

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 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ и $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{TiO}_2$. 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. Приведенный 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».

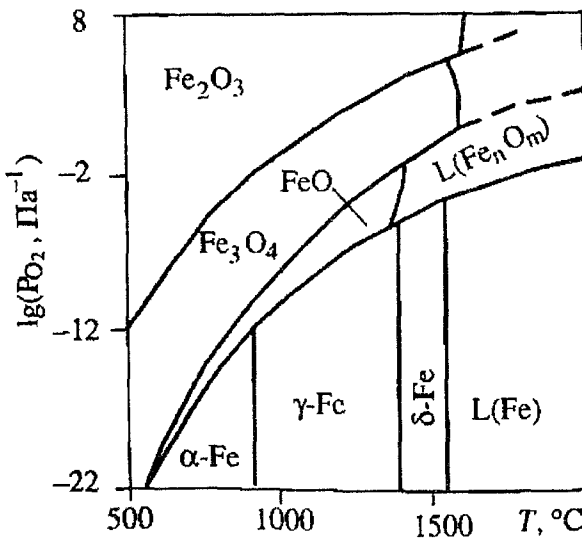


Рис. 1. Проекция диаграммы состояния системы Fe–O на плоскость P_{O_2} – T

Титан образует с кислородом большое число оксидов: TiO , Ti_2O_3 , Ti_3O_5 , TiO_2 , гомологический ряд оксидов $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ (Ti_4O_7 , Ti_5O_9 , Ti_6O_{11} , Ti_7O_{13} , Ti_8O_{15} , Ti_9O_{17} , $\text{Ti}_{10}\text{O}_{19}$), именуемых фазами Магнелли. На рис. 2 приведен 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

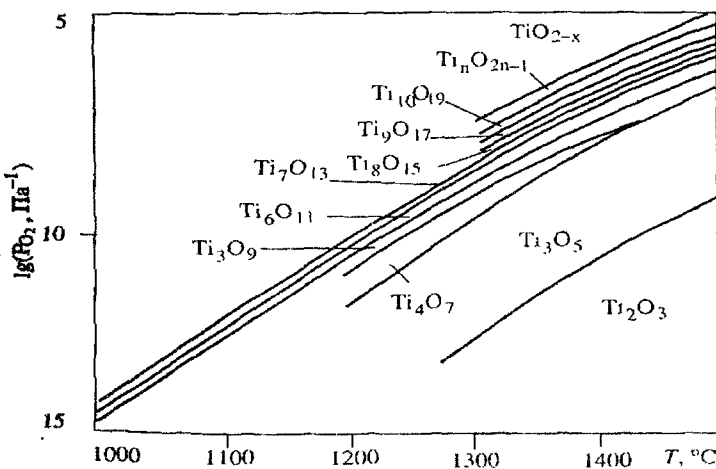


Рис. 2. Фрагмент проекции диаграммы состояния системы Ti–O на координатную плоскость «давление кислорода–температура»

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

В нашей работе синтезированы вюстит $\text{FeO}_{1,067}$ и ильменит $\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$ (FeTiO_3). Сняты термограммы процессов окисления ильменита, твердофазного восстановления углеродом вюстита, диоксида титана, исходного и окисленного ильменита. Окисление проводилось на воздухе при нагревании со скоростью 10 град/мин. Углерод добавлялся к восстанавливаемому

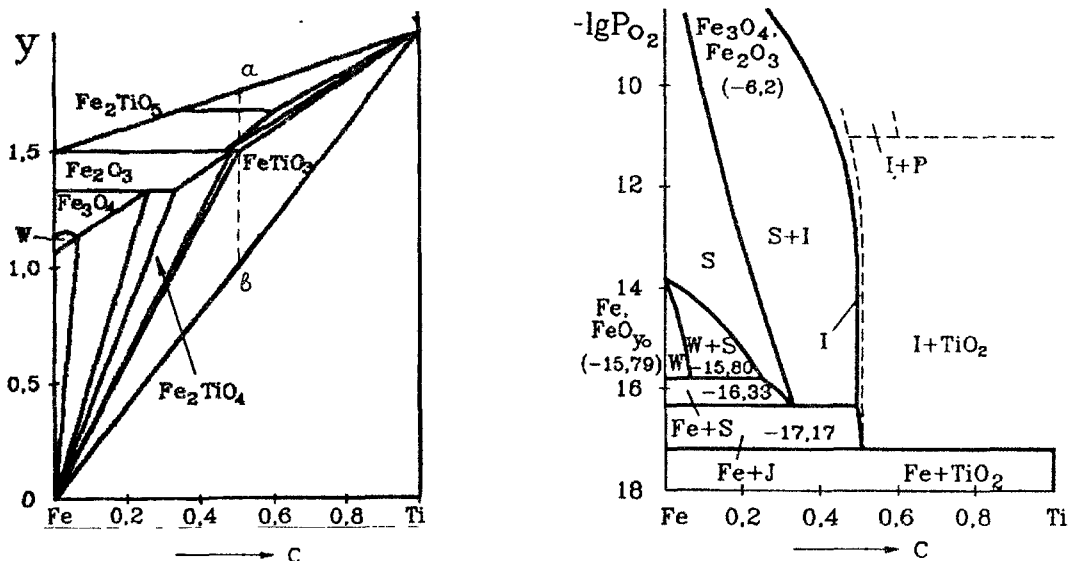


Рис. 3. Изотермические сечения диаграммы состояния системы Fe-Ti-O и равновесные давления кислорода (атм) при 1223 К: W – титанзамещённый вюстит; S – ульвошпинель; I – α -оксид; P – псевдобрукит

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 $FeTiO_3$ ($FeO \cdot TiO_2$) позволяют количественно рассчитать степени окисления $\alpha_{ок}$ в зависимости от температуры (времени). Увеличение массы образца определяется только окислением железа Fe^{2+} до Fe^{3+} , 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 $FeTiO_{3,5}$ ($Fe_2O_3 \cdot 2TiO_2$). 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 %.

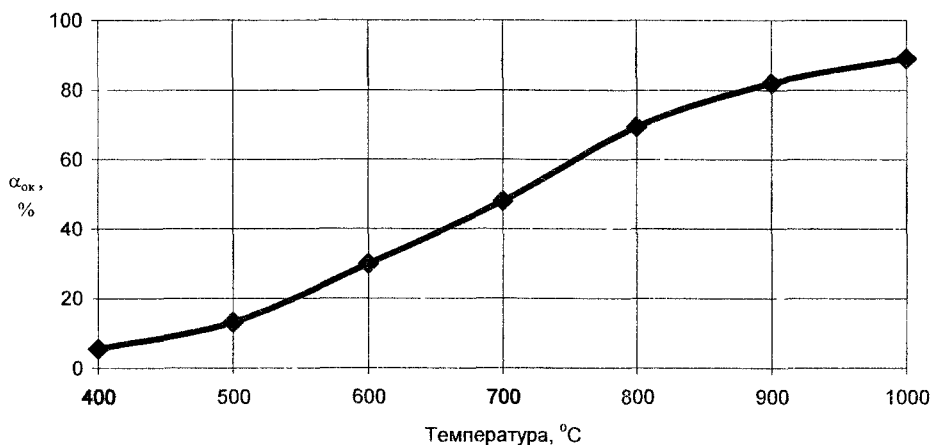
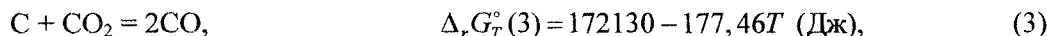
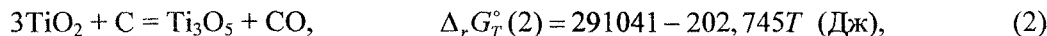
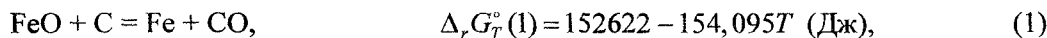


Рис. 4. Степень окисления ильменита на воздухе

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.

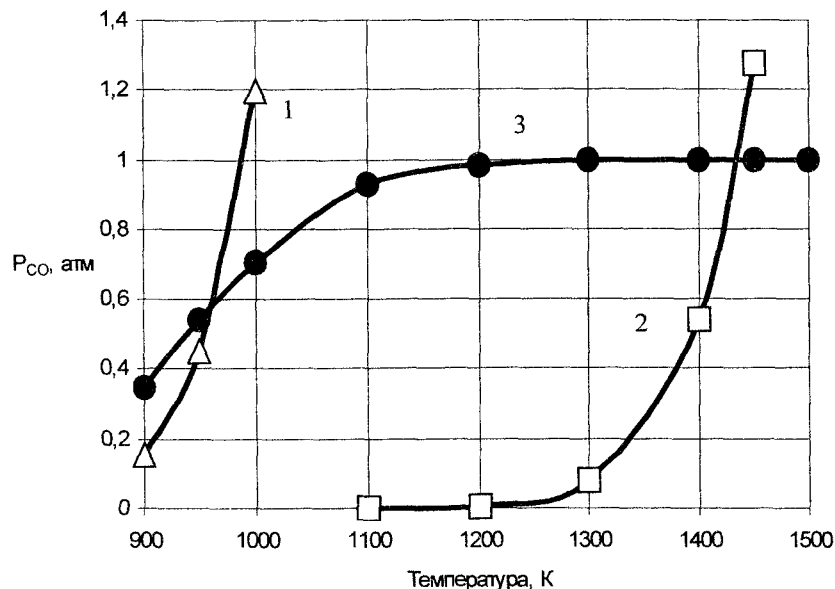


Рис. 5. Термодинамический анализ косвенного восстановления вюстита (1) и диоксида титана (2) с учетом реакции газификации (3)

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, ~850°C, и максимальная скорость восстановления наблюдается ~1300°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 ~28% до ~60%, после быстрого увеличения температуры до 1300 °C в течение последующей 100-минутной выдержки степень восстановления возросла с ~60% до ~78%. В предположении полного восстановления Fe из ильменита степень восстановления должна составить ~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.

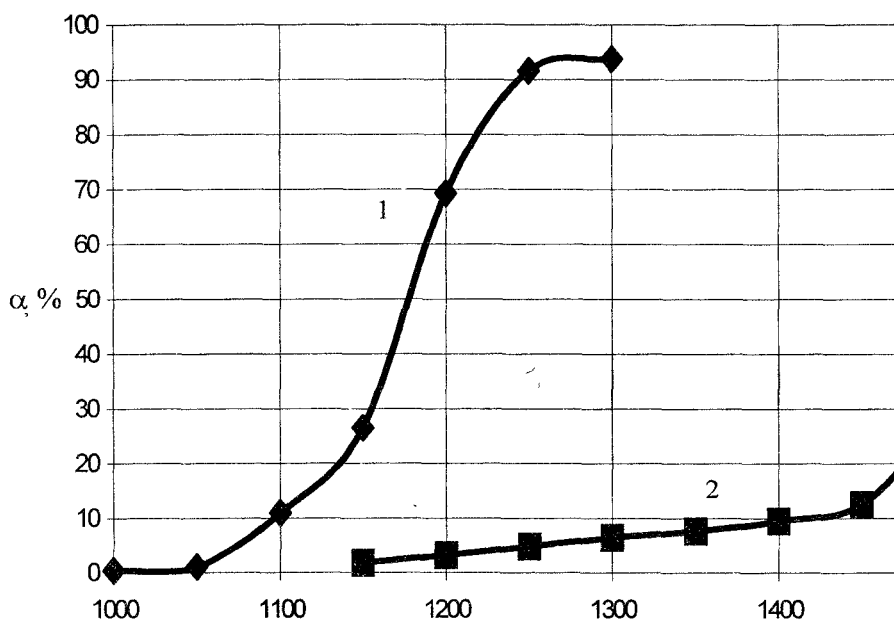


Рис. 6. Степени восстановления FeO_{1,067} (1) и TiO₂ (2) твёрдым углеродом

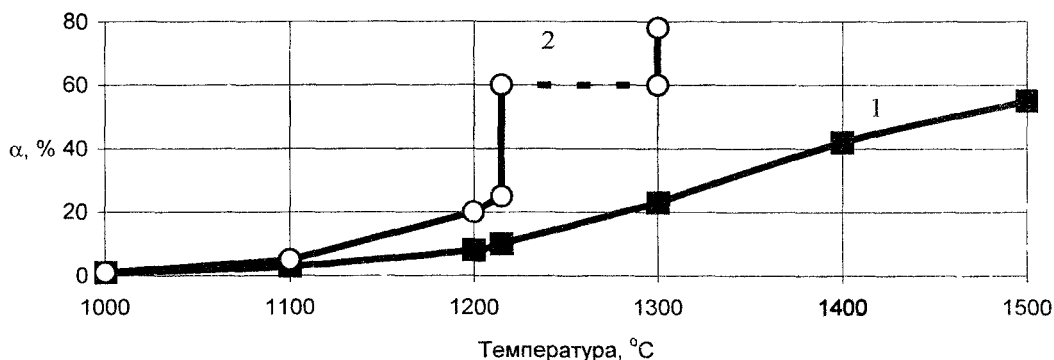


Рис. 7. Степени восстановления твёрдым углеродом ильменита при непрерывном нагреве (1) и с изотермическими выдержками (2)

Выводы

1. По результатам дериватографических исследований окисление синтетического ильменита FeTiO₃ на воздухе начинается при температуре около 400°C. При ~1000°C степень окисления близка к 100 %.

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

3. Восстановление синтетического ильменита начинается при температуре ~ 1150 °С, то есть связанный с TiO_2 оксид FeO восстанавливается труднее. Максимальная скорость восстановления наблюдается при ~ 1400 °С. При непрерывном нагреве степень восстановления достигла 55% через 100 минут к моменту достижения 1500 °С. За 90 минут выдержки при 1215 °С степень восстановления увеличилась с ~ 28 % до ~ 60 %. После быстрого увеличения температуры до 1300 °С в течение последующей 100-минутной выдержки степень восстановления возросла с ~ 60 % до ~ 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. Электротермия и химия титана. – М.: Наука, 1982. – 278 с.
7. Смирнов Л.А., Дерябин Ю.А., Шаврин С.В. Металлургическая переработка ванадийсодержащих титаномагнетитов. – Челябинск: Металлургия. Челябин. 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. Jinchu 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.