

Миронова Мария Владимировна,
канд. техн. наук, доцент,
зам. директора по образованию
и науке НТИ (филиала) УрФУ,
Нижний Тагил

Пыхтеева Ксения Борисовна,
канд. техн. наук, доцент,
доцент кафедры МТ НТИ (филиала) УрФУ,
Нижний Тагил

Половец Михаил Вячеславович,
начальник бюро АО «ЕВРАЗ НТМК»,
Нижний Тагил

Сидоров Евгений Александрович,
начальник лаборатории АО «ЕВРАЗ НТМК»,
Нижний Тагил

ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ МЕТАЛЛИЗАЦИИ КАЧКАНАРСКОГО СЫРЬЯ С ЦЕЛЬЮ ДАЛЬНЕЙШЕЙ ЕГО ПЕРЕРАБОТКИ В УСЛОВИЯХ АО «ЕВРАЗ НТМК»

Аннотация: В настоящее время основными направлениями развития металлургии являются разработки направленные на снижение эмиссии CO₂. Взамен доменного производства анализируются возможности применения в промышленных масштабах способов прямого восстановления железных руд. Но при переработке титаномагнетитовых руд необходимо учитывать поведение титана и ванадия при этом.

Ключевые слова: титаномагнетиты, доменная печь, прямое восстановление железа, металлизация железосодержащего сырья, ванадий.

На АО «ЕВРАЗ НТМК» действуют две современные доменные печи объемом 2200 м³ каждая. Сырьевой базой комбината является Качканарский горно-обогатительный комбинат, который поставляет сырье в виде агломерата и окатышей. Агломерат и окатыши производят из обогащенного ванадийсодержащего титаномагнетитового сырья от Гусевогорского и Собственно-качканарского месторождений. Ванадий является очень важным металлом в современной промышленности. Он применяется в качестве основного легирующего компонента в конструкционных, инструментальных и других видах сталей и сплавов, а также широко используется в химической, авиакосмической и атомной промышленности. Главным сырьем для производства ванадия являются титаномагнетиты, содержащие 5-1,5% V₂O₅, на долю которых приходится около 90% мировых запасов ванадия. В России находятся крупные месторождения титаномагнетитов в основном с высоким содержанием титана (6-14% TiO₂), за исключением Качканарского месторождения на Урале (2-4% TiO₂).

С 30-х годов прошлого столетия на АО «ЕВРАЗ НТМК» и до недавнего времени на Чусовском металлургическом заводе осуществляется извлечение ванадия из руд Качканарского месторождения с применением доменной плавки. Получаемые при продувке ванадиевого чугуна конвертерные шлаки перерабатываются в ферросплавном цехе АО «ЕВРАЗ Ванадий Тула».

К сожалению, использование коксодоменной схемы ограничено содержанием титана (не более 4%) и имеет низкую сквозную степень извлечения ванадия, а бескоксая схема отличается высокими энергозатратами из-за большого выхода шлака при электроплавке.

На сегодняшний день перед АО «ЕВРАЗ НТМК» стоит ряд проблем, которые необходимо решить:



- необходимо снизить нагрузку на город, точнее рассмотреть способы снижения эмиссии CO₂ от производства;
- работа КХП, которая выдвигает требования по модернизации производства;
- увеличение масштабов по производству окатышей.

Решение у данных проблем могут быть разные: это и предельно возможное увеличение доли окатышей в доменной шихте, а также увеличение мощности доменного цеха с неизбежной реконструкцией КХП. Либо рассмотреть целесообразность строительства новой установки по металлзации окатышей и дальнейшей переработки их в доменной печи или с помощью электрометаллургической установки.

При рассмотрении возможных путей совершенствования технологии производства черных металлов в условиях АО «ЕВРАЗ НТМК» необходимо проанализировать поведение ванадия, т.к. его дальнейшее извлечение из титаномагнетитовых руд является крайне рентабельным. К тому же спрос на него в дальнейшем будет только возрастать в виду новых областей применения – это аккумуляторные батареи, устройства для хранения водорода [1-4].

Существующие способы внедоменной переработки титаномагнетитового сырья основаны на применении для разделения металлической и шлаковой фаз дорогостоящей электроплавки, а также получение при плавке металлического продукта нестандартного состава что создает определенные трудности для реализации этого направления [5]. К тому же во всех случаях ванадий остается в шлаковой фазе и дальнейшее его извлечение связано со сложной гидрометаллургической переработкой. Титанованадиевые шлаки, а также процессы их получения и переработки мало изучены, что препятствует развитию направления переработки титаномагнетитов по технологии прямого получения железа. Для решения проблемы извлечения ванадия из комплексных титанованадиевых шлаков требуется исследовать и разработать процесс получения пригодных для дальнейшего извлечения ванадия титанованадиевых шлаков, а также процесс их гидрометаллургической переработки с высокой степенью извлечения ванадия.

Основной задачей данного исследования было определить возможность металлзации (восстановления) ванадийсодержащего концентрата ЕВРАЗ КГОК твердым восстановителем, а также проанализировать распределение ванадия при этом.

Все процессы металлзации основаны на принципе: исходное оксиджелезосодержащее сырье восстанавливают до состояния твердого губчатого железа (называемого железом прямого восстановления, DRI) или до горячбрикетированного железа (НБИ) со степенью металлзации 85-95 %. При меньшей степени металлзации полученный продукт называется предварительно восстановленным (частично металлизованным).

Процессы восстановления в зависимости от вида используемого восстановительного агента подразделяются на газо- и твердофазные. В промышленных масштабах газофазные процессы проводят в шахтных печах, ретортах и в псевдоожиженном слое. Твердофазное восстановление проводят во вращающихся обжиговых печах, в печах с вращающимся подом или многоподовых.

Целью данного эксперимента было определить возможность и оценить полноту металлзации (восстановления) ванадийсодержащего концентрата ЕВРАЗ КГОК твердым восстановителем. Для этого в лаборатории НТИ (филиала) УрФУ были проведены испытания по металлзации титаномагнетитового концентрата с разными режимами и восстановителями в печи Тамман. Печь сопротивления Таммана представляет собой исследовательскую установку, предназначенную для моделирования металлургических процессов при высоких температурах. Данная высокотемпературная установка снабжена нагревателем, рабочим пространством которого служит графитовая трубка. Регулирование температуры в печи производится плавно, при помощи регулятора-измерителя 2ТРМ1. Температуру измеряли вольфрам-рениевой термопарой ВР-5/20, горячий спай, который в корундовом чехле подводился ко дну тигля.



Таблица 1

**Химический состав титаномагнетитовых концентратов,
взятых для исследования, %**

Материал	Fe	TiO ₂	V ₂ O ₅	FeO	CaO	SiO ₂	Mn	MgO
Концентрат КГОК	62,49	3,00	0,61	26,2	1,10	3,30	0,116	2,24

Для эксперимента угольной металлизации был взят концентрат КГОК, химический состав которого приведен в таблице 1. В качестве восстановителя применялся твердый углеродсодержащий материал: пековый кокс (пекокок), измельченный до фракции менее 1 мм и пыль установки сухого тушения кокса (УСТК). Химические составы восстановителей представлены в таблицах 2 и 3 (также приведен состав золы пыли УСТК в таблице 4). Материалы загружались в корундовый тигель с содержанием 99% Al₂O₃ и закрывался крышкой.

Таблица 2

Технический анализ пекококса, %

Зола	Летучие вещества	S	C _{нелет}
0,3	0,2	0,28	99,22

Таблица 3

Технический анализ пыли УСТК, %

Зола	Летучие вещества	S	C _{нелет}
14,0	0,5	0,76	84,0

Таблица 4

Химический состав золы пыли УСТК, %

Fe	MgO	CaO	SiO ₂	P	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O
2,4	0,5	1,5	6,9	0,1	3,1	0,2	0,1

Условия ведения процесса и результаты представлены в таблице 7.

Таблица 5

Основные параметры лабораторного эксперимента

Параметры	Условное обозначение опыта				
	M5	M6	M7	M8	M9
Расход концентрата КГОК, г	44,38	77,35	51,13	52,02	51,04
Расход восстановителя, г	22,91	29,58	25,85	25,12	26,27
Вид восстановителя	пекокок	пыль УСТК	пекокок	пекокок	пекокок
Общая масса шихты, г	67,29	106,93	76,98	77,14	77,31
Температура нагрева, °C	1100	1100	1200	1300	1400
Время нагрева до заданной температуры, мин	22	32	45	46	60
Время выдержки, мин	60	60	60	60	60
Вес полученного продукта, г	60,88	77,87	58,09	56,18	55,96
Потери при металлизации, г	6,41	29,06	18,89	20,96	21,35
Потери при металлизации, %	9,5	27,2	24,5	27,2	27,6

В результате опыта M5 получился спеченный рудный брикет (рис.1) и некоторое количество неусвоенного углерода в виде пыли весом 6,5 г.





Рис. 1. Спеченный продукт металлизации

При опыте с пылью УСТК образец при восстановлении не сохранил форму (спекания частиц не произошло, рис. 2) и результат представлен в виде пыли разного фракционного состава.



Рис. 2. Продукт металлизации при температуре 1100 °С

По результатам опытов М5 и М6 было отмечено, что при использовании пекококса образуется плотный спек, в отличие от опыта с пылью УСТК. Также в опыте с пекокоksom восстановление протекает более полно. Поэтому дальнейшие опыты проводились с пекокосом.

В сравнении с предыдущими опытами в образце опыта М8 достаточно хорошо видны маленькие, застывшие капли металла (рис. 3). Также видно, что прочность данного образца небольшая, практически весь материал рассыпался.



Рис. 3. Результат опыта М8 с каплями металла

При опыте М9 получились капли металла с гранулированным шлаком. В сравнении с предыдущими опытами в данном образце капли металла достаточно крупные (рис. 4), размером от 5-10 мм, которые обладают магнитными свойствами. Металлические капли хорошо отделяются от шлаковой пустой породы, что в дальнейшем может упростить схему переработки.



Рис. 4. Результат опыта М9 с каплями металла

При анализе результатов опыта были рассмотрены изменение потери массы при увеличении температуры металлизации (рис. 5). В данном случае были взяты результаты экспериментов с пекококсом. Здесь видно, что с увеличением температуры масса снижается, что является логичным.

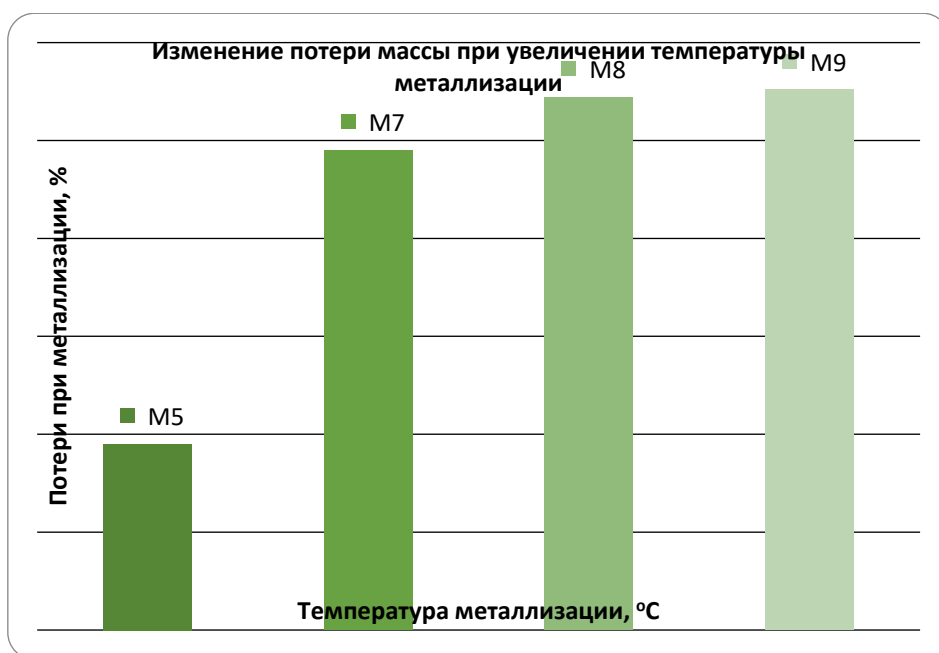


Рис. 5. Изменение потери массы при увеличении температуры спекания

После экспериментов был определен полуколичественный химический состав полученного продукта нестандартным методом на рентгеновском спектрометре с применением программного продукта UniQuant. Данный метод позволяет определять полный химический состав неизвестных материалов значительно быстрее, чем методы классической химии, однако при этом присутствует относительно высокая погрешность измерения, поэтому такой метод можно назвать полуколичественным. Перед определением химического состава материалы были разделены на две части: магнитную и немагнитную. В таблице 6 представлена сравнительная оценка изменения содержания Fe_2O_3 , V_2O_5 и TiO_2 .

Таблица 6

Сравнительная оценка содержания некоторых соединений

Параметр	Концентрат КГОК	Окатыши обожженные	M5 (1100 °C, п/к)	M6 (1100 °C, УСТК)	M7 (1200 °C, п/к)	M8 (1300 °C, п/к)	M9 (1400 °C, п/к)
	Содержание, %						
Fe_2O_3	60,16	84,19	85,94	74,97	75,666	57,041	73,616
V_2O_5	0,61	0,62	0,595	0,516	0,632	0,831	0,426
TiO_2	3	2,79	2,23	1,971	2,471	4,572	1,65

По результатам проведения эксперимента были определены степень восстановления (R), индекс восстановимости (R_t), расчётная степень металлзации (MR), по формулам из стандарта ISO 11258 (1) – (3), соответственно. Расчет проводился по экспериментам M7-M9. Результаты восстановления концентрата приведены в таблице 7.

$$R = \left(\frac{0,111w_1}{0,430w_2} + \frac{\Delta m}{m_0 \times 0,430w_2} \times 100 \right) \times 100, \quad (1)$$



где w_1 – массовая доля окиси железа (II) навески перед испытанием, %;

w_2 – общее содержание железа в навеске перед испытанием, %;

m_0 – масса навески перед испытанием, г;

Δm – потеря массы навески после восстановления, г.

$$R_i = R/t, \quad (2)$$

где t – время восстановления, мин.

$$MR = 1,43 \cdot R - 43. \quad (3)$$

Таблица 7

Результаты металлизации твердым углеродсодержащим материалом

Условное обозначение опыта	Масса шихты, г	Масса магн. части, г	Потеря массы, г	Время восстановления, мин	Степень восст. (R), %	Индекс восст. (Rt), %/мин	Расчетная степень металлизации (MR), %
M7	51,13	42,00	9,13	105	77,28	0,74	67,50
M8	52,02	41,95	10,07	106	82,86	0,78	75,50
M9	51,04	39,55	11,49	120	94,60	0,79	92,28

При проведении опытов с пылью УСТК отмечена слабая механическая прочность получаемого продукта: образовалась практически пыль. Поэтому эксперимент с пылью УСТК не был продолжен и за основу восстановителя был взят только пекокок. В процессе проведения опытов изменялась только температура нагрева материалов, а расход восстановителя на массу концентрата, а также время выдержки оставались постоянными.

При нагреве материалов до 1100 °С отмечалось, что полученный результат был представлен достаточно прочным спеком, который хорошо отделялся от корундового тигля. При повышении температуры восстановления наглядно видно, что полученные образцы теряли свою прочность и представлялись больше, как капли металла в шлаковой и графитовой мелкозернистой массе, которые достаточно легко отделялись друг от друга. Оценивая результат при максимальной температуре восстановления (в нашем случае это 1400 °С), видны достаточно крупные капли металла, которые хорошо магнитятся.

После получения химических составов восстановленных образцов, можно сделать вывод, что при 1100 °С наблюдается некоторое восстановление железа и увеличение содержания Fe₂O₃. Но при дальнейшем повышении температуры процесса восстановления железа не происходит, скорее всего, это связано с достаточно быстрым нагревом (скорость нагрева 1°С/сек). Но в то же время видно, что при нагреве материалов до температур 1200 °С и 1300 °С наблюдается повышение содержания V₂O₅ и TiO₂ в металлическую (магнитную) часть. Можно предположить, что снижение восстановления связано с тем, что большее количество твердого восстановителя расходуется именно на восстановление ванадия и титана. Но это является лишь предположением и требует дальнейшего исследования.

Способы прямого восстановления железных руд исследуются уже достаточно длительное время. Несмотря на существенные преимущества доменных печей (высокая производительность и низкий удельный расход кокса) все же они не лишены недостатков в виде использования дефицитного кокса и двухступенчатого передела (доменная печь – кислородный конвертер). К тому же получая первичный металл в доменных печах необходимо иметь такие производства как коксохимическое и агломерационное, которые являются достаточно сильными источниками выбросов CO₂.

На сегодняшний день на НТМК имеются две мощные и достаточно новые доменные печи (№6 и №7), которые еще примерно до 2033 года будут эксплуатироваться. В дальнейшем стоит вопрос о перспективах цеха: либо оставлять производство на существующем уровне, либо внедрять новые способы переработки железных руд. Но необходимо рассматривать такие



технологии, которые не повлекли бы существенных изменений на других участках производства (конвертерный цех, фабрика окускования), а также сохранили технологию получения товарного ванадиевого шлака (либо его аналога – сырья для производства феррованадия).

Поэтому исследования в области дополнительных способов переработки железных руд являются актуальными и востребованными временем.

Список литературы:

1. Kagawa, A. Absorption of hydrogen by vanadium-titanium alloys / A. Kagawa // Reports of the Faculty of Engineering, Nagasaki University. – Vol. 25, № 45. – pp. 233-239.
2. Жеваго, Н. К. Микрокапиллярные емкости для хранения водорода / Н. К. Жеваго, В. И. Глебов, Э. И. Денисов и др. // Альтернативная энергетика и экология. – 2012. – №09. (113). С. 106-115.
3. Kear, G. Development of the all vanadium redox flow battery for energy storage: a review of technological, financial and policy aspects / G. Kear, A. A. Shah, F. C. Walsh // International Journal of Energy Research. – 2012. – Vol. 36, № 11. – pp. 1105–1120.
4. Резниченко, В. А. Титаномагнетиты – сырье для новой модели производства / В.А. Резниченко, Г. Б. Садыхов, И. А. Карязин. // Металлы. – 1997. – № 6. – С. 3-7.
5. Садыхов Г. Б. Разработка научных основ и технологии комплексного использования титаномагнетитов с высоким содержанием диоксида титана: дисс. ... д-ра. техн. наук: 05.16.02/ Садыхов Гусейнгулу Бахлул оглы – М., 2001. – 311 с.

