаномagnetитів з вилученням ванадію здійснюється двома способами: пірометаллургічним (виливка ванадієвого чавуну в доменних або електропечах з подальшим отриманням з нього ванадієвого шлаку для гідрометалургійного вилучення ванадію) і гідрометалургічним (безпосереднє вилучення). Останній метод пред'являє серйозні вимоги до якості руд, що переробляються: вони повинні мати високий вміст ванадію, а залишки повинні бути такими, що їх можна буде використовувати як залізорудну сировину. На пірометаллургічний метод припадає близько 80 %, але в гідрометалургічний – 20 % виробленого з титаномagnetитів ванадія [34].

Пірометалургічна переробка титаномagnetитів з отриманням сталі та вилученням ванадію здійснюється за двома схемами: коксодоменною та безкоксовою [38-40] (рисунк 1.2). В обох схемах основним продуктом є залізо, а ванадій витягується попутно з шлаку ванадієвого.

Коксодоменна схема є традиційною схемою переробки залізорудної сировини, що поєднує високу продуктивність і відносно низьку собівартість одержуваного заліза. Однак реалізація даної технології потребує величезних капітальних витрат та економічно ефективна при продуктивності не менше ніж 3 млн. т чавуну на рік. Крім того, при вмісті в сировині більше 4 % TiO_2 застосування цієї схеми важко, так як при цьому відбувається взаємодія шлаку з коксовою насадкою, що веде до інтенсивного відновлення титану. В результаті цього горни доменних печей захащаються тугоплавкими карбідами і оксикарбонітридами титану, що знижує фільтрованість коксових насадок і ускладнює злиття і рух рідких фаз, що утворюються (крапель чавуну і шлаку). Крім цього підвищується витрата коксу, знижується продуктивність доменних печей, зростає трудомісткість робіт на горні і істотно збільшуються витрати на очищення (обробку) чавуновозних ковшів через їх заростання тугоплавкими титановмісними шлаками.



Рисунок 1.2 Технологічні схеми коксодоменної та безкоксової переробки титаномагнетитових концентратів

Коксодоменная схема застосовується на підприємствах РФ (Нижньо-Тагільський металургійний комбінат) та Китаю (Паньчжихуанський, Мааньшанський та Ченденський металургійні комбінати). Основні схеми наступні:

- окускування концентрату з отриманням агломерату або котунів;
- відновне плавлення шихти в доменній печі з отриманням ванадієвого чавуну та титанистого шлаку;
- продування ванадієвого чавуну в кисневих конвертерах з отриманням передільного чавуну та ванадієвого шлаку;
- переробка переробного чавуну на сталь у кисневому конвертері.

При виплавці ванадієвого чавуну повнота відновлення ванадію з шлакової фази метал визначається вмістом FeO в шлаку. У разі плавки низькотитанової сировини вміст FeO в шлаку підтримують в межах 0,5-1,0 %. Це забезпечує перехід ванадію до чавуну на рівні 80-84 % при обмеженому відновленні титану. При використанні високотитанових титаномагнетитів для стримування відновлення титану в доменній

печі дещо знижують температуру чавуну та збільшують вміст оксидів заліза у шлаку. В результаті вилучення ванадію в чавун зменшується. Титанові шлаки зазвичай містять 8-35 % TiO_2 і 0,2-1,1 % V_2O_5 і прямують у відвал [34].

Переробку ванадієвого чавуну на сталь практично у всіх випадках здійснюють дуплекс-процесом того чи іншого різновиду [34, 41]. Спочатку ванадієвий чавун (0,4-1, % V) продувають киснем в конвертерах при низьких температурах (не вище 1400-1420 °C) для окислення ванадію та переведення його в шлак. У результаті шлакову фазу переводиться 90 % і більше ванадія [34]. Ванадієвий шлак, що містить 15-25 % V_2O_5 , 1-4 % CaO, 20-35 % $\text{Fe}_{\text{заг.}}$, відправляють на гідрометалургійну переробку (содовим або вапняно-сірчано-кислотним способом) для отримання пентаоксиду ванадію і феррованадія.

Після продування ванадієвий чавун (2,8-3,5 % C; 0,02-0,06 % V; 0,02 % Si; 0,02-0,04 % Mn) переливають в інший конвертер і при додаванні вапна та інших флюсуючих добавок переробляють на сталь.

При використанні титаномagnetитових концентратів з підвищеним вмістом титану (більше 4 % TiO_2) виплавку ванадієвого чавуну здійснюють у руднотермічних електропечах, тобто за безкоксовою схемою. При цьому для зменшення витрати електроенергії і підвищення продуктивності електропечей концентрат піддають попередньому відновленню в печах, що обертаються. Попереднє відновлення оксидів заліза в концентраті забезпечує стабільний режим роботи електропечі. Крім цього, при електроплавці в руднотермічних печах стає можливим використання замість дорогого коксу більш дешевих видів кам'яного вугілля. Ванадієвий чавун переробляють дуплекс-процесом з отриманням ванадієвого шлаку, який направляють на гідрометалургійну переробку, і чавуну, з якого отримують сталь в кисневих конвертерах.

Найбільше підприємство з переробки титаномagnetитів за безкоксовою схемою – Highveld Steel and Vanadium Limited – Highveld (ПАР). Титаномagnetитова руда з копальні Мепоч (Marochs) Бушвельдського комплексу має наступний склад, %: 55-57 $\text{Fe}_{\text{заг.}}$, 12-15 TiO_2 , 1,4-1,9 V_2O_5 , 0,15-0,3 Cr_2O_3 , 0,03-0,07 Ni, 0,02-0,03 S, <0,05 P, <0,01 CaO, 0,4-1,0 Mg, 1,0-1,8 SiO_2 , 2,5-3,5 Al_2O_3), і відрізняється високим вмістом титану та ванадію [42-44].

Руда після дроблення поділяється на дві фракції: шматкова розміром 4-25 мм і магнетитова дрібниця крупністю -4,5 мм. Кускова руда залізничним транспортом прямує на переробку за пірометалургійною технологією, а дрібна – на фірму «Vantra» (що належить корпорації «Highveld») для безпосереднього вилучення ванадію за гідрометалургійною схемою.

Шихту, що складається з кускової руди, вугілля в кількості 430 кг/т руди і флюсу (доломіту 220 кг/т руди і кварцу 40 кг/т руди), піддають відновлювального випалу в печі, що обертається при 1000-1100 °С. Опалення печей здійснюється втопленими пальниками на твердому паливі. Після відновлення гарячий матеріал з температурою 700-900 °С вивантажують у футеровані ковші з кришками, транспортують та висипають у завантажувальні бункери руднотермічних електропечей для виплавки ванадієвого чавуну. Кожна піч має два випускні отвори. Чавун і шлак випускаються окремо поперемінним відкриттям льоток. Рідкий метал виливається у залізничні ковші, а шлак – у шлаковні, які транспортуються на звалище шлаку вантажним транспортом. Рідкий шлак має температуру плавкості не вище 1350 °С, вміст кисню заліза в ньому 1 % і більше. Для отримання високої концентрації ванадію в чавуні (більше 1,2 %) при обмеженні переходу титану в чавун регулюють витрату відновників і флюсів, щоб вміст FeO в шлаку знаходився в межах 1,0-1,5 %, яке підтримується подачею вуглецю в піч, а діоксиду титану TiO_2 - не вище 34-35 %. При цьому ступінь вилучення ванадію в чавун становить близько 90 %.

Вихід шлаку становить 780 кг/т чавуну, що значно перевищує вихід шлаку при доменному виробництві (330-370 кг/т чавуну) і значно збільшує собівартість продукції. Витрата електроенергії дорівнює 1,4 МВт · год на 1 т ванадієвого чавуну, тривалість циклу плавок від 3,5 до 4,0 годин [45].

Середній склад чавуну, %: 3,4-4,0 C; 1,2-1,4 V; 0,2-0,3 Ti; 0,2-0,4 Si; 0,3 Cr; 0,25-0,30 Mn; 0,07 S; 0,08 P. Шлак має наступний склад, %: 32 TiO_2 ; 22 SiO_2 ; 17 CaO; 15 MgO; 14 Al_2O_3 ; 0,9 V_2O_5 та 0,17 S.

Деванадацію чавуну з отриманням ванадієвого шлаку здійснюють у ковшах, розміщених на віброплатформах на спеціальних стендах. При плавці чавуну додатково завантажують брукхт із розрахунку 0,2 т/т чавуну. Для підтримки температури ванни на рівні 1400 °С та вмісту вуглецю в ковші при обдуві поверхні чавуну кисневим струменем подають окалину та 3 т антрациту. Перед продуванням

чавуну киснем ківш закривається вільнолежачою водоохолоджувальною кришкою для того, щоб запобігти викиду продуктів окислення в навколишнє середовище. При продуванні ступінь вилучення ванадію з чавуну в шлак становить 91 %. Після продування чавун переливають з ковша в кисневий конвертер для одержання сталі. Шлак, що залишився в ковші, потім вивантажують через верх ковша в шлакову чашу. Склад ванадієвого шлаку, що витягується з віброковша, наступний, %: 23-27 V_2O_5 , 26 FeO , 17 SiO_2 , 10 $Fe_{\text{зал.}}$, 5 Cr_2O_3 , 4,5 TiO_2 , 4 Al_2O_3 , 3 MgO , 2 CaO , 10 - магнітна фракція (залізо). Отриманий шлак прямує на дроблення та магнітну сепарацію для видалення скрапу. Потім шлак подрібнюють до -0,16 мм (60% шлаку – -0,06 мм) і переробляють на пентаоксид ванадію за гідрометалургійною схемою.

При переробці ванадійвмісних титаномagnetитів за пірометалургійною схемою реалізують два товарних продукти (сталі та ванадієвого шлаку) – це дозволяє підприємствам підтримувати рентабельність виробництва металопродукції навіть за відносно низькому рівні ціни на ванадій у товарному ванадієвому шлаку.

Гідрометалургійний спосіб відрізняється від інших вищим вилученням ванадію з руд, але він придатний тільки для переробки високованадистих руд (більше 1 % V_2O_5) при відносно невеликих обсягах їх видобутку. Цей спосіб заснований на процесі «випал-вилуговування», згідно з яким титаномagnetитовий концентрат із лужними добавками піддають окислювальному випалу для переводу ванадію в розчинну форму, потім продукт випалу вилуговують водою. Ванадій з розчину випадає в розчин, в присутності сульфату амонію у вигляді ванадату або поливанадату амонію. Після сушіння та плавки ванадатів амонію отримують технічний пентаоксид ванадію, який використовують для виплавки високих марок ферованадію та інших сплавів ванадієвих.

В даний час гідрометалургійний спосіб застосовується на заводі фірми Vantra (Transvaal Vanadium Company) у Вападсклофі (ПАР) [34-37] для переробки високованадистих титаномagnetитів Бушвельдського рудного комплексу. Для гідрометалургійної переробки використовують дрібні фракції руди наступного складу %: 1,65 V_2O_5 ; 56,4 Fe ; 14,1 TiO_2 ; 1,2 SiO_2 ; 3,1 Al_2O_3 ; 0,4 Cr_2O_3 .

На дозувальних столах до подрібненого -0,074 мм (60 %) збагаченого рудного концентрату додають соду та сульфат натрію або їх суміш, потім шихта надходить на випал. Випал проводять в чотирьох десяти ступінчастих багатоподових і в чотирьох

печах, що обертаються, різного розміру. Усі печі працюють на пилоподібному вугіллі. Ретельний температурний контроль у печах дозволяє створити оптимальні умови для утворення ванадату натрію та уникнути спікання матеріалу. Після охолодження обпалений продукт надходить на водне вилуговування. Використання сульфату натрію при випаленні дозволяє отримувати чистіші насичені розчини ванадату натрію, ніж при використанні карбонату натрію. В останньому випадку ванадатні розчини забруднюються алюмінатами, хроматами та силкатами натрію. Отриманий при вилуговуванні ванадатний розчин при досягненні концентрації V_2O_5 50-60 г/л за допомогою насосів подають порціями по 20 т резервуар-реактор з механічною мішалкою для осадження ванадію у вигляді поливанадату амонію (APV). З цієї метою розчин підкислюють в циліндричному реакторі з мішалкою сірчаною кислотою спочатку до рН 5,5, а потім додають сульфат амонію та сірчану кислоту до рН 2. Розчин обробляють паром до концентрації V_2O_5 0,5 г/л. Потім крупнозернистий осад після фільтрації та промивання подається у пристрій спірального-конвеєрного типу із зовнішнім підігрівом для розкладання з виділенням аміаку та води. Плавання пентаоксиду ванадію проводять у печі типу Глоубер при 850 °С, потім розливають на охолоджувальне колесо, звідки пластинки за допомогою металевого ножа подають у ковшовий елеватор для подальшого транспортування. Отриманий товарний продукт має наступний склад %: 95,5 V_2O_5 , 3,5 V_2O_4 , 0,25 Na_2O , 0,15 Fe, 0,006 S, 0,002 P.

Відпрацьований розчин випаровують на сучасному вакуумному випарнику у дві стадії. Отриманий конденсат повторно використовують у процесі вилуговування, а сульфат натрію після сушіння направляють назад у випалювальну піч. Після вилучення ванадію залізо-і титановмісний шлам відправляють у відвали.

1.3 Нові методи переробки титаномagnetитів

Пірометалургійний та гідрометалургійний способи переробки титаномagnetитів мають суттєві недоліки. На кожній стадії переробки титаномagnetитового концентрату за пірометалургійною схемою втрачається значна кількість ванадію. Загальне вилучення його становить лише 45-65 % і залежить від застосовуваної технології та вмісту ванадію у вихідному концентраті. Також утруднена переробка титаномagnetитових концентратів із вмістом TiO_2 понад 4 %. Застосування методу електроплавки, навіть незважаючи на попередню металізацію

титаномагнетитового концентрату, пов'язане з високими енергетичними витратами через великий вихід титановмісного шлаку. Гідрометалургійний метод може бути ефективним у разі, якщо вміст ванадію в концентраті становить більше 1 % і при відносно невеликих обсягах виробництва, а також при реалізації залізовмісного залишку як сировина для чорної металургії. Тому в останні десятиліття минулого століття в світі, проводилися дослідження щодо розробки нових ефективних методів переробки титаномагнетитів з отриманням заліза та вилученням ванадію.

У 90-ті роки минулого століття в ІМЕТ РАН ім. А.А. Байкова було розроблено та запропоновано технологічну схему комплексної переробки титаномагнетитів з отриманням природнолегованої якісної сталі (а не чавуну), з вилученням ванадію та титану (рисунок 1.3) [62-64]. У дослідженнях було використано титаномагнетитові концентрати різних родовищ, згідно з розробленою схемою котуни титаномагнетитових концентратів піддають попередньому відновленню, потім ведуть розділову плавку з отриманням сталевих напівпродукту, що містить 0,05-0,35 % V, і титанованадієвого шлаку (40-60 % TiO_2 , 2,5-7 % V_2O_5). Перший переробляється на якісну сталь, а з другого гідрометалургійним способом одержують пентаоксид ванадію та синтетичний рутил – цінну сировину для виробництва титану та пігментного TiO_2 .

Аналогічні схеми пропонуються і в Канадських роботах. У роботі [65] титаномагнетитовий концентрат, що містить 57,5 % Fe, 0,66% V (1,18 % у перерахунку на V_2O_5) та 16,6 % TiO_2 , піддають відновлювальній плавці в руднотермічних електропечах у присутності твердого вуглецю. При цьому отримують металевий продукт, що містить до 99 % Fe, і шлак складу, %: 9-35 FeO, 31-46 TiO_2 і 2,14-2,9 V_2O_5 , 6,6-9,6 SiO_2 , 16,6-22,5 MgO і 6,3-11,0 Al_2O_3 . Близько 98 % титану та ванадія залишається у шлаковій фазі. Шлак переробляють гідрометалургійними способами із вилученням ванадію та титану. Для вилучення ванадію шлак після змішування з добавками соди (20 % від маси шлаку) випалюють при температурі 950 °C протягом 2 години, потім продукти випалу вилуговують водою при 80 °C протягом 3 год. При цьому максимальне вилучення ванадію з шлаку в розчин досягає 89,1 %. Ванадій з розчину випадає в осад відомим способом і отримують пентаоксид ванадію. Після вилучення ванадію твердий залишок, що містить титан, обробляють 20 % HCl при температурі 105 °C. Після фільтрації,

промивання та сушіння одержують продукт, що містить від 76 до 82,9 % TiO_2 . Наскрізне вилучення титану з концентрату в кінцевий продукт становить близько 90 %. Цей продукт передбачає використовувати для отримання пігментного TiO_2 хлорним способом.

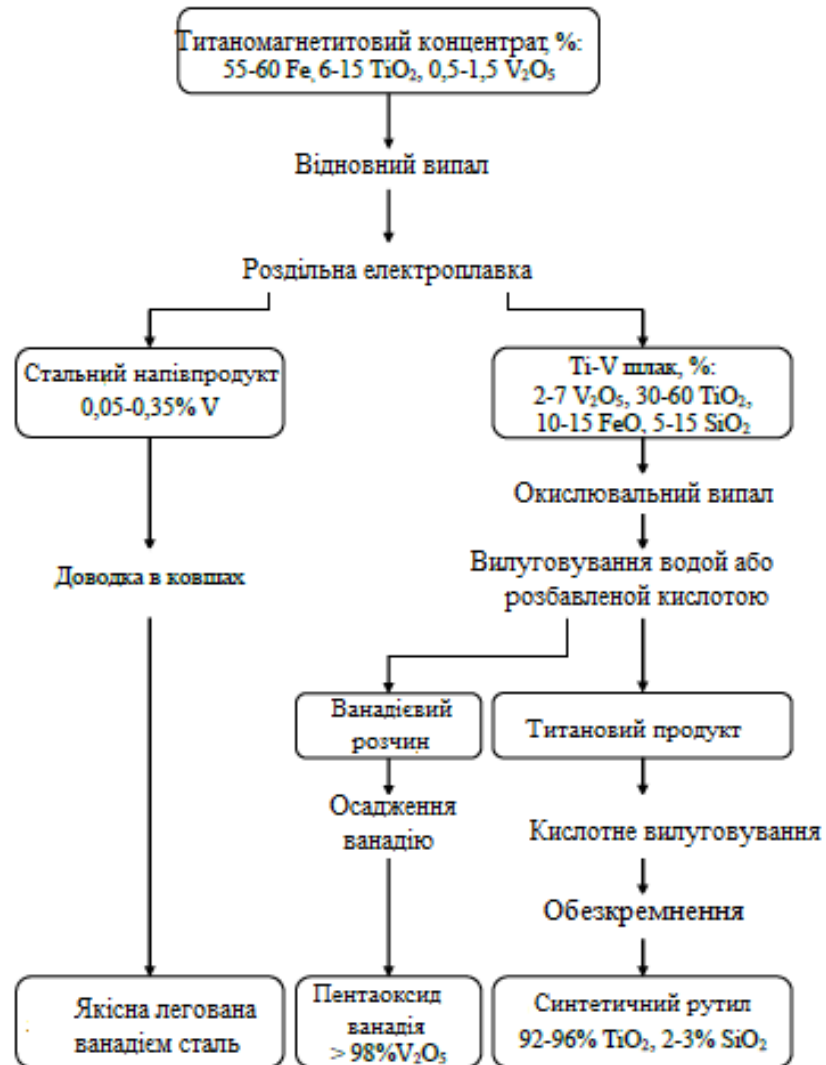


Рисунок 1.3 Розроблена в ІМЕТ РАН ім. Байкова принципова технологічна схема комплексної переробки титаномagnetитових концентратів з отриманням якісної сталі, пентаоксиду ванадію та синтетичного рутила

Відповідно до роботи [66] титаномagnetитовий концентрат, що містить 64 % Fe, 7,6 % TiO_2 і 1,6 % V_2O_5 , огрудковують з додаванням 26 % вуглецю (від маси концентрату) і піддають відновлювальній плавці в електропечі. В результаті отримують чавун та шлак. При цьому основна кількість ванадію і титан

концентруються в ванадійвмісному титановому шлаку. Вміст ванадію у чавуні становить близько 0,07 %. Надалі титанистий шлак крупністю -0,2 мм, що містить близько 8 % V_2O_5 , переробляють содовим способом, що включає окислювальний випал при 950 °C протягом години, водне вилуговування при 80 °C і осадження у вигляді поливанадату амонію з наступним прожарюванням. При цьому залишок від вилуговування містить 40-45 % TiO_2 .

Застосування для поділу металеві та шлакової фаз дорогої електроплавки, а також отримання при плавці металевого продукту нестандартного складу створюють певні труднощі для реалізації цього напрямку. В останні роки набувають розвитку методи переробки залізорудної сировини, спрямовані на пряме одержання заліза [67]. Особлива увага приділяється металізації залізорудної сировини в печі з обертовим подом. Найсучаснішою технологією прямого відновлення заліза вуглецем в даний час є технологія ITmk3 - Ironmaking Technology Mark Three, розроблена компаніями MIDREX і Kobe Steel (Японія) (рисунок 1.4) [68].

Технологія ITmk3 позбавлена основних недоліків, властивих традиційним методам переробки залізорудної сировини. Вона дозволяє використовувати низькоякісну руду та виробляти високоякісний чавун без застосування коксу та агломератів, дозволяє значно знизити капітальні витрати та витрати на експлуатацію, а також забезпечити суттєве заощадження енергії порівняно з триступеневим сталеливарним процесом.

Сутність технології полягає в тому, що котуни залізорудної сировини з вуглецевмісним відновником піддаються випалу при температурі 1300-1500 °C, при якій поряд з металізацією сировини відбувається плавлення шлаку і металу та їх поділ у результаті виділення з розплаву великих металевих гранул. Відновлення заліза в котунах протікає досить швидко і весь процес металізації з утворенням гранульованого заліза завершується протягом 10-15 хв.

Після проходження гарячої зони розплавлені продукти відновлення дещо охолоджуються та за допомогою спеціального пристрою вивантажуються з печі. Для відділення шлаку і отримання чистих залізних гранул продукт, що вивантажується, охолоджують, дроблять і піддають магнітній сепарації. Отримані металеві гранули є товарним продуктом, який легко зберігати та транспортувати. Його можна переробляти в електропечах або кисневих конвертерах для виробництва якісної сталі.

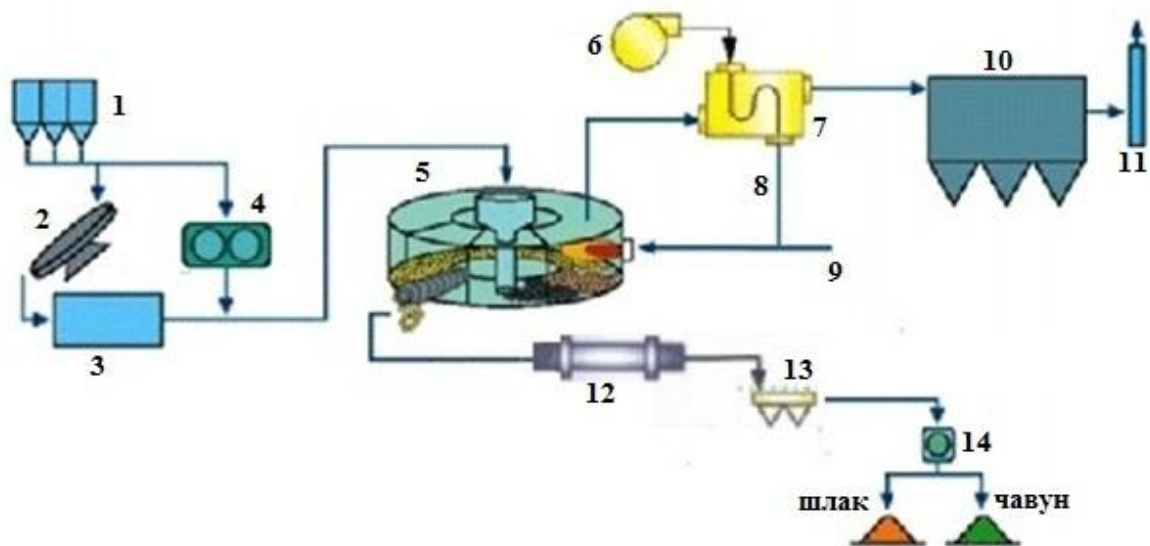


Рис. 1.4. Принципова технологічна схема ІТmk3

1 – бункера з шихтовими компонентами; 2 – огрудкувач; 3 – сушилка; 4 – прес для брикетів; 5 – кільцева обертова піч; 6 – компресор; 7 – регенератор; 8 – повітря для пальників; 9 – паливо для пальника; 10 – газоочистка; 11 – димова труба; 12 – барабан-охолоджувач; 13 – грохот; 14 – магнітний сепаратор.

В останні роки в різних країнах проводяться дослідження щодо застосування технології «ІТmk3» для переробки титаномagnetитів. Найбільший інтерес представляє застосування цієї технології з концентруванням ванадію та титану у шлаковій фазі, що дозволить виключити втрати ванадію з відвальним титанистим шлаком та отримати сировину для вилучення ванадію та титану. У Китаї були проведені дослідження щодо відновлення титаномagnetитової руди Panzhihua за аналогічною технологією [69, 70]. Було показано, що в результаті брикетування, одностадійного відновлення та подальшої магнітної сепарації ступінь відновлення заліза в магнітну фракцію склала близько 92 %, а ступінь вилучення титану та ванадію в немагнітну фракцію (шлак) досягла 85 і 62 % відповідно. Очевидно, що такі результати щодо розподілу ванадію та титану між металом і шлаком є недостатньо високими, якщо йдеться про концентрування ванадію та титану в шлаковій фазі з подальшим їх вилученням. Питання вилучення ванадію з отриманих шлаків не розглядалося.

На підставі вищевикладеного в даний час найбільш перспективним напрямком для комплексного використання титаномagnetитів є застосування процесів прямого отримання заліза, зокрема з використанням печі з подом, що обертається за аналогією

з технологією «ІТmk3» з метою отримання металу і ванадійсодержащего (титанованадієвого) шлаку в одну стадію. Ефективність цього напрямку значною мірою залежить від успішного вирішення питання селективного гідрометалургійного вилучення ванадію з титанованадієвого шлаку. Після вилучення ванадію залишок, що містить титан, можна переробляти за розробленою в ІМЕТ РАН автоклавною технологією з отриманням високотитанових продуктів або синтетичного рутила - якісної сировини для виробництва титану і пігментного TiO_2 хлорним способом [63].

Дослідження з розробки нових процесів отримання металевого заліза і ванадійвмісного титанового шлаку з титаномagnetитів в одну стадію і подальшого гідрометалургійного вилучення ванадію з титанових шлаків за схемою «окислювальний випал-вилуговування» представляють не тільки практичний, але і безумовний науковий інтерес.

Для досягнення поставленої мети вирішувалися наступні завдання:

- вивчення умов одностадійного відновного випалу титаномagnetитового концентрату з флюсуючими добавками і прямим отриманням гранульованого заліза та концентруванням ванадію в титановому шлаку;
- вивчення впливу різних технологічних факторів на розподіл ванадію між металевою та шлаковою фазами в умовах відновного випалу;
- дослідження фазового складу титанованадієвих шлаків та міжфазового розподілу ванадію, титану та інших елементів у шлаку; вплив вмісту CaO та FeO на формування фазового складу шлаків;
- визначення оптимальних параметрів відновного випалу титаномagnetитового концентрату та розробка технологічної схеми комплексної переробки титаномagnetитових концентратів з прямим одержанням заліза та вилученням ванадію у вигляді товарного продукту.

Вирішення поставлених нами завдань у зазначеному напрямку дозволить суттєво підвищити ефективність комплексної переробки титаномagnetитових концентратів порівняно із традиційними способами.

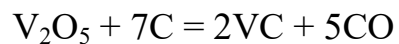
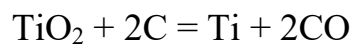
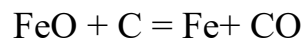
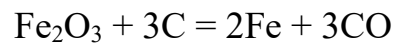
РОЗДІЛ 2

ВИХІДНІ МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1. Вихідні матеріали

Для досліджень була використана усереднена проба титаномagnetитового концентрату, одержана після процесу збагачення комплексних корінних ванадій-фосфор-титанових руд Володарсько–Волинського масиву. Дана проба титаномagnetитового концентрату містить, (%): 63,1 Fe_{заг.}; 7,14 TiO₂; 0,75 V₂O₅; 3,81 Al₂O₃; 0,58 Cr₂O₃; 0,5 MgO; 0,29 SiO₂; 0,22 MnO; 0,4 P₂O₅; 0,01 S та відноситься до високотитанистих (>4% TiO₂).

В якості твердого відновника для відновного випалу титаномagnetитового концентрату було використано кам'яне вугілля, що має незначний вміст сірки 0,2% $S_{\text{заг.}}$, 17,7% летких і незначну зольність 10,2%. Відзначимо, що розміри гранулометричного складу відновника повинні бути наближені до частинок концентрату, бо це впливає на реакційну здатність. Зменшенням розмірів частинок твердого палива збільшує кількість контактів між частинками відновника та концентрату, що забезпечує краще проходження реакцій відновлення. Для розрахунку оптимальної кількості відновника було визначено термодинамічну систему, що мала наступний вигляд $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{TiO}_2 - \text{V}_2\text{O}_5 - \text{C}$, відповідно основні реакції мають такий вигляд:



Саме оптимальна кількість вуглецю є важливим параметром в технології відновлення титаномagnetитів бо надлишок вуглецю призведе до утворення титанових шлаків із різним вмістом концентрації нижчих оксидів титану і утворення тугоплавкого карбіду титану (TiC) та підвищення в'язкості шлаку.

Також в якості флюсуючої добавки при відновлювальному випалу концентрату застосовувався CaCO_3 , витрата якого змінювалися в межах 0,9-11,7% від маси концентрату, дозволяє покращити відділення металу від порожньої пустої породи, а також знижує температуру плавлення та збільшує його текучість.

2.2 Відновлювальний випал титаномagnetитового концентрату

Методика відновлювального випалення з отриманням титанованадієвого шлаку і гранульованого чавуну зображена на рисунку 2.1. Відшихтовані в заданих пропорціях концентрат, флюсуючі добавки, зв'язка та вугілля, ретельно змішували в змішувачі типу “Турбула” приблизно 10 хв.

По завершенню змішування усереднена шихта подавалася на тарілчастий гранулятор діаметром 1 м і висотою борта 0,2 м з регулюючим кутом нахилу 30-45° та числом обертів 28-32 об/хв. Вміст вологи в готових окатишах коливався від 8 до 10

%. Потім окатиші розсівалися на відповідні класи крупності, для лабораторних досліджень використовувалися окатиші діаметром 10-15 мм.

Крім окатишів було також здійснено брикетування підготовленої шихти, пресували брикети діаметром 15 мм під тиском 100-120 кПа/ см², а вага навіски складала 10,0 г.



Рисунок 2.1 Методика відновлювального випалення з отриманням гранульованого чавуну і титанованадієвого шлаку

На наступному етапі досліджень отриману партію окатишів та брикетів (рисунок 2.2) піддавали сушці в муфельній печі при температурі 105 °С. Результати сушки показали, що вологість огрудкованих матеріалів не змінюється вже після витримки 30 хвилин і складає близько 10 %.



Рисунок 2.2 Окатиші та брикети

Далі огрудкований продукт (окатиш або брикет) поміщали в алундовий тигель і накривали подвійною графітовою кришкою для запобігання доступу повітря до зразків. У деяких спеціальних дослідах на дні тигля робили вугільну підкладку із кам'яного вугілля крупністю 1-2 мм. Тигель поміщали у вертикальну трубчасту піч Таммана. Випал проводили при температурі 1380-1540 °С, нагрів від 1000 °С до необхідної температури здійснювався зі швидкістю ~50 °С /хв. Відразу після досягнення заданої температури піч швидко охолоджували до температури 600-700 °С, тигель зі зразком виймали і охолоджували без доступу повітря до 50-60 °С. Після повного охолодження визначали загальну масу отриманого продукту, масу металу та шлакової фази. Частина отриманого продукту направлялась на мінералогічне дослідження для встановлення процесу структурно-фазових перетворень, що відбуваються в середині окатишів та брикетів при впливі температурно-часових параметрів.

Фазовий склад титанованадієвих шлаків вивчали із застосуванням методів рентгенофазового аналізу (РФА) та оптичної мікроскопії. Вміст V_2O_5 і $Fe_{заг}$ визначали шляхом хімічного аналізу. Докладніше ці та інші використані методи аналізу представлені нижче.

Рентгенофазовий аналіз. Рентгенівська зйомка зразків проводили на дифрактометрі. Дифрактометр поєднаний із персональним комп'ютером. Результат зйомки зразка є дифрактограмою і таблицею, що містить номер піку, кут Θ , інтенсивність піку (в умовних одиницях) і міжплощинна відстань. Розшифрування отриманих даних здійснювалося за допомогою бази даних PDF (Powder Diffraction File).

Оптична мікроскопія Фотографічну зйомку шліфів шлаків, приготовлених у полістиролі, проводили за допомогою оптичного мікроскопа Carl Zeiss Axio Scope A1 та комп'ютерної програми Axio Vision.

Хімічний аналіз Вміст ванадію в розчині визначали методом титрування сіллю Мору, а вміст $Fe_{заг}$ в шлаку титруванням трилоном-Б з використанням сульфосаліцилової кислоти як індикатор [77]. За результатами аналізу $Fe_{заг}$ розраховували вміст FeO, приймаючи, що після магнітної сепарації в шлаку металеве залізо не було.

Вміст елементів металевих гранулах визначали методом фотоелектричного спектрального аналізу на атомно-емісійному спектрометрі тліючого розряду SA-2000 (LECO) та атомно-емісійному спектрометрі.

ГЛАВА 3

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ВІДНОВНОГО ВИПАЛЕННЯ ТИТАНОМАГНЕТИТОВОГО КОНЦЕНТРАТУ І ОТРИМАННЯМ ГРАНУЛОВАНОГО ЗАЛІЗА ТА ТИТАНОВАНАДІЄВОГО ШЛАКУ

При високотемпературному відновлювальному випалу титаномagnetитового концентрату одночасно з відновленням заліза до металевого стану відбувається поділ

металевої та шлакової фаз на самостійні продукти, що на пряму залежить від кількості твердого відновника (вугілля).

У зв'язку з цим були детально вивчені процеси, що протікають при відновлювальному випаленні концентрату з флюсовими добавками CaCO_3 та їх вплив на фазовий склад титанованадієвих шлаків, розподіл ванадію між металевою та шлаковою фазами, а також між фазами в шлаку [79-85].

3.1. Мінералого-петрографічні особливості апатит-ільменіт-титаномagnetитової руди

Вивчення апатит-ільменіт-титаномagnetитової руди Володарсько-Волінського масиву під мікроскопом у відбитому світлі, що проходить, показало, що в ній поширені структури, характерні для вивержених порід – габро і перидотиту.

Оскільки утворення мінералів у вивержених породах відбувається шляхом кристалізації їх з розплаву (температура понад $2000\text{ }^{\circ}\text{C}$) у міру його охолодження, то формування структур мінералів йде від панідіоморфних до алотріаморфних і навіть сидеронітових.

Панідіоморфна структура називається, коли зерна мінералів, що утворюються раніше за часом (олівіни, піроксени), мають вигляд добре оформлених (ідіоморфних) кристалів; алотріаморфної – у тому випадку, коли вона обумовлена неправильною формою зерен тих мінералів, які кристалізуються пізніше, у обмежених умовах. Найостанніші за часом утворення мінерали (ільменіт та титаномagnetит) розташовуються в обмеженому просторі. Тому їх виділення часто мають характер цементу, утворюючи сидеронітові структури та інші складні форми.

Характерною особливістю магматичного процесу є те, що мінерали утворюються в умовах постійної зміни хімічного складу залишкового розплаву та концентрації у ньому окремих компонентів. Може відбуватися диференціація (розшарування) розплаву та надходити його нові порції, що створює ще складніші умови кристалізації, що супроводжуються оплавленням зерен раніше утворених мінералів і навіть повним їх плавленням та засвоєнням розплавом.

Крім того, зниження температури в магматичному осередку може призвести до відокремлення мінеральних фаз вже на стадії твердого стану речовини, і тоді утворюються структури розпаду твердого розчину, таких як ільменіту, а також Mg -

Al- та Ti-шпінелів у магнетиті; магнетиту в піроксені та інші. Особливістю всіх структур розпаду твердого розчину є дуже малий розмір включень одного мінералу в іншому – на рівні мікронів, що надалі, при промисловій переробці руд, може призвести до різних технологічних складнощів.

Як відомо, основними рудними мінералами корінної руди є ільменіт, титаномagnetит та апатит, породоутворюючими – плагіоклази, олівін та піроксени. Вміст сірки пов'язаний із присутністю сульфідів.

Титаномagnetит є переважним рудним мінералом проби: його масова частка 13,5 %. При вивченні аншліфів руди під мікроскопом відразу ж відзначається незвичайність титаномagnetиту, що полягає у великій схожості з ільменітом за оптичними характеристиками. Якщо ці мінерали зустрічаються у вигляді ізольованих зерен, то розрізнити їх дуже важко. Легше розрізняються вони у спільних вкрапленнях – по помітному червоному відтінку у кольорі титаномagnetита (рис 3.1 – а,б), крім того, ільменіт здається світлішим, хоча зазвичай буває навпаки, що пояснюється швидше за все домішкою Fe_2O_3 у його складі. При уважному вивченні деяких зерен титаномagnetита встановлюються пластинчасті включення ільменіта (рис. 3.1 – в).

Часткове окислення і вилугування магнетитової складової титаномagnetиту під впливом формування кори вивітрювання на габро-перидотитах як би виявляє справжню картину будови та складу титаномagnetитових зерен. Вивчення саме таких аншліфів дало можливість скласти характеристику титаномagnetиту та продемонструвати її наведеними мікрофотознімками (рис. 3.1– в, г), аналогічний ефект міг бути отриманий за допомогою травлення аншліфів.

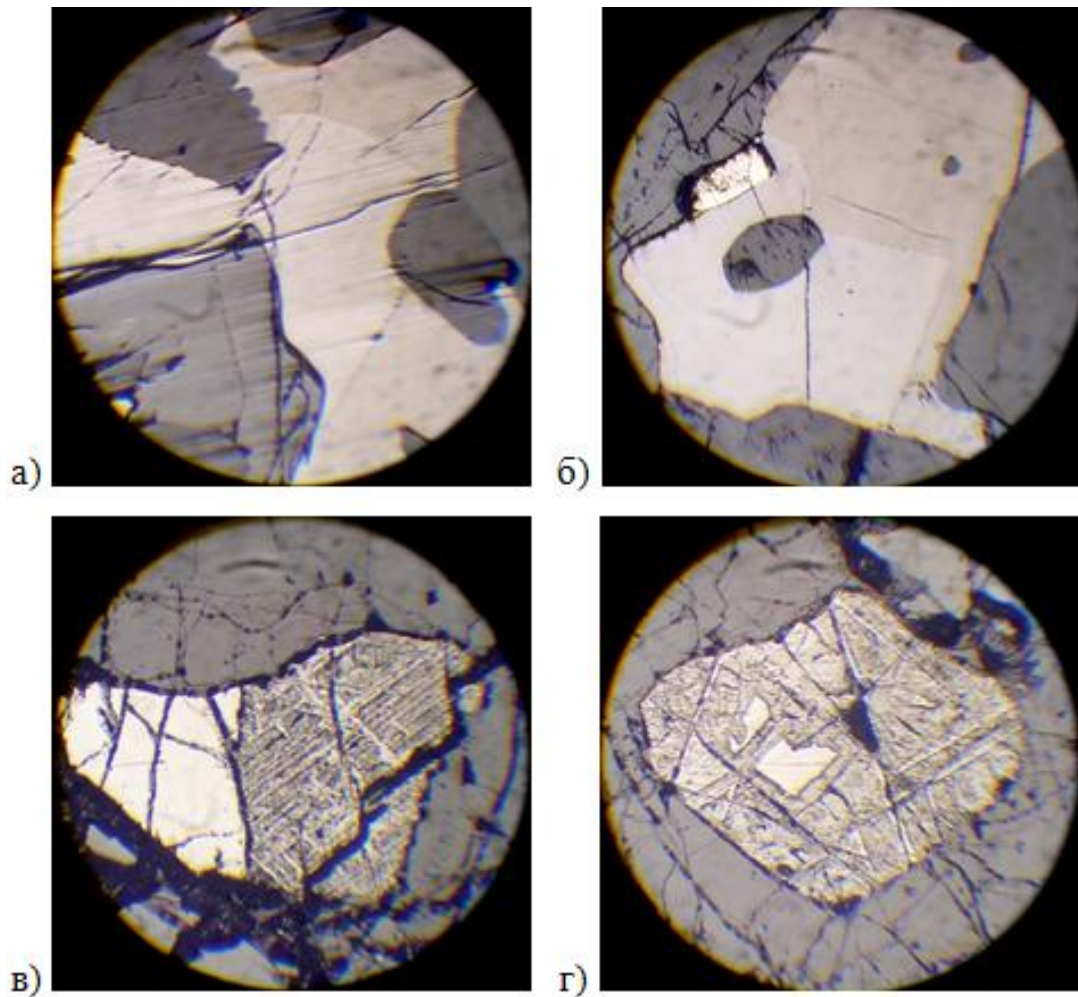


Рисунок 3.1 Особливості структури ільменітові та титаномagnetитових зерен

Світло – кремове – ільменіт; кремове з червоним відтінком (а і б) – титаномagnetит; жовте (б) – сульфід заліза; різні відтінки сірого – апатит (б) та силікати; чорне – пори

а) морфологія зерен титаномagnetиту та ільменіту;

б) ясно виражений ідіоморфізм ільменіту, апатиту і сульфіду по відношенню до пізнішого титаномagnetиту;

б) рудне зерно: ліворуч – ільменіт, праворуч – гратчаста структура титаномagnetиту;

в) октаедричний кристал “титаномagnetиту” зі структурою розпаду твердого розчину та реліктовими включеннями ільменіту;

Мікроскопією встановлено, що зерна титаномagnetиту відокремлені у просторі, мають майже такий самий розмір (від 0,03 до 0,6 мм) як і ільменіт, і часто перебувають з ним у зрощенні (рис. 3.1-в).

Встановлено також, що тільки рідкісні зерна титаномagnetиту мають гомогенну (однорідну) будову і то, мабуть, лише оптичними методами дослідження. Найчастіше вони являють собою агрегат з двох і більше мінеральних фаз, що зростаються між собою на дуже тонкому, субмікронному рівні, будучи елементами структур розпаду твердого розчину, так що термін титаномagnetит являє собою досить умовне поняття. До титаномagnetиту ми віднесли відокремлені зерна (а по суті агрегати з двох – чотирьох мінеральних фаз), хімічний склад яких визначається вмістом FeO , TiO_2 , Fe_2O_3 і, що найголовніше мають високі магнітні властивості.

Мінеральні фази складові зерна титаномagnetиту, присутні в різному і нерідко змінюваному співвідношенні. Обов'язковими є magnetит і ільменіт, а в даному випадку і ульвошпінель. Magnetит утворює як би основу, матрицю зерна в яку занурені пластинчасті виділення ільменіту (ульвошпінелі) розміром від кількох часток до 2-3 і навіть 8-10 мкм і значно меншій кількості, лінзовидні включення Mg і Al -шпінелей. При цьому структури, що спостерігаються, не завжди однакові за насиченістю і розмірами пластинок – від ледь помітних, аж до однорідних ділянок титаномagnetиту, до відносно великих.

Для титаномagnetиту характерна орієнтування пластинок, згідно з октаедричною окремістю в magnetиті, нерідко з утворенням гратчастих структур (рис 3.1– в, г).

Ще однією особливістю даного титаномagnetиту є включення в ньому ільменіту своєрідної, напівоплавленої форми, іноді поодинокі, але частіше сконцентровані в групи (рис 3.1– г). Розмір включень порівняно великий до 0,05 і навіть 0,1 мм. На нашу думку, ці унікальні включення є останцями кристалів ільменіту, незасвоєними пізнішими порціями магми, що збагачується при цьому титаном. Саме такий перебіг процесу утворення титаномagnetиту, на наш погляд, зумовило порівняно високий вміст у ньому TiO_2 .

Титаномagnetитовий концентрат на 93,5 % складається з титаномagnetиту і характеризується досить високим вмістом апатиту (1,3) та сульфідів (3,8 %), представлених піритом та пірротином у співвідношенні 1:6,9, з яким пов'язано

1,592 % сірки. Апатит зазвичай спостерігається у вигляді включень у титаномagnetит, сульфідів – як у вигляді включень, так і у вигляді вільних зерен.

Крім перерахованих мінералів, у концентраті зустрічаються плагіоклази (0,4%) та магнезійно-залізисті силікати – олівін та піроксени (1,0%). Плагіоклази спостерігаються переважно у вигляді дрібних вільних зерен, захоплених у магнітні флокули, олівін та піроксени, в основному, входять до складу зростків різного виду.

Титаномagnetит у концентраті характеризується високим ступенем розкриття: його вільні зерна становлять 97,3; багаті зростки - близько 1,0, зростки з 50% рудною фазою - 0,5; бідні паростки - 1,0, а вільні нерудні зерна становлять 0,2%. Розмір зростків коливається від 15 до 160 мкм. Найбільш поширені – 60-120 мкм.

За даними спектрального аналізу, концентрат характеризується підвищеним вмістом марганцю, кобальту, ванадію, кадмію, миш'яку, барію, вольфраму та ітрію.

3.2. Вивчення умов відновного випалу титаномagnetитового концентрату та розподіл ванадію між фазами

В результаті попередніх досліджень було встановлено, що поділ металеві та шлакової фаз при відновлювальному випаленні відбувається при температурі близько 1535 °C і витраті вугілля не менше 16 % від маси концентрату. У зв'язку з цим у дослідженнях було вирішено витрату вугілля змінювати в межах від 16,7 до 20 %. Для зниження температури плавлення, зменшення в'язкості шлаку, поліпшення умов коагуляції застосовувалася флюсуєча добавка CaCO_3 [86]. Присутність CaO у системі також сприяє обмеженню переходу сірки до металу [87]. При високих температурах крім кремнезему, діоксид титану також інтенсивно зв'язується з CaO , утворюючи CaTiO_3 , що призводить до деякого збільшення витрати добавки кальцію. Тому при використанні титаномagnetитового концентрату кількість кальційвмісних добавок, що вводяться по відношенню до SiO_2 значно вище, ніж при використанні рядового залізорудного концентрату. Витрата CaCO_3 змінювався в межах від 0,9 до 11,7% від маси концентрату, а масове відношення CaO/SiO_2 у шлаку – у межах від 0,3 до 4,0.

Результати досліджень відновного випалу титаномagnetитового концентрату представлені в таблиці 3.1. Додавання добавки CaCO_3 при відновлювальному випалюванні титаномagnetитового концентрату призводить до зміни термофізичних

властивостей шлакової фази. При додаванні 0,9-2,5% CaCO_3 , тобто при низьких масових відносінах CaO/SiO_2 (0,3-0,95), суттєво знижується в'язкість шлаку. Це по-різному впливає на умови відновлювального випалу концентрату. Так, при додаванні від 0,9 до 1,75% CaCO_3 зменшення в'язкості шлаку створює сприятливі умови для коагуляції та злиття металевих частинок заліза з утворенням монолітних гранул. При введенні 2,5% CaCO_3 плинність шлакової фази сильно зростає і вона швидко відокремлюється від металевого заліза.

Таблиця 3.1

Результати відновлення титаномagnetитового концентрата

№	Допоміжні речовини %		CaO/SiO_2	Вміст FeO в шлаку, %	Вміст в металі, %		Вилучення ванадію в шлак, %
	Вугілля	CaCO_3			C	V	
1	16,7	11,7	4,2	16,65	0,010	0,007	99,3
2	16,7	7,0	2,6	19,11	0,011	0,009	99,1
3	16,7	3,5	1,4	23,73	0,014	0,006	99,4
4	17,00	1,75	0,8	29,80	0,014	0,012	98,8
5	17,00	0,9	0,5	32,32	0,012	0,014	98,6
6	17,25	0,9	0,5	24,29	0,016	0,019	98,1
7	18,00	7,0	2,5	17,88	0,019	0,018	98,2
8	18,50	7,0	2,4	13,56	0,023	0,025	97,6
9	18,75	7,0	2,4	11,32	0,041	0,037	96,3
10	19,00	7,0	2,4	8,29	0,062	0,055	94,6
11	19,50	7,0	2,4	5,80	0,141	0,202	79,3
12	20,00	7,0	2,3	5,01	0,276	0,227	76,6

В результаті за відсутності необхідної кількості рідкої шлакової фази в умовах металізації процес злиття частинок металевого заліза не йде до кінця, і металева фаза утворює пористу масу крицеподібну, а не монолітні окремі сферичні гранули. Подальше збільшення кількості CaCO_3 до 3,5% ($\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1,25$) і вище сприятливо впливає на процес металізації з отриманням залізних гранул. Плинність шлаку відносно зменшується, і покращуються умови коагуляції та злиття відновленого металевого заліза до монолітних утворень. Збільшення вмісту CaCO_3 більше 10% ($\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 3,5$) призводить до деякого погіршення якості металевих гранул, так як у них при цьому залишаються тонкодисперсні включення шлаку. Ймовірно, це пов'язано із підвищенням температури плавлення шлаку через формування в ньому при підвищених вмістах CaO високотемпературних фаз, зокрема перовскіту. Слід

зазначити, що при додаванні більше 10% CaCO_3 весь TiO_2 у шлаку зв'язується з CaO з утворенням перовскіту.

При помірних добавках CaCO_3 (7 % від маси концентрату) зі збільшенням витрати вугілля з 16,70 до 19,0 % вміст FeO в шлаку поступово зменшується з 19,1 до 8,3 %. Одночасно збільшується вміст вуглецю до 0,062 %. У цих умовах відновлення ванадію в залізо незначне, тому практично весь ванадій (94,6-99,1%) концентрується у шлаковій фазі (таблиця 3.1). Однак збільшення витрати вугілля поряд із зниженням вмісту заліза в шлаку сприяє деякому зростанню температури плавлення шлаку. Вже при 18 % вмісту FeO в шлаку розподіл металевої і шлакової фаз при температурі 1535 °С затруднений.

Подальше збільшення витрати вугілля з 19,0 до 20 % призводить до помітного зменшення вмісту FeO (з 8,3 до 5,0 %) у шлаку та збільшення вмісту вуглецю (з 0,062 до 0,276%) у металі. При цьому починається інтенсивне відновлення ванадію у металеве залізо. Так, при вмісті 5,0 та 5,8 % FeO у шлаку вилучення ванадію в шлак знижується до 76,6 та 79,3%, відповідно. На рисунку 3.2 представлені залежності ступеня вилучення ванадію і хрому з концентрату в шлак, а заліза метал від вмісту FeO в шлаку.

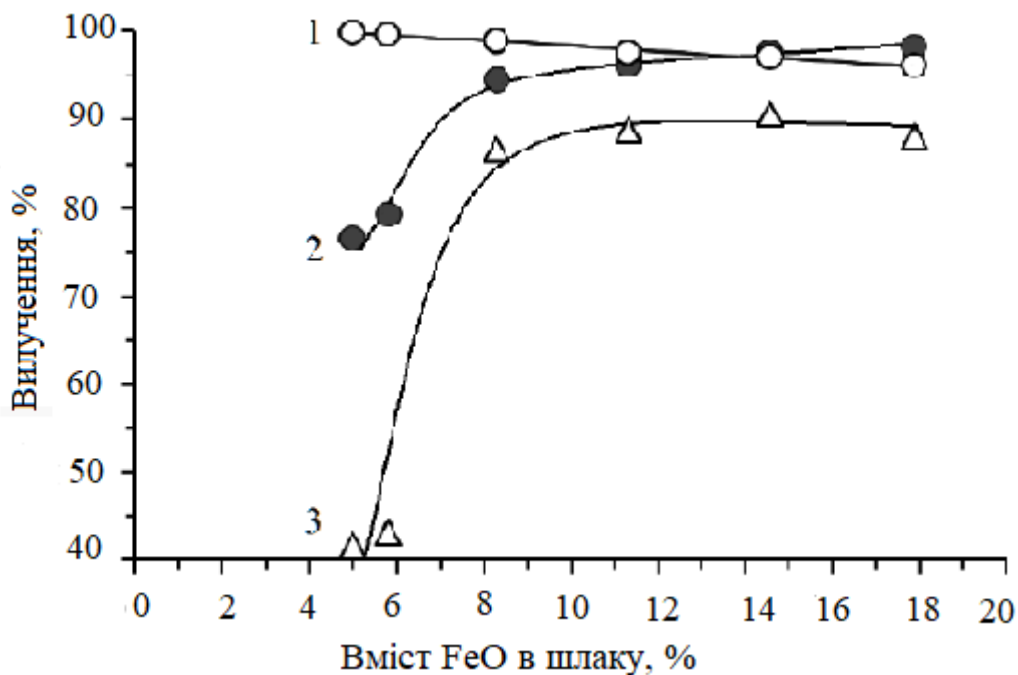


Рисунок 3.2 Вплив вмісту FeO в шлаку на вилучення Fe із титаномagnetитового концентрату в метал 1, V_2O_5 – 2, Cr_2O_3 – 3 в шлак

У зв'язку з тим, що титаномagnetитовий концентрат відрізняється підвищеним вмістом хрому (0,58% Cr_2O_3), було досліджено його поведінку за умов відновлювального випалу. Встановлено, що зі збільшенням вмісту вуглецю в залізі збільшується ступінь відновлення хрому з концентрату в металеве залізо (рисунок 3.2). У порівнянні з ванадієм хром відносно легко відновлюється до металевого стану, про що свідчить більш високий його вміст, ніж ванадію в залізних гранулах при відносно низькому вмісті його в концентраті титаномagnetита. При вмісті шлаку FeO в межах 5,0-5,8 % ступінь вилучення хрому в залізні гранули становить близько 60 %, в той час як вилучення ванадію не перевищує 20-24%. Підвищення вмісту FeO у шлаку до 8% і вище різко знижує ступінь відновлення, як ванадію (до 5%), так і хрому (близько 10%).

В таблиці 3.2 представлено зміну хімічного складу металевого продукту в умовах відновлювального випалу титаномagnetитового концентрату. Металевий продукт є низькокремнистим (0,01-0,1% Si) та низьковуглецевим (0,01-0,3% C). У ньому також присутні в незначній кількості марганець, титан та ін. Їх вміст зазвичай не перевищує 0,01-0,1%. У деяких випадках підвищені значення титану і кремнію пов'язані з присутністю в металі шлакових включень. Вміст шкідливих для сталі домішок – сірки та фосфору, знаходиться в межах 0,05-0,07 та 0,01-0,06%, відповідно.

Таблиця 3.2

Хімічний склад залізних гранул отриманих при відновному випалі
титаномagnetитового концентрату

№	Вміст елементів, %								
	C	S	P	Si	Mn	Ni	Ti	Cr	V
1	0,012	0,068	0,005	<0,010	<0,010	0,063	0,012	0,057	0,007
2	0,011	0,059	0,006	<0,010	<0,010	0,095	0,021	0,061	0,009
3	0,014	0,061	0,007	<0,010	<0,010	0,066	0,013	0,061	0,006
4	0,018	0,062	0,012	<0,010	<0,010	0,070	<0,005	0,063	0,019
5	0,019	0,056	0,011	<0,010	<0,010	0,067	<0,005	0,079	0,018
6	0,023	0,059	0,034	0,145	<0,010	0,071	0,210	0,061	0,025
7	0,062	0,071	0,057	0,296	<0,010	0,087	0,587	0,086	0,055
8	0,141	0,045	0,006	0,029	<0,050	0,071	0,030	0,380	0,202
9	0,276	0,048	0,008	0,008	<0,050	0,067	0,007	0,367	0,227

Отримані результати показали, що процес відновлювального випалу буде найбільш ефективним при вмісті FeO в шлаку 8-14 %. У цих умовах витяг заліза в

металеві гранули складає 93-99 %, а практично весь ванадій 94,6-99,1 % концентрується у шлаковій фазі.

Другим основним продуктом відновлювального випалу є титанованадієвий шлак, який може бути комплексною сировиною для подальшого вилучення ванадія і титану. Вихід шлаку складає 20-25 % від маси концентрату, або 35-45 % від маси металу, вміст V_2O_5 в ньому знаходиться в межах 3,5-5 %.

Відомо, що необхідні умови для максимального селективного вилучення ванадію із шлаків гідрометалургійним способом, визначаються формою знаходження в них ванадію. У зв'язку з цим були детально досліджені фазові склади шлаків та міжфазний розподіл у них ванадію.

3.3. Дослідження фазового складу титанованадієвих шлаків

Хімічні склади титанованадієвих шлаків, отриманих при відновлювальному випалюванні титаномagnetитового концентрату, наведені в таблиці 3.3. Вміст V_2O_5 в них коливається від 3,5 до 4,9 %. Різний вміст CaO в шлаках обумовлено введенням різної кількості флюсуючої добавки $CaCO_3$ а вміст FeO - витратою твердого відновника. Таким чином, можна виділити дві серії шлаків. Шлаки першої серії (№ 1-5) відрізняються вмістом CaO, другий (№ 2, № 7-12) – вмістом FeO.

За результатами РФА та оптичної мікроскопії було встановлено, що кількість відновлювача і флюсуючої добавки $CaCO_3$ надають значний вплив формування фазового складу шлаків. Основними фазами шлаків є перовскіт, аносовіт, шпінеліди, ульвошпінель, скло, а також нова, раніше невідома фаза – алюмотитанат кальцію складного складу. Зниження кількості вугілля призводить до збільшення вмісту FeO у шлаку, і до збільшення вмісту залізовмісних фаз, зокрема, аносовіту та шпінелідів. При невеликих кількостях $CaCO_3$ кальцій концентрується у склі. При значних кількостях CaO його надлишок пов'язують з TiO_2 в титановмісній фазі - алюмотитанат кальцію і перовскіт.

Таблиця 3.3

Хімічний склад титанованадієвих шлаків

№	Компоненти, мас. %									
	FeO	CaO	V ₂ O ₅	TiO ₂	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Cr ₂ O ₃	MgO	MnO	(K,Na) ₂ O
1	16,65	26,33	4,09	23,48	16,71	6,20	2,22	2,23	0,84	0,34
2	19,11	17,92	4,55	25,88	18,42	6,83	2,44	2,45	0,93	0,37
3	23,73	10,05	4,77	27,17	19,34	7,17	2,56	2,58	0,98	0,39
4	29,80	5,52	4,72	26,46	18,87	7,05	2,50	2,51	0,95	0,38
5	32,32	3,38	4,66	26,29	18,75	7,01	2,48	2,50	0,94	0,38
6	24,29	3,78	4,95	29,34	20,97	7,89	2,77	2,79	1,05	0,43
7	17,88	18,11	4,49	26,04	18,72	7,20	2,46	2,50	0,94	0,39
8	13,56	19,03	4,68	27,32	19,71	7,69	2,58	2,63	0,98	0,42
9	11,32	19,51	4,61	28,60	20,56	8,08	2,68	2,74	1,02	0,44
10	8,29	20,15	4,83	28,89	20,92	8,28	2,73	2,79	1,04	0,46
11	5,80	20,66	4,12	30,01	21,82	8,75	2,83	2,91	1,08	0,48
12	5,01	20,80	3,98	30,27	22,09	8,98	2,86	2,95	1,09	0,50

3.3.1 Вплив CaO на фазовий склад шлаків

Вплив CaO від 3,4 % до 26,3 % на фазовий склад шлаків вивчено на шлаках під номером 1-5. Шлаки цієї серії відрізняються високим змістом FeO від 16 % до 32 %.

Встановлено, що в шлаках з низьким вмістом CaO (3-4 %) основними фазами є аносвіт, склад якого можна уявити загальною формулою $[(Fe,Mg)O \cdot 2TiO_2] \cdot [(Ti,Al,V,Cr)_2O_3 \cdot TiO_2]$, шпинеліди титану та алюмінію та склоподібна фаза (рисунк 3.3). Спостерігається виділення трьох видів шпинелів: Al-V-Cr-шпинель – $(Fe, Mg)(Al, V, Cr)_2O_4$, Al-V-Ti шпинель – $(Fe, Mg)(Al, V)_2O_4 \cdot (Fe, Mg)_2TiO_4$ та ульвошпинель – $(Fe,Mg)_2TiO_4$. Перші дві шпинелі через близькість рентгенівських та оптичних характеристик надалі розглядалися як одна. Підвищення вмісту CaO призводить доутворення титановмісної фази перовскіту ($CaTiO_3$) і до збільшення її частки. Відповідно до роботи [63], це пов'язано з тим, що в міру підвищення вмісту CaO в системі в першу чергу відбувається насичення скла іонами кальцію, а потім - формування фази титану - перовскіту. При цьому частка аносвіту поступово зменшується і при вмісті $CaO \geq 25\%$ він уже не виявляється. З зростанням кількості CaO кількість ульвошпинелі також різко падає в результаті зв'язування TiO_2 з CaO в $CaTiO_3$. Кількість шпинелі не дуже змінюється.

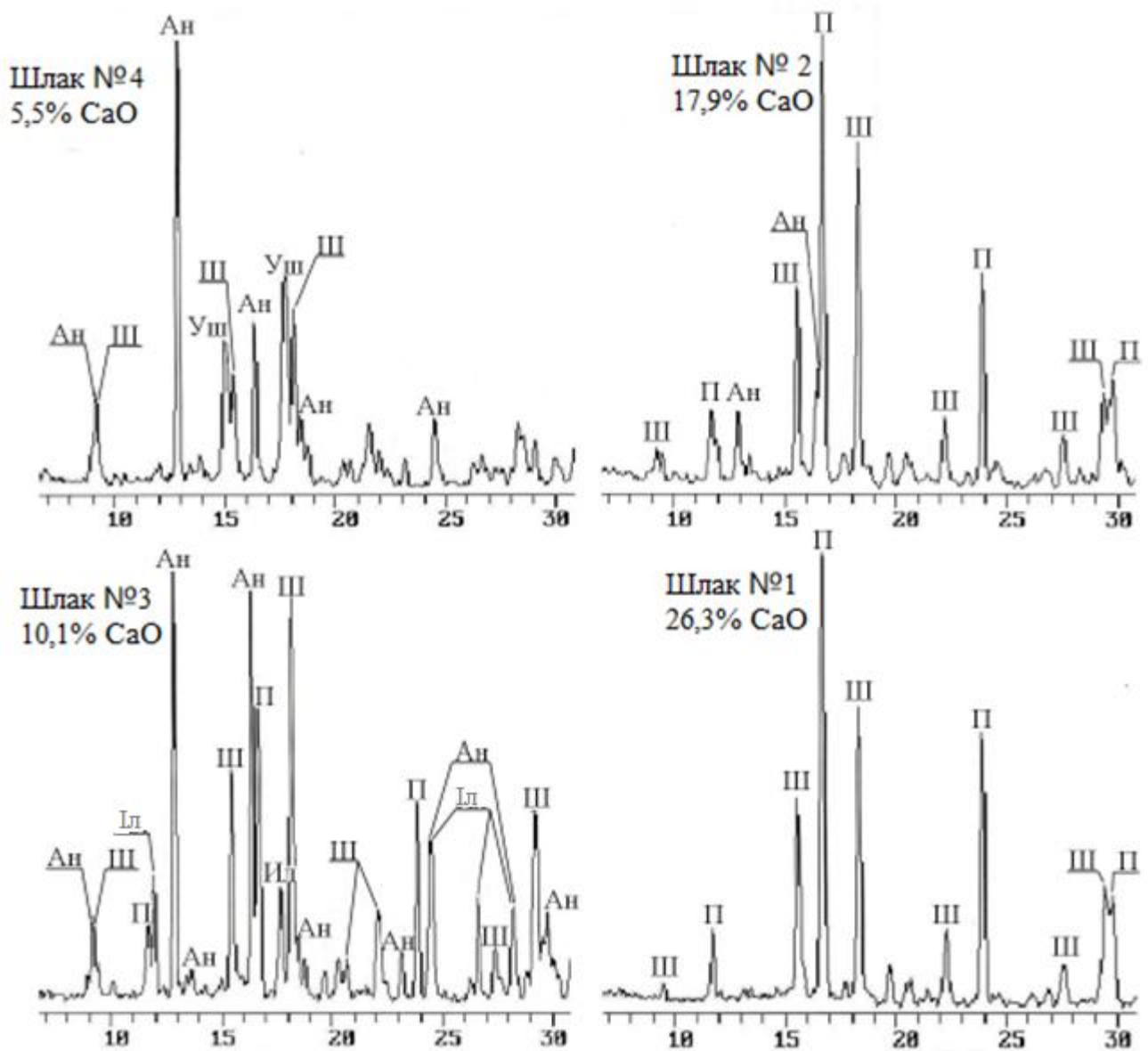


Рисунок 3.3 Дифрактограми шлаків, отриманих при різних вмістах СаО:

Ш – шпинель, Ан – аносовіт, П – перовскіт, Уш – ульвошпінель, Іл – ільменіт

За даними оптичної мікроскопії (рисунок 3.4) аносовіт у шлаках кристалізується у вигляді світлих довгих призматичних кристалів, перовскіт утворює кубічні кристали, ульвошпінель має рожевий відтінок і виділяється навколо шпінелі темного кольору. У шлаках є невелика кількість ільменіту у вигляді довгих голчастих кристалів. Сполучною фазою шлаку є скло.

Вивчення міжфазного розподілу елементів у шлаках першої групи показало, що ванадій є у всіх кристалічних фазах (таблиця 3.4), але найбільша його кількість міститься в аносовіті (до 9% V_2O_5) та шпінельній фазі (до 14% V_2O_5), у яких він присутній у вигляді іонів V^{3+} . У невеликій кількості (до 4% V_2O_5) ванадій присутній у перовскіті $Ca(Ti,V)O_3$, в якому він знаходиться у вигляді іонів V^{4+} , ізоморфно

заміщаючи іони Ti^{4+} . У склоподібній фазі ванадію практично немає, так як в залізо- і кальційсодержащих силікатних фазах він не розчиняється [63, 88].

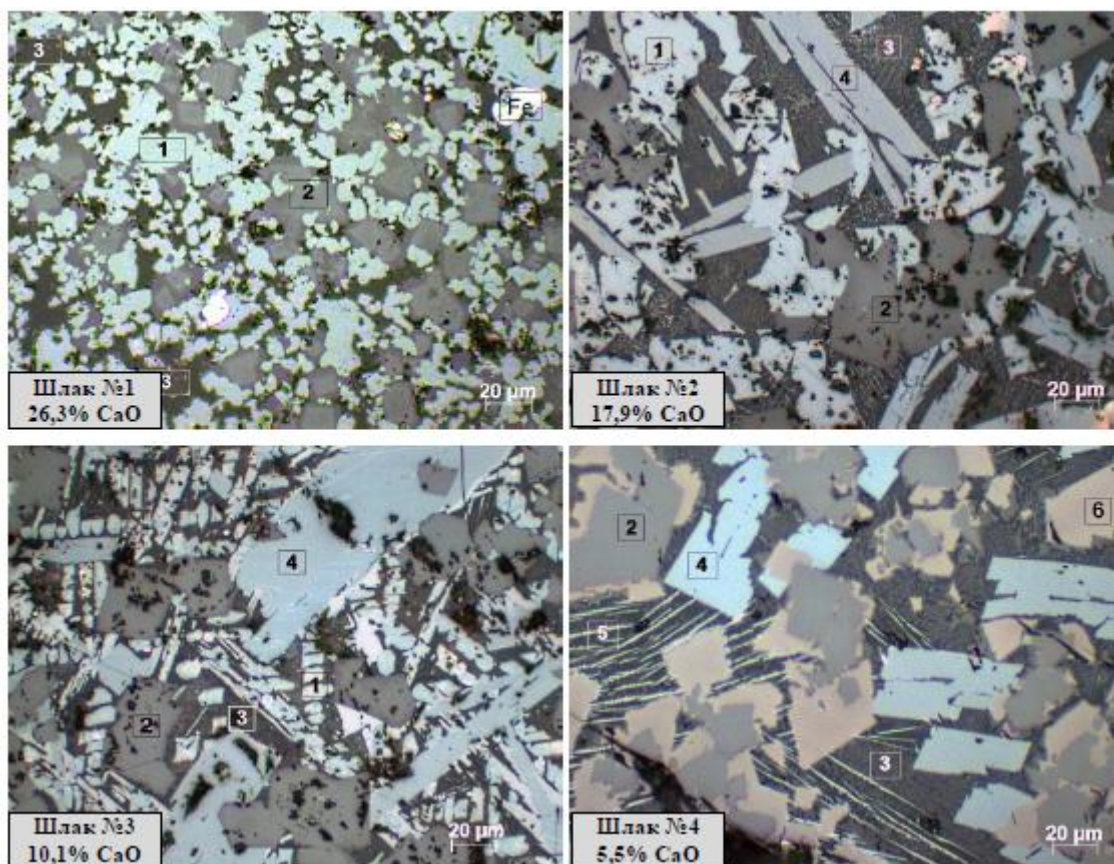


Рисунок 3.4 Мікроструктури титанованадієвих шлаків з різним вмістом CaO:

1– перовскіт, 2–шпінель, 3–скло, 4–аносовіт, 5–ільменіт, 6–ульвошпінель,
Fe– крапля заліза (світле).

Зміна фазового складу шлаків, пов'язане із вмістом CaO, суттєво впливає на міжфазний розподіл елементів у шлаку. Із збільшенням вмісту CaO в шлаку зменшується кількість ванадійвмістного аносовіту і ульвошпінелі, що призводить до перерозподілу ванадію між шлаковими фазами. У цих умовах збільшується кількість перовскіту та вміст ванадію в ньому. У відсутності аносовіту ванадій розподіляється між перовскітом та шпінелідами. Так, при збільшенні вмісту CaO в шлаку з 10 до 26 % концентрація ванадію в перовскіті збільшується до 4 %, що відповідає приблизно 35 % ванадію, що міститься в шлаку, решта 65 % ванадію концентруються в шпінелідах.

Міжфазний розподіл елементів у титанованадієвих шлаках з різним вмістом CaO

Шлак	Вміст в шлакі, %		Фаза	Вміст в фазах шлака, %									
	CaO	FeO		FeO	MgO	MnO	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	V ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃	Na ₂ O
5	3,4	32,3	Аносовіт	14,7	1,9	-	0,3	6,1	0,9	67,6	8,7	0,7	-
4	5,5	29,8		16,2	2,9	-	0,4	4,9	0,9	69,0	5,1	-	-
3	10,1	23,7		14,5	2,6	0,5	-	6,0	-	65,3	8,6	-	-
2	17,9	19,1		18,3	1,3	0,7	1,6	6,2	2,1	63,4	3,5	-	-
5	3,4	32,3	Al-Cr-V шпінель	28,2	5,1	0,5	0,7	22,6	1,7	10,6	13,4	10,7	-
4	5,5	29,8		29,8	6,1	0,7	0,6	26,7	1,0	8,5	13,7	9,1	-
3	10,1	23,7		25,3	7,7	1,0	0,4	28,8	-	5,8	11,4	12,8	-
2	17,9	19,1		22,6	7,7	1,1	1,0	25,2	0,8	5,0	13,6	16,9	-
1	26,3	16,7		22,4	8,7	1,0	2,0	27,5	-	3,7	10,8	20,0	-
2	17,9	19,1	Al-Ti-V шпінель	30,4	4,4	1,2	2,1	36,9	2,1	6,6	7,7	-	-
1	26,3	16,7		30,0	6,6	1,3	2,3	37,7	1,4	2,8	9,7	2,8	-
5	3,4	32,3	Ульвошпінель	47,0	1,2	1,4	0,9	8,1	1,4	29,9	2,6	1,1	-
4	5,5	29,8		47,9	1,9	1,1	2,6	7,8	5,2	30,6	1,8	-	-
5	3,4	32,3	Скло	16,9	0,7	0,7	16,8	13,0	30,0	15,2	-	-	0,8
4	5,5	29,8		13,4	1,0	0,4	20,2	13,6	32,3	14,0	-	-	1,3
3	10,1	23,7		11,0	-	0,6	18,0	18,5	34,0	11,5	-	-	1,2
2	17,9	19,1		13,3	0,7	0,8	16,7	18,5	32,1	13,1	-	-	-
1	26,3	16,7		19,8	-	0,7	28,2	12,9	28,8	5,8	-	-	1,1
6	3,8	24,3	Ільменіт	38,7	-	1,56	-	-	-	59,7	-	-	-
3	10,1	23,7		37,3	1,1	0,2	0,8	1,6	2,1	48,4	1,2	-	-
3	10,1	23,7	Перовскіт	4,7	-	0,7	34,5	3,4	3,7	51,5	-	-	-
2	17,9	19,1		2,1	-	-	38,6	1,3	-	56,3	1,3	-	-
1	26,3	16,7		1,3	-	-	40,5	1,3	-	52,4	3,9	0,5	-

3.3.2. Вплив вмісту FeO на фазовий склад шлаків

Шлаки серії (№ 2, 7-12 у таблиці 3.3) відрізняються вмістом FeO, що змінюється з 5 до 19%. Зміст CaO у своїй становить 18-20% ($\text{CaO/SiO}_2 = 2,3-2,6$), що відповідає умовам отримання якісних залізних гранул при металізації титаномagnetитового концентрату. Важливо відзначити, що зі зменшенням вмісту заліза в шлаку також зменшується вилучення ванадію в шлак. Це пов'язано з одночасним відновленням частини ванадію разом із залізом у металеву фазу при відновлювальному випалюванні.

Дифрактограми шлаків, що розглядаються (рисунк 3.5) показують, що в шлаках, що містять 17,9-19,1% FeO, основними кристалічними фазами є перовскіт, Al-V-Cr-шпінелі $(\text{Fe,Mg})(\text{Al,V,Cr})_2\text{O}_4$ та ульвошпінель. У невеликій кількості є ільменіт FeTiO_3 . У шлаках, що містять 13,6% і менше FeO, кількість шпінелі зменшується, але з'являються в невеликій кількості аносовіт і нова невідома кристалічна фаза – алюмотитанат кальцію складного складу.

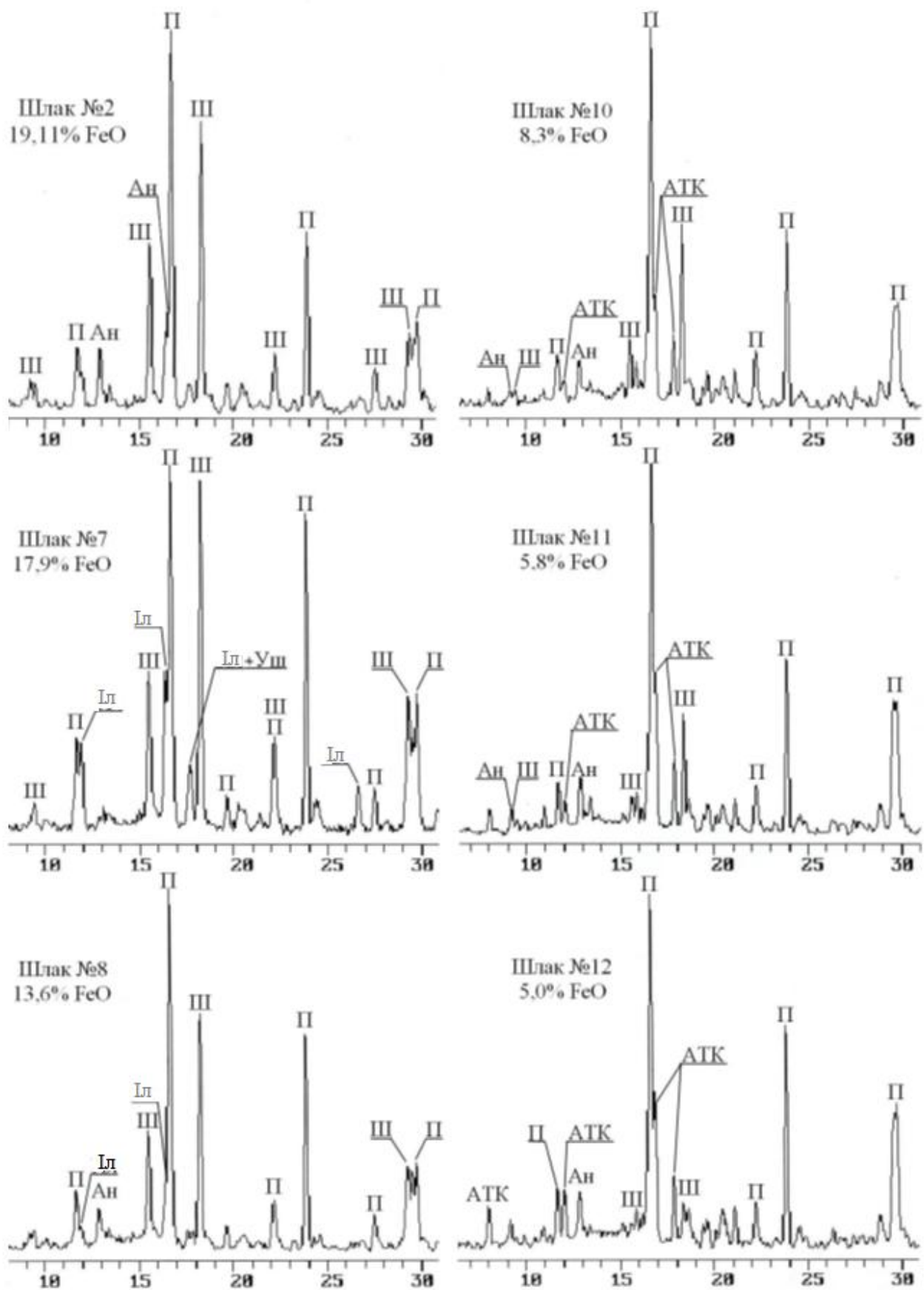


Рисунок 3.5 Дифрактограми титанованадієвих шлаків з різним вмістом FeO: Ш - шпинель, П - перовскіт, Ан - аносовіт, Іл - ільменіт, УШ – ульвошпінель, АТК – алюмотитанат кальцію.

На підставі даних РФА та мікрозондового аналізу були розраховані мольні кількості оксидів, що утворюють виявлений алюмотитанат кальцію складного складу. Хімічний склад цієї фази може бути представлений наступним чином: $8\text{CaO} \cdot 5\text{MgO} \cdot 2\text{FeO} \cdot 18\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{VO}_2 \cdot 11\text{TiO}_2 \cdot 3\text{SiO}_2$. Аналіз дифрактограм шлаків, в яких присутній ця кристалічна фаза, що дозволила виділити її дифракційні піки, серед яких найсильнішими є такі: 3,70 (40), 2,66 (100) та 1,56 (50) (у дужках зазначені відносні інтенсивності цих піків). Ідентифікувати цю фазу зірвалася, т.к. у базі даних PDF (2000) подібної фази не знайдено. Однак, вона близька до описаного раніше «коричневого» мінералу байковиту, виявленого ще в 50-х роках XX століття щодо фазового складу силікатних титанових шлаків [89]. У цій роботі ця нова кристалічна фаза названа складним алюмотитанатом кальцію. Для точної ідентифікації з описом складу та структури цієї фази потрібні додаткові детальні дослідження.

Мікроструктури шлаків № 2, 7, 8, 10-12 представлені на рисунку 3.6. Вони розташовані в міру зменшення вмісту FeO у шлаку при однаковому вмісті CaO. У всіх шлаки основний фазою є перовскіт, утворює або великі окремі зерна, або дрібніші зерна, вибудовані в ланцюжка. габітусу. Крім цих фаз в шлаки, містять 13,6 % FeO і менше, присутній алюмотитанат кальцію, утворює також довгопризматичні іноді вигнуті кристали, розміри яких збільшуються зі зменшенням вмісту FeO в шлаку.

Результати вивчення міжфазового розподілу елементів (таблиця 3.5) показують, що в шлаках, що розглядаються, найбільша кількість ванадію зосереджена в Al-Cr-V-шпінелі (10-18% V_2O_5), алюмотитанаті кальцію (7-11% V_2O_5) і аносівиті (3,5-13% V_2O_5). Причому із зменшенням у шлаку вмісту заліза одночасно збільшується вміст ванадію в аносівиті з 6 до 10-13%. У перовскіті вміст V_2O_5 не перевищує 4%, в ільменіті – 1,2 %.

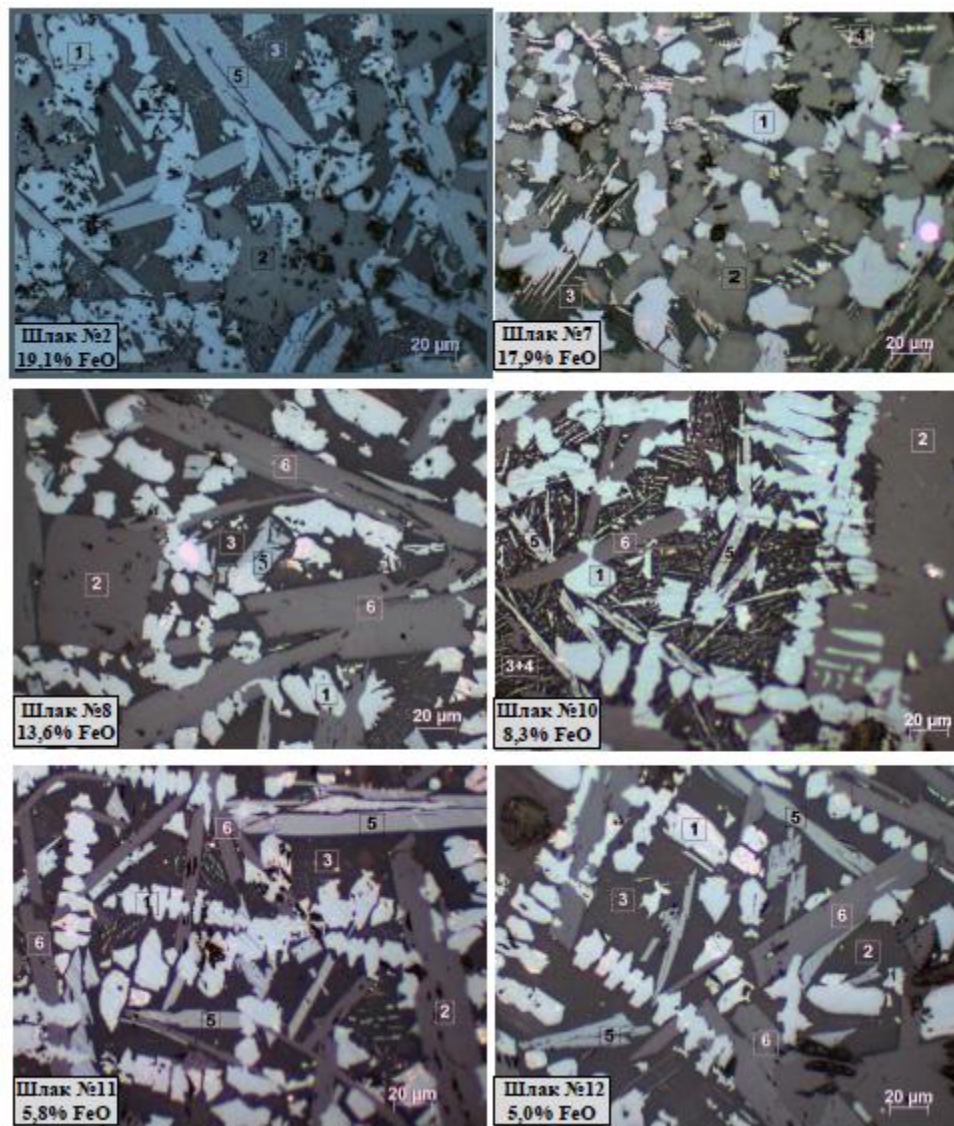


Рисунок 3.6 Мікроструктури титанованадієвих шлаків з різним змістом FeO: 1- перовскіт, 2 - шпинель, 3 - скло, 4 - ільменіт, 5 – аносівіт, 6 – алюмотитанат кальцію.

Зниження вмісту FeO у шлаку з 18 до 5% призводить до збіднення аносівіту, шпинелі та алюмотитанату кальцію залізом. Наприклад, алюмотитанат кальцію вміст FeO падає з 21 до 2-4%. Це впливає на параметри кристалічної решітки цієї фази, а саме зі зменшенням вмісту заліза міжплощинні відстані алюмотитанату кальцію на дифрактограмах зміщуються у бік великих кутів (з 2,70 до 2,66 Å). Зміст двовалентних катіонів Mn та Mg зростає, т.к. вони заміщають позиції катіонів Fe^{2+} в кристалічній решітці аносівіту та шпинелів (як основних залізовмісних фаз).

Таблиця 3.5

Міжфазний розподіл елементів в титанованадієвих шлаках з різним вмістом FeO

Шлак	Вміст в шлакі, %		Фаза	Вміст в фазах шлака, %									
	CaO	FeO		FeO	MgO	MnO	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	V ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃	Na ₂ O
2	17,9	19,1	Аносов-іт	18,3	1,3	0,7	1,6	6,2	2,1	63,4	3,5	-	-
8	19,0	13,6		11,4	1,1	-	-	-	-	80,3	5,9	-	-
10	20,2	8,3		6,1	3,2	0,5	1,9	8,0	1,6	65,1	11,3	0,6	-
11	20,7	5,8		4,5	3,1	-	5,1	8,2	3,4	67,1	6,9	-	-
12	20,8	5,0		1,4	0,5	-	-	-	-	85,1	13,0	-	-
8	19,0	13,6	Шпін-ель Al-Cr-V	26,4	5,8	1,0	2,4	38,4	1,2	4,6	9,7	2,0	-
10	20,2	8,3		14,0	11,3	1,0	1,4	29,9	2,0	4,7	18,4	11,6	-
11	20,7	5,8		7,4	18,6	1,2	-	44,5	-	3,2	12,5	5,6	-
12	20,8	5,0		8,4	18,2	-	-	43,3	-	3,0	13,8	6,4	-
7	18,1	17,9	Ульвош-пінель	46,1	1,7	1,2	-	10,1	-	26,2	8,2	-	-
8	19,0	13,6	Скло	10,4	-	0,8	18,7	17,8	36,6	11,4	-	-	2,5
10	20,2	8,3		9,7	1,1	1,3	17,2	18,9	34,5	11,5	-	0,5	1,2
11	20,7	5,8		4,7	1,6	1,3	19,4	19,5	35,5	14,1	-	-	1,0
12	20,8	5,0		3,7	2,6	1,6	23,2	18,8	31,6	14,7	-	-	1,0
8	19,0	13,6	Ільме-нит	40,1	2,0	2,1	-	-	-	51,3	-	-	-
2	17,9	19,1	Перовс-кіт	2,1	-	-	38,6	1,3	-	56,3	1,3	-	-
8	19,0	13,6		1,5	-	-	39,5	-	-	55,6	2,2	1,1	-
10	20,2	8,3		2,3	-	-	38,9	-	-	55,1	2,9	0,7	-
11	20,7	5,8		0,7	-	-	40,3	-	-	57,2	1,7	-	-
12	20,8	5,0		-	-	-	41,1	-	-	55,7	3,2	-	-
7	18,1	17,9	Алюмо-титанат кальція	21,0	3,16	0,7	13,3	31,0	-	19,6	7,2	1,8	-
10	20,2	8,3		4,4	3,2	-	10,3	40,2	3,0	20,2	9,5	2,9	-
11	20,7	5,8		3,1	3,4	0,8	10,6	42,5	5,2	18,9	7,2	1,8	-
12	20,8	5,0		2,1	3,9	0,7	9,3	40,4	3,4	20,4	10,5	3,2	-

Таким чином, у аналізованих титанованадієвих шлаках основними ванадійсодержащими фазами є аносовіт, шпинелі та алюмотитанат кальцію складного складу. У невеликій кількості ванадій присутній у перовскіті (до 4% V₂O₅) та ільменіті (близько 1% V₂O₅). У склоподібній фазі ванадій відсутня.

ГЛАВА 4

РОЗРОБКА ТЕХНОЛОГІЧНИХ РІШЕНЬ ПРЯМОГО ОТРИМАННЯ МЕТАЛІЗОВАНОГО ЗАЛІЗА ТА ТИТАНОВАНАДІЄВОГО ШЛАКУ

У попередньому розділі було детально досліджено процес металізації рудовугільних котунів титаномagnetитового концентрату з отриманням низьковуглецевого заліза у вигляді металевих гранул і титанованадієвого шлаку. Для реалізації розробленого процесу відновного випалу в промисловості потрібно вирішення дуже важливого питання, пов'язаного з агресивністю шлаків, що містять титан, і з визначенням можливих шляхів запобігання їх взаємодії з футеруванням печі при високих температурах (1300-1600 °C). Для виключення контакту шлаку з матеріалом футерування печі в технології «ITmk3» запропоновано використання вугільної підложки. Однак її застосування при металізації титаномagnetитового концентрату створює певні труднощі, пов'язані з переведенням ванадію в шлак, оскільки при контакті шлаку з вугіллям відбувається неконтрольоване відновлення заліза та ванадія. У зв'язку з цим у цьому розділі наводяться результати досліджень, спрямованих на поліпшення показників одностадійного процесу відновного випалу титаномagnetитового концентрату [113].

4.2 Вивчення умов відновного випалу титаномagnetитового концентрату на вугільній підложці

Відомо, що підвищення температури відновлювального процесу суттєво полегшує відновлення ванадію та перехід його в металеву фазу. Тому для обмеження відновлення ванадія необхідно вести процес випалення при більш низьких температурах, але таких, що забезпечують поділ шлакової та металевої фаз і можливе лише у разі отримання вуглецевого металу – чавуну. Для зниження температури плавлення шлаку як флюсуючі добавки, поряд з CaCO_3 , була застосована марганцевмісна добавка MnO у вигляді MnO_2 . Витрата CaCO_3 і MnO змінювався в межах 0-7,0 та 0-2,75% від маси концентрату, відповідно.

Добавка MnO також може сприяти, по-перше, пасивації ванадію в шлаковій фазі при високому ступені металізації заліза із титаномagnetитового концентрату, завдяки зв'язування надлишкового Al_2O_3 в шлаку в шпінелід MnAl_2O_4 , по-друге, збільшення реакційної здатності ванадівмісних фаз при окислювальному випалу шлаку через компенсації нестачі іонів Fe^{2+} в шлакових фазах.

У дослідженнях основна увага була приділена впливу температури випалу, кількості твердого відновника та флюсуючих добавок на ступінь металізації заліза, а також на розподіл ванадію між металевою та шлаковою фазами. Результати досліджень наведено у таблиці 4.1.

Згідно отриманим даними використання флюсуючих добавок CaCO_3 та MnO суттєво знижує температуру плавлення шлаку. У випадку використання тільки MnO у кількості 2,0% виходять тугоплавкі шлаки, температура їх плавлення становить 1500 °С. Введення до 3,0% CaCO_3 ($\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1$) призводить до зниження температури плавлення шлаку на 120 °С до 1380 °С. При цьому зменшення добавки MnO з 2,0 до 1,65% підвищує температуру плавлення шлаку приблизно на 20 °С – до 1400 °С. Збільшення витрати вугілля з 19,0-20,0 до 21,0-21,5% для отримання легкоплавкого шлаку призводить до необхідності збільшити витрату MnO з 2,0 до 2,75%. Однак введення більше 3% CaCO_3 негативно впливає на металізацію, оскільки температура плавлення шлаку дещо збільшується.

При металізації головним фактором, що впливає на розподіл ванадію між металевою та шлаковою фазами, є температура процесу. При цьому зміна витрати вугілля в межах 19,0-21,0 % не впливає на розподіл ванадію. Так, якщо при температурі 1425-1450 °С і витраті вугілля 19,0-21,0 % ступінь відновлення ванадію в метал складає 42-46 %, то при зменшенні температури до 1380-1390 °С ступінь відновлення знижується до 20-25 %. В умовах до 75-80 % ванадію витягується в шлак. Підвищення витрати вугілля з 20 до 21% і більше призводить до певного зниження температури процесу, що зумовлено збільшенням вмісту в металі вуглецю.

Умови металізації титаномagnetитового концентрату з отриманням чавуну та легкоплавкого титанованадієвого шлаку

№	Росхід, % від ваги концентрату			Т, °С	Вміст в металі, %			Вміст в шлаку, %		Вилучення V_2O_5 в шлак, %
	Вугіль	$CaCO_3$	MgO		V	Cr	Mn	$Fe_{заг.}$	V_2O_5	
1	19,0	3,0	2,0	1450	0,40	0,36		7,5	3,23	58,5
2	19,0	1,5	2,0	1425	Не плавиться					
3	19,0	3,0	2,0	1425	0,40	0,40		6,6	4,17	58,8
4	19,0	3,0	2,0	1410	0,31	0,36		6,1	3,70	68,3
5	19,0	3,0	2,0	1390	0,22	0,32		7,7	3,97	77,3
6	20,0	0	2,0	1485	Не плавився					
7	20,0	1,5	2,0	1485	Добре розділення					
8	20,0	1,5	2,0	1450	Не плавиться					
9	20,0	3,0	2,0	1450	0,44	0,51		7,5	2,54	54,5
10	20,0	3,0	2,0	1425	0,33	0,41		8,6	4,26	66,1
11	20,0	3,0	2,0	1425				5,5	3,65	59,5
12	20,0	3,0	2,0	1380	0,31	0,44	0,32			77,4
13	20,0	3,0	1,65	1380	Не плавився					
14	20,0	3,0	2,75	1380	0,26	0,44	0,32			73,2
15	20,0	3,0	2,0	1380	0,33	0,41				70,3
16	20,0	3,0	1,65	1390	0,21	0,38				76,4
17	20,0	3,0	2,75	1390	0,24	0,35				75,5
18	21,0	3,0	2,0	1380	Погане розділення					
19	21,0	3,0	2,0	1425	0,44	0,42		8,47	2,98	54,8
20	21,0	3,0	2,75	1425	0,32	0,40		6,91	3,30	67,1
21	21,5	3,0	2,75	1425	0,41	0,36		5,74	2,52	56,8
22	23	3,0	2,0	1450	0,65	0,54	0,88	6,75	1,45	31,2
23	23	3,0	2,0	1500	0,76	0,57	0,71	5,62	1,16	17,6
24	24,0	3,0	2,0	1450	0,64	0,45	0,66	5,46	1,41	32,9
25	24,0	3,0	2,0	1500	0,77	0,63	0,77	4,34	1,21	20,0

При витраті вугілля в межах 19-21,5% отримані шлаки є щільними та добре відокремлюються від металу (рисунок 4.1). У мікроструктурі шлаків, отриманих при температурах 1380-1425 °С, помітних змін не відбувається через обмеження відновлення заліза з шлакової фази після поділу продуктів металізації. Згідно з результатами РФА в цих умовах шлаки складаються з аносвіта, шпінелі $(Fe,Mn)(Al,V)_2O_4$, перовскіту та невеликої кількості діопсиду – $Ca(Mg,Fe,Al)(Si,Al)_2O_6$ (рисунок 4.2). Всі ці фази розташовуються у силікатному склі, частина якого розкристалізована з виділенням діопсиду (рисунок 4.3).



Рисунок 4.1 Загальний вид продуктів металізації титаномagnetитового концентрату твердим відновником з отриманням чавуну в області температур 1390-1450 °С. Дослід: а- №5, б - №4, в - №3, г - №1, д - №23, е - №10.

Підвищення витрати вугілля з 19,0 до 20% мало впливає на фазовий склад шлаків. Ванадій у шлаках концентрується в аносіві та шпінелі. В інших фазах він практично відсутній. При масовому відношенні $\text{CaO/SiO}_2 = 1$ утворення в шлаку перовскіта обумовлено зв'язуванням частини SiO_2 з MnO у силікатних фазах. Крім цього, значна частина MnO пов'язана з Al_2O_3 в шпінелі.

Шлаки, отримані в температурній ділянці 1390-1425 °С, мають дрібнокристалічну структуру. З підвищенням температури у межах цієї області розмір кристалів збільшується (рисунок 4.3). Дрібнозерниста структура шлаків пояснюється тим, що всі кристалічні шлакові фази є тугоплавкими і починають швидко кристалізуватися в першу чергу у момент зниження температури.

Хімічний склад металевих гранул, отриманих в умовах металізації при 1410-1425 °С, наведено в таблиці 4.2. Зі збільшенням тривалості контакту з вугільною підкладкою при високих температурах відбувається науглецювання металевого розплаву, що одночасно супроводжується відновленням оксидів ванадію, хрому, марганцю тощо із шлакової фази. Отримані чавунні гранули містять 2,5-3,0 % С, 0,07-0,08 % S і 0,01-0,016 % Р. Метал є низько крем'янистим: вміст Si коливається в межах 0,011-0,033%.

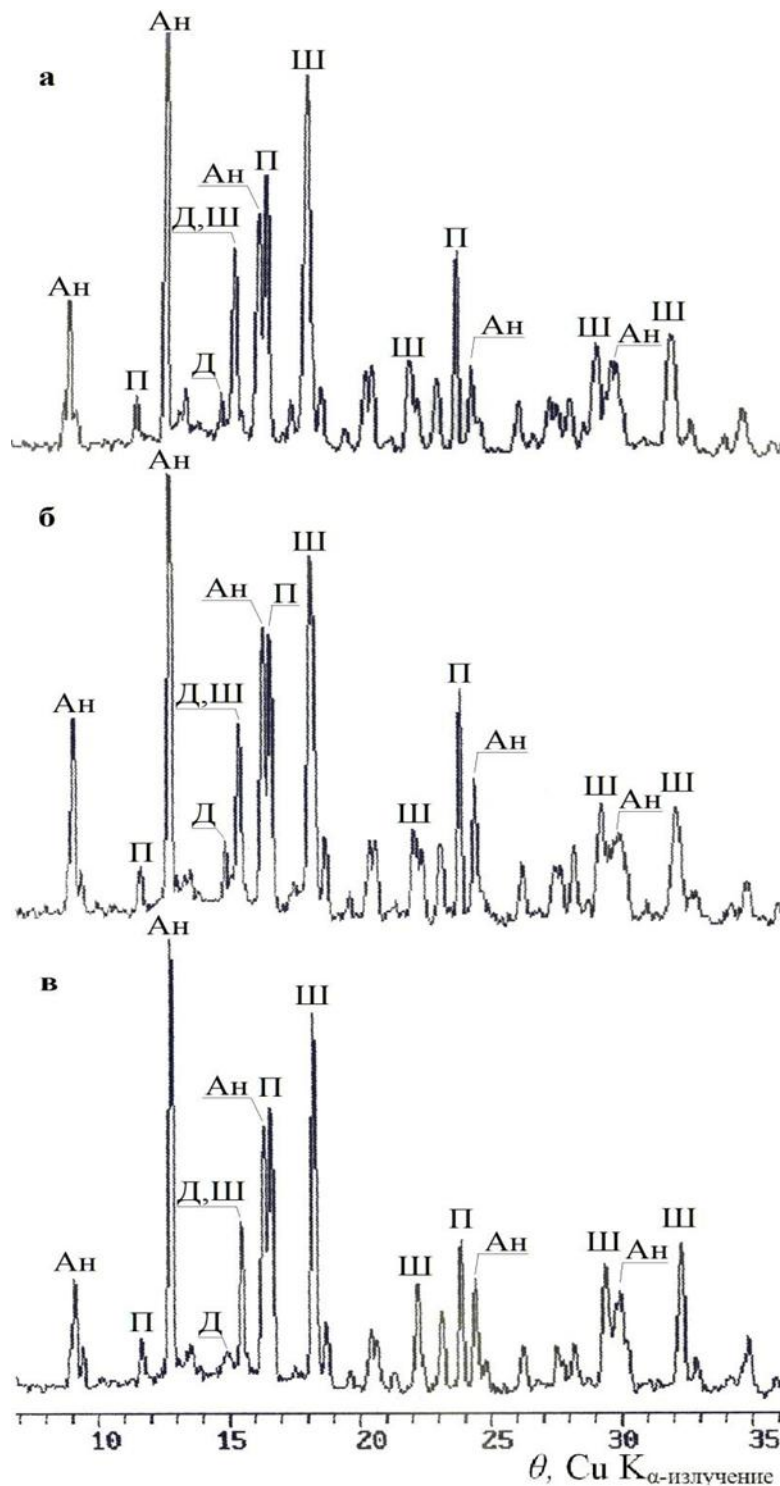


Рисунок 4.2 Дифрактограми шлаків (а – №, б – №11, в – №4), отриманих при металізації титаномagnetитового концентрату при витраті вугілля 19% (в) при температурі 1410 °С і 20% (а, б) при температурі 1425 °С. АН - аносвіт, Ш – шпінель, П – перовскіт, Д – діопсид.

Хімічний склад зразків металу

Дослід	Вміст елементів, %							
	C	Si	Mn	Ti	V	Cr	S	P
10	2,73	0,022	0,084	0,048	0,228	0,252	0,076	0,016
11	2,95	0,033	0,247	0,030	0,326	0,354	0,080	0,012
3	2,82	0,011	0,148	0,017	0,201	0,238	0,070	0,007

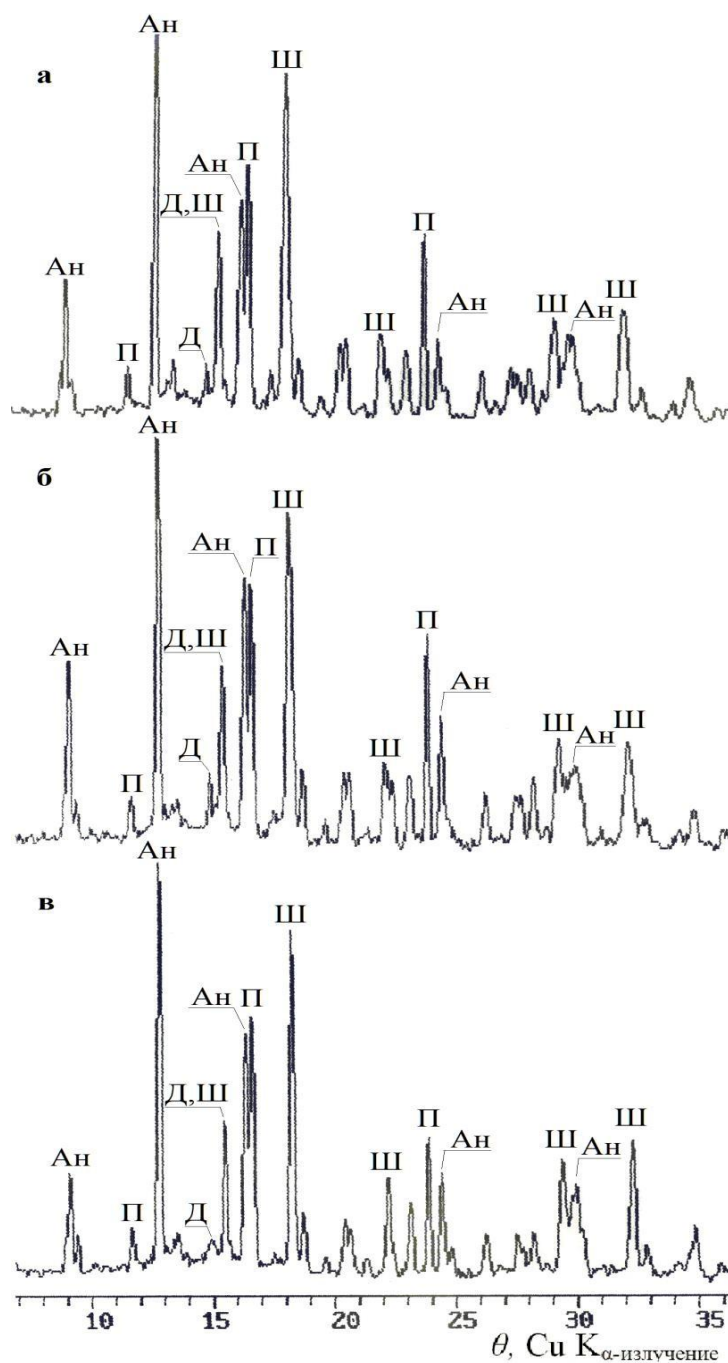


Рисунок 27 – Дифрактограми шлаків (а – №10, б – №11, в – №3), отриманих при металізації титаномagnetитового концентрату при витраті вугілля 19 % (в) при температурі 1410 °С і 20 % (а, б) при температурі 1425 °С. Ан - аносвіт, Ш – шпінель, П – перовскіт, Д – діопсид.

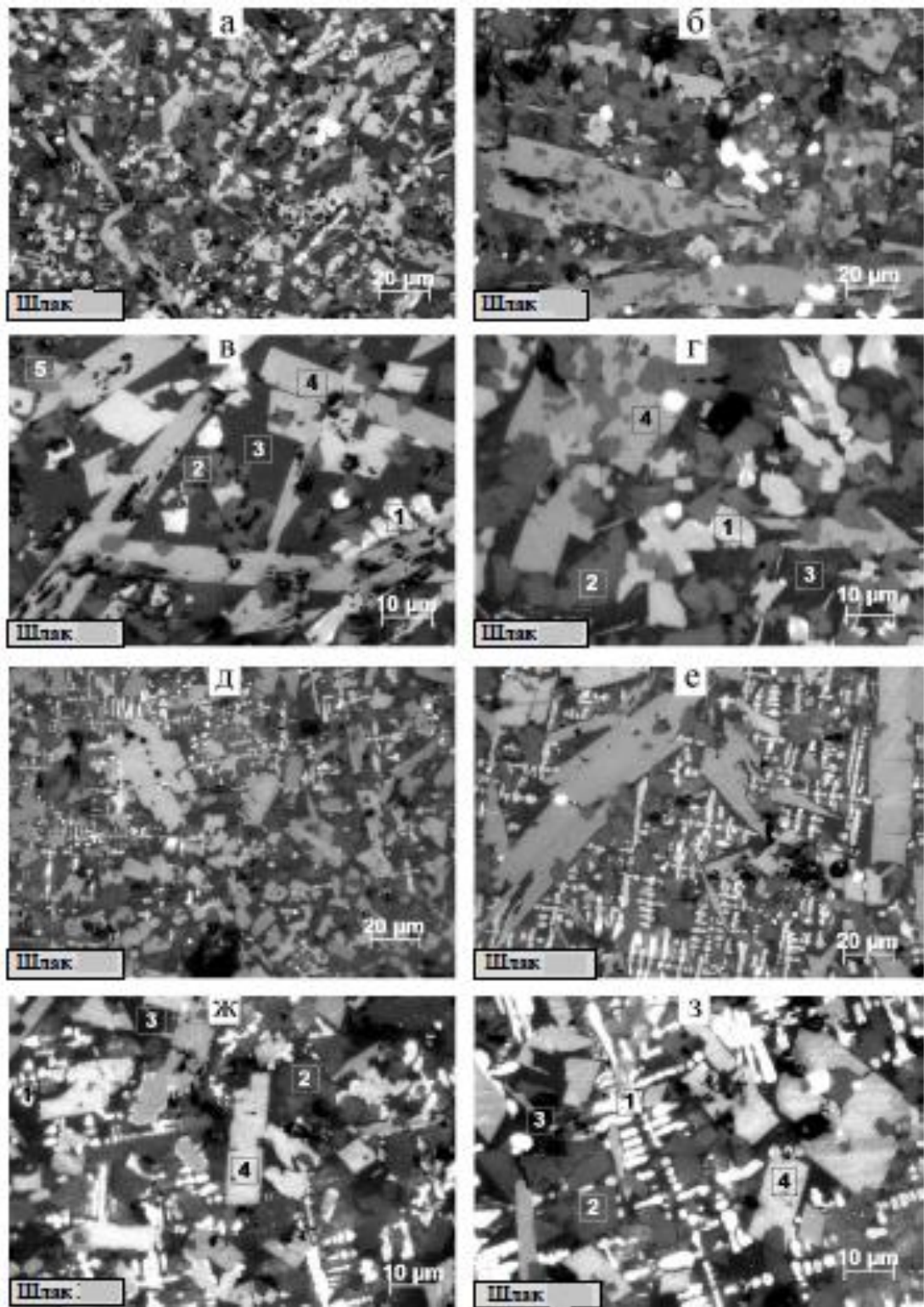


Рисунок 4.3 Вплив температури на мікроструктуру шлаків, отриманих при металізації титаномagnetитового концентрату при витраті вугілля 19 % (а-г) та 20% (д-з). Температура металізації: а, в, д, ж - 1390 °С ; б, г, е, з - 1425 °С.

1- перовскіт, 2 - шпінель, 3 - скло, 4 - аносовіт, 5 - діопсид

Отриманий металевий продукт може бути успішно використаний для виробництва якісної легованої сталі, а також може бути високоякісним охолоджувачем при конвертуванні ванадієвого чавуну, особливо висококремністих чавунів з низьким вмістом ванадію (0,25-0,35% V). Цей продукт можна використовувати для безпосереднього легування сталі. Як відомо, одним з основних способів легування сталі ванадієм є введення в сталь металевих ванадієвих і ванадієвих сплавів (феррованадія, лігатур, ванадієвого чавуну та ін). При виробництві низьколегованих сталей з 0,03-0,1% V у багатьох випадках замість феррованадія вважається за доцільне використовувати проміжні продукти ванадієвих переділів, наприклад, ванадієвий чавун. Крім зниження собівартості сталі, це дозволяє збільшити наскрізний ступінь вилучення ванадію в порівнянні із застосуванням феррованадія з 40-45 % до 70-80 %, що дає можливість економити ресурси ванадія [45, 114].

Збільшення витрати вугілля з 21 до 23 % та підвищення температури до 1450-1500 °C наводить до суттєвого збільшення ступеня відновлення ванадію у металеву фазу. Так, при витраті вугілля 23 % і при температурі 1450 і 1500 °C вміст ванадію в металі становить 0,65 і 0,76 % відповідно. При цьому вміст V_2O_5 в шлаку зменшується до 1,16-1,45 % . Подальше збільшення витрати вугілля в зазначеною температурною областю практично не впливає на процес відновлення ванадію (таблиця 4.1).

У разі проведення процесу металізації титаномагнетитового концентрату без вугільної підкладки, незважаючи на те, що температура процесу дещо збільшується, відновлення ванадію в метал помітно зменшується. При цьому вміст ванадію в металі знижується до 0,14-0,15 %, а ступінь вилучення ванадію в шлак досягає 85 % і вище. Проведення процесу металізації з отриманням гранульованого металу без застосування вугільної підкладки в промислових умовах пов'язано з певними труднощами, пов'язаними із захистом матеріалу вогнетривкої футеровки печі від впливу шлаку.

Таким чином, проведені дослідження показали, що при металізації рудно-вугільних котунів титаномагнетитового концентрату з використанням вугільної підкладки в області температур 1380-1425 °C близько 75 % ванадію (але не більше 80 %) може концентруватися в шлаковій фазі, решта ванадію відновлюється і переходить

в металеву фазу. В оптимальних умовах процесу вміст ванадію в металі коливається в межах 0,2-0,3 %, а вміст V_2O_5 в шлаку становить 4,0-4,5 %.

4.2 Розробка принциповою технологічної схеми переробки титаномagnetитів

На підставі проведених досліджень була розроблена принципова технологічна схема переробки титаномagnetитового концентрату з отриманням гранульованого чавуну і титанованадієвого шлаку з подальшою можливістю вилученням з нього ванадію в товарний V_2O_5 (рисунок 4.4). Процес складається із двох основних етапів. Перший включає відновний випал рудно-вугільних котунів на вугільній підкладці в печі з обертовим подом, в результаті якого отримують металеві гранули і комплексний титанованадієвий шлак. У процесі другого етапу планується отриманий титанованадієвий шлак піддавати гідрометалургійній переробці, що включає окисний випал, сірчаноокислотне вилуговування, осадження і прокалювання з отриманням товарного пентаоксиду ванадію.

Підготовка суміші концентрату з твердим відновником та флюсуючими добавками. Як відновник при випаленні титаномagnetитового концентрату використовують вугілля. Витрата вугілля залежить від багатьох факторів, таких як вміст летких та мінеральних компонентів, а також умов проведення процесу. У кожному випадку кількість відновника необхідно визначати дослідним шляхом і контролювати вміст заліза в шлаковій фазі з метою максимального переходу ванадію в шлак. Вибір вугілля обмежується також вмістом у ньому сірки (0,2-0,5 % S) та кількістю мінеральних складових (зольністю). Вважається за доцільне використання вугілля із зольністю до 16,5 %, але більш переважно близько 10 % [115]. У разі використання високозольного вугілля мінеральні складові, концентруючись у шлаковій фазі, знижують у ній вміст оксидів ванадію та титану.

У схемі передбачається використання кальцієвмісних і марганцевмісних добавок, які вводять в шихту перед огрудуванням концентрату. У промислових умовах як кальцієвмісної добавки передбачається використовувати вапняк, а в якості марганцевмісної добавки - піролюзит MnO_2 . Витрата $CaCO_3$ складає 3 %, а піролюзиту – 2 % у перерахунку на MnO . У цих умовах коливання кількості сірки в металі на рівні 0,05-0,08 % відношення CaO/SiO_2 в суміші підтримують в межах 2,0-3,25.

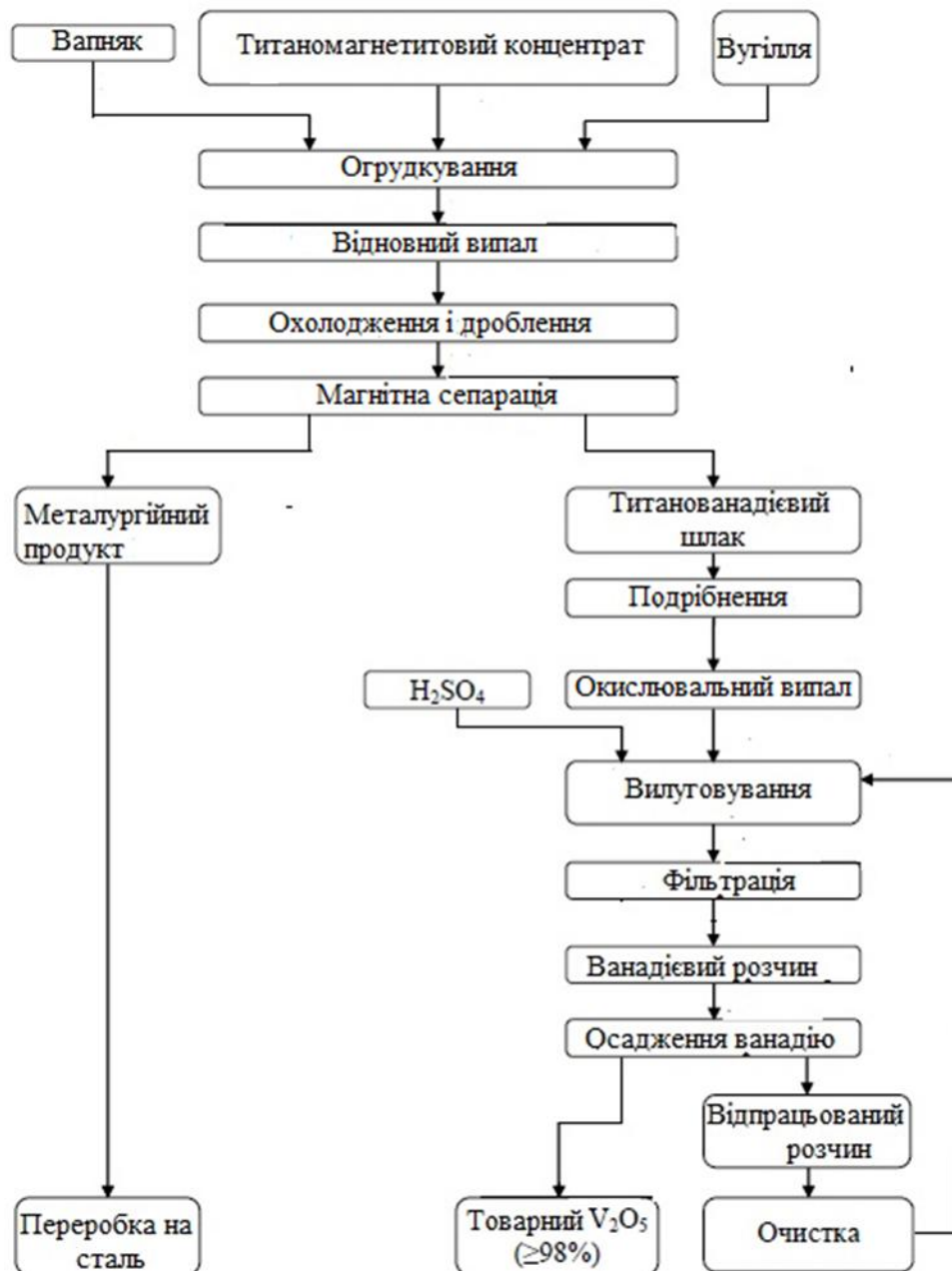


Рисунок 4.4 Технологічна схема комплексної переробки титаномagnetитових концентратів із прямим отриманням заліза та вилученням ванадію

Титаномagnetитовий концентрат, вугілля і флюсуючі добавки подрібнюють до крупності -0,1 мм, потім змішують у заданому масовому співвідношенні. Для отримання рудно-вугільних котунів суміш огрудковують в барабанних або тарілчастих грануляторах із застосуванням сполучних, а потім сушать.

Відновлення рудно-вугільних котунів. Котуни завантажують тонкими шарами в гарячу піч з обертовим подом на вугільну постіль. В результаті обертання печі температура котунів швидко піднімається. При досягненні температури 1380-1425 °С відбувається завершення процесу відновлення з одночасним плавленням і поділом металевої та шлакової фаз. При цьому утворюються монолітні металеві

(чавунні) гранули і титанованадієвий шлак. Тривалість процесу відновлення складає 10-20 хвилин. По закінченню процесу продукт відновлювального випалу частково охолоджують та вивантажують із печі. Потім продукт охолоджують до температури нижче 100 °С, піддають подрібненню і магнітній сепарації відділенню металевих гранул від шлаку. Отримані гранули містять 0,18-0,23 % V; 2,5-3,0 % C; 0,011-0,033 % Si; 0,07 % S і 0,01-0,016 % P. При цьому до 80 % ванадію переводиться в титанованадієвий шлак, що містить 3,5-4,5% V_2O_5 і близько 30 % TiO_2 .

В подальшому чавунні гранули можна буде переробляти в електропечах або кисневих конвертерах для отримання якісної сталі, вони можуть використовуватись при виробництві низьколегованих сталей або додавати як охолоджувач при конвертуванні ванадієвого чавуну.

Титанованадієвий шлак буде прямувати в подальшому на гідрометалургійну переробку для селективного вилучення ванадію за схемою «окислювальний випал-вилуговування».

Окислювальний випал титанованадієвого шлаку.

Титанованадієвий шлак, що буде містити 3,6-4,3% V_2O_5 до 20 % CaO, не менше 11 % FeO, 25-30 % TiO_2 , 18-20 % Al_2O_3 , 6-8 % SiO_2 , 2,4-2,7 % Cr_2O_3 , 2,4-2,7 % MgO, близько 10 % MnO і 0,3-0,5 % (Na,K) $_2$ O, подрібнюють до крупності -0,1мм і відмагнічують від дрібних частинок металевого заліза, які разом з великими металевими гранулами прямують на сталеплавильне виробництво. Подрібнений шлак надходитиме на окислювальний випал у обертовій печі при температурі 1100-1200 °С протягом 60 хвилин. У результаті випалу ванадій буде переходить у кислоторозчинні ванадати кальцію.

Сірчаноокислотне вилуговування обпаленого шлаку.

Подальше вилуговування обпаленого шлаку проводять розчином H_2SO_4 (рН 2,5) протягом ~30 хвилин при Т:Ж=1:3-4 і при кімнатній температурі. Ступінь вилучення ванадію зі шлаку в розчин становить 85-90 %. Розчин, що містить близько 20 г/л V_2O_5 відокремлюють від твердого залишку фільтруванням і направляють на осадження ванадію.

Залишок, що містить більше 30 % TiO_2 може стати перспективною сировиною для вилучення титану. Найбільш доцільним варіантом його переробки є автоклавне вилуговування соляною кислотою при температурі 140-150 °С з отриманням

штучного рутила – якісної сировини для виробництв титану та пігментного TiO_2 хлорним способом [63].

Осадження ванадію і отримання товарного V_2O_5

Осадження ванадію з розчинів проводимуть відомими способами при температурі близько $100\text{ }^\circ\text{C}$ або термогідролізом при pH 1,5-1,7 у вигляді гідрату пентаоксиду ванадія $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, або осадженням в присутності $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ в вигляді поліванадату амонію. У цьому ступінь осадження ванадію з розчину становить 98-99 %. При використанні обох способів отриманий осад надсилається на сушіння та плавку з отриманням плавленого пентаоксиду ванадію. У першому випадку товарний продукт міститиме 90-94 % V_2O_5 , а в другому виходить якісніший продукт, що містить $\geq 98\%$ V_2O_5 .

При необхідності шляхом очищення продукту осадження в замкнутому технологічному циклі можна одержати чисті марки V_2O_5 (99,5-99,9 %), придатні для виробництва відповідних сплавів ванадію і металевого ванадію [116-121].

Після осадження ванадію відпрацьований розчин прямує на очищення для повторного використання.

Утилізація відпрацьованого розчину

Вирішення проблеми очищення, утилізації та рециклінгу відпрацьованих розчинів досліджувалося багатьма авторами [122-133]. Обговорювалося застосування сорбції, екстракції та поглинання ванадію з водних розчинів діалізними культурами ціанобактерій. Залежно від вибраного методу осадження ванадію, можна пропонувати наступні способи очищення:

- при нейтралізації розчинів після гідролітичного осадження застосовується використовуваний в промисловості процес очищення за допомогою оксиду кальцію. Після осадження ванадію відпрацьований кислий розчин ($\text{pH}=1,5-2$) містить до $0,5\text{г/л}$ V_2O_5 і невелику кількість домішок заліза, марганцю, кальцію, алюмінію, кремнію. Цей розчин піддають нейтралізації оксидом кальцію до $\text{pH}=7-8$ з одержанням осаду у вигляді гіпсу $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. При нейтралізації містяться в розчині домішки (Fe_2O_3 , Al_2O_3 , TiO_2) виділяються в осад в вигляді гідроксидів і виводяться з системи разом з гіпсом. Технічну воду після фільтрації повертають у процес вилуговування обпаленого шлаку, що дозволяє створити замкнутий цикл водних розчинів;

— в результаті осадження ванадію у вигляді поліванадату амонію відпрацьовані сірчаноокислі розчини, що містять сульфат амонію, піддаються очищенню із застосуванням розробленого нами способу електродіалізу. При цьому поряд з очищенням від марганцю і інших домішок відбувається регенерація сірчаної кислоти із розчину. Сірчана кислота і очищений від домішок розчин сульфату амонію без додаткової обробки повертаються в процес вилуговування обпаленого шлаку. Це дозволяє створити замкнутий технологічний цикл по зливній воді та реагентам, що використовуються.

ВИСНОВКИ

1. Досліджено процес відновного випалу титаномagnetитового концентрату з флюсуючою добавкою CaCO_3 з одночасним прямим отриманням металевого заліза і титанованадієвого шлаку. Встановлено закономірності розподілу ванадію між металевою та шлаковою фазами. Показано, що при вмісті в шлаку 8-14 % FeO практично весь ванадій (95-99,4 %) концентрується у шлаковій фазі, при цьому 93-99% заліза переходить у металеву фазу.

2. Вивчено хімічний склад металевого заліза. Показано, що при відновлювальному випалюванні титаномagnetитового концентрату виходить низькокремнистий (0,01-0,1 % Si) та низьковуглецевий (0,01-0,3 % C) металевий продукт. Вміст шкідливих для сталі домішок – сірки та фосфору, що знаходиться в межах 0,05-0,07% та 0,01-0,06%, відповідно.

3. Вивчено фазовий склад титанованадієвих шлаків залежно від вмісту в них CaO та FeO . Показано, що шлаки, в основному, складаються з аносовіту, перовскіту, скла, ільменіту, шпінелі, ульвошпінелі, алюмотитанату кальцію та залізо-кальцієвого силікатного скла. Алюмотитанат кальцію – нова фаза, яка утворюється при вмісті в шлаку 18-20 % CaO і менше 14 % FeO . Визначено її середній хімічний склад, який можна представити в наступному вигляді: $8\text{CaO} \cdot 5\text{MgO} \cdot 2\text{FeO} \cdot 18\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{VO}_2 \cdot 11\text{TiO}_2 \cdot 3\text{SiO}_2$.

4. Методом мікрзондового аналізу вивчено розподіл ванадію та інших елементів між фазами шлаку. Встановлено, що в титанованадієвих шлаках основними ванадійсодержащими фазами є аносовіт (3,5-13,0 % V_2O_5), шпінелі (7,7-18,4 % V_2O_5) та алюмотитанат складного складу (7-10 % V_2O_5). У невеликій кількості ванадій присутній у перовскіті (до 4 % V_2O_5) та ільменіті (близько 1 % V_2O_5). У склоподібній фазі ванадій відсутній.

5. Показано, що при відновлювальному випалюванні рудно-вугільних брикетів з титаномagnetитового концентрату на вугільній підкладці

введення в шихту флюсуючих добавок (3 % CaCO_3 і 2 % MnO) дозволяє знизити температуру процесу до 1380-1425 °С, при якій істотно обмежується в металеву фазу. Встановлено, що при вміст у шлаку 8-10 % FeO близько 80 % ванадію концентрується в шлаковій фазі, вміст V_2O_5 в якій становить 3,6-4,3 %.

6. Отриманий гранульований чавун містить 0,18-0,23 % V, 2,5-3,0 % C, 0,07-0,08% S та 0,01-0,016% P і відрізняється незначним змістом кремнію (0,011-0,033 % Si). Такий низькокремнистий чавун може бути успішно використаний для виробництва якісної легованої сталі, а також при виробництві низьколегованих сталей або служити високоякісним охолоджувачем при конвертуванні ванадієвого чавуну, особливо висококремнистих чавунів з низьким вмістом ванадію (0,25-0,35 % V).

7. На підставі проведених досліджень запропоновано нову, екологічно чисту, замкнуту принципову технологічну схему комплексної переробки титаномagnetитового концентрату, засновану на процесах відновлювального випалу з прямим отриманням гранульованого чавуну та титанованадієвого шлаку та гідрометалургійного вилучення ванадію зі шлаку.