

composition is corrected; the latter at the second stage – at temperatures 1450-1500 °C, it is used for iron reduction with subsequent iron conversion into pig iron. The technique permits utilize completely all slag components. So 95 % of copper moves to metallized alloy, the slag of second stage of reduction contains only 0.02 % Cu, 2-5 % Fe, and 0.2 % of sulfur. Copper-containing alloys go to conversion; lead and zinc pass to fumes. Resulted demetallized slag can use in construction products. Moreover, the hot slag after second stage of degrading can use as excellent flux for conversion; it is particularly true in reprocessing of rich mattes to produce blister copper since this process runs with heavy heat balance.

Keywords: converter slag, reduction, degraded slag, pig iron, copper-containing alloy, high temperature, pyrometallurgy, blister copper

Поступила 13.03.2018

УДК 669.1/2 3/295:622 – 15:622.788/7 621.928.8
МРНТИ 53.37.35
<https://doi.org/10.31643/2018/6445.7>

Комплексное использование
минерального сырья. № 2. 2018.

А. А. УЛЬТАРАКОВА^{1*}, *М. И. ОНАЕВ*¹, *К. К. КАСЫМЖАНОВ*¹, *А. М. ЕСЕНГАЗИЕВ*^{1,2}

¹ *Институт металлургии и обогащения, Алматы, Казахстан, *e-mail: ult.alma@mail.ru*

² *Казахский национальный исследовательский технический университет имени К. И. Сатпаева, Алматы, Казахстан*

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ ПАРАМЕТРОВ ПЛАВКИ И КОНВЕРТИРОВАНИЯ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩЕГО РАСПЛАВА С ПОЛУЧЕНИЕМ ВАНАДИЙСОДЕРЖАЩЕГО ШЛАКА

Received: 19 February 2018 / Peer reviewed: 04 April 2018 / Accepted: 21 May 2018

Резюме: Разработка комплексной технологии переработки титаномагнетитового концентрата Масальского месторождения позволит получать железосодержащий сплав и ванадиевый продукт. Переработка масальского концентрата включает восстановительный обжиг, магнитную сепарацию огарка, плавление крупной фазы восстановленного металла и магнитной фракции огарка, а также дальнейшее конвертирование чугуна с получением ванадийсодержащего шлака и железосодержащего сплава. В данной работе основным направлением являлось определение оптимальных параметров плавки и конвертирования железосодержащего расплава с получением ванадийсодержащего шлака. Плавление магнитной фракции и класса +0,1 мм огарка после восстановительного обжига проводили при температурах 1400, 1450 и 1500 °C. Выявлено, что оптимальной температурой плавки класса +0,1 мм и магнитной фракции огарка является 1450 °C при выдержке 20 мин. Химический, минералогический и электронно-зондовый анализы полученных сплавов показали, что после плавления, фазы становятся более однородными, структурированными и магнитными. Состав железистой матрицы состоит на 88-90 % из восстановленного железа и включений марганца около 7 %. Агрегативная структура матрицы обусловлена наличием округлых, овальных обособлений с цементирующей массой, выявляемых при относительно больших увеличениях. Ванадий во всех пробах концентрируется в интерстициях между округлыми железистыми обособлениями. Углерод совместно с железом находится в крупных включениях. Состав полученных чугунов, мас. %: 88,3-90,2 Fe_{общ}; 0,286-0,354 V; 0,012-0,236 Ti; 3,54-4,06 C. Конвертирование чугунов проводилось на лабораторной установке, состоящей из камерной печи фирмы «Keji», расходомера воздуха, насоса для подачи воздуха 2FY-1B. Были определены параметры конвертирования чугунов: температурный интервал 1200-1450 °C, продолжительность 110 мин при подаче воздуха 5 - 10 л/мин. Получены ванадийсодержащие шлаки следующего состава, мас. %: 13,8-16,05 V₂O₅; 35,9-42,8 Fe_{общ}; 3,5-11,17 TiO₂; 3,78-17,66 SiO₂; 1,6-2,9 Cr; 5,95-9,5 Mn. Состав железосодержащих сплавов, мас. %: 96,8-97,1 Fe_{общ}; 0,11-0,26 Ti; 0,1-0,14 V; 0,78-1,2 C; 0,1-0,13 Si; 0,035-0,041 Cr; 0,3-0,4 Mn. Полученные чугуны и ванадиевые шлаки соответствуют по содержанию примесных компонентов существующим аналогам.

Ключевые слова: титаномагнетит, оксид железа, углерод, твердофазное восстановление, магнитная сепарация, плавление, чугун, конвертирование, ванадий, шлак

Введение. Рудные титаномагнетитовые концентраты (ТМК) по содержанию диоксида титана подразделяются на бедные (до 4 % TiO₂) и высокотитанистые (~ 10 % TiO₂). Восстановительную плавку бедных ТМК с

получением ванадиевого чугуна с 0,3-1,5 % V ведут в доменных печах (Россия, Китай). Ванадиевый чугун перерабатывают далее до стали дуплекс-процессом с получением ванадиевых шлаков [1-5].

В настоящее время в России ванадиевую продукцию получают доменной плавкой на Нижне-Тагильском металлургическом комбинате (НТМК) и Чусовском металлургическом заводе (ЧусМЗ) при переработке титаномагнетитов Качканарского месторождения. Содержание TiO_2 в агломерате составляет 2,6 %, в доменных шлаках – 10-12 %, из которых титан не извлекают.

Предприятие «ВанадийТулаЧерМет» перерабатывает ванадиевый шлак НТМК с получением пентаоксида ванадия и феррованадия.

Плавка в доменных печах НТМК окатышей и агломерата, офлюсованных до основности 1,2-1,3 ед., показала, что не устраняется одна из главных трудностей плавки титаномагнетитов – образование тугоплавких карбонитридов титана на поверхности кокса, в гарнисаже и в шлаковом расплаве. Заращение коксовой насадки и затрудненный транспорт продуктов плавки при выпуске приводят к снижению газопроницаемости столба шихты и неритмичной работе печей [6].

Титаномагнетиты станут в будущем основным источником железорудного сырья в связи с истощением запасов богатых железных руд.

Данные руды обладают рядом преимуществ – они легкообогатимы, содержат малое количество вредных примесей (фосфор и сера). К непосредственно железорудному сырью относятся титаномагнетитовые руды, в которых содержание TiO_2 не более 2 %, например это Гусевогорское и Качканарское месторождения в России. К этой категории можно отнести титаномагнетитовые руды Теминбулакского (Республика Узбекистан), Масальского и Велиховского месторождений (Казахстан) [7].

Японской компанией «Kobe Steel», был разработан один из перспективных вариантов двухстадиального процесса названный ITmk-3 и являющийся комбинацией технологии FASTMET и электродуговой печи [6]. Рудоугольные окатыши непрерывно загружаются на углеродистую постель вращающегося пода карусельной печи, где они за один оборот проходят все стадии обработки: нагрев, металлизацию, шлакообразование, плавление, довосстановление, коагуляцию чугуна и охлаждение. Шлаковая фаза образуется и нагревается медленнее металлической и после достижения ею пиропластического состояния расплавленный восстановленный металл быстро

коагулирует. Весь процесс длится около 12 минут. После затвердевания и охлаждения образуются так называемые «железные пельмени» (наггеты), которые выгружают через окно выдачи, грохочением отделяют от них оборотный уголь и шлак измельчают, сепарируют, и чугун направляют в электроплавку на сталь. Наггетами считают чугунные гранулы диаметром более 2 мм, хорошим результатом – выход наггетов 100 % от загружаемого с шихтой железа. Выход, превышающий 100 %, говорит о наличии в наггетах примесей (углерода, шлака, легирующих элементов) [8-10].

Устойчивая тенденция увеличения выплавки высококачественной стали в электропечах, и возрастание дефицита металлолома, требуют вовлечения в производство его заменителей – железа прямого получения. Металлизация титаномагнетитов особенно перспективна в связи с содержанием в них ванадия, степень извлечения которого при внедоменной переработке почти в два раза выше, чем по схеме «доменная печь – конвертер» [11,12,13].

В процессе конвертирования ванадий содержащих чугунов получается низкоуглеродистый сплав в виде стали и конвертерный шлак, обогащенный ванадием. В мировом производстве ванадия 50 % его добывают из железных руд [14,15].

Титаномагнетитовые руды являются комплексными железотитанованадиевыми рудами, в которых содержание и соотношение железа, титана и ванадия может варьироваться в широких пределах. Так, для месторождения Масальское соотношение этих компонентов составляет: $Fe:TiO_2:V_2O_5=1:0,073:0,007$. Для эффективной переработки масальских титаномагнетитовых концентратов одним из главных направлений является получение ванадийсодержащего промпродукта [16].

Ванадийсодержащий железорудный концентрат подвергают восстановительной плавке в доменной или электропечах, при этом ванадий полностью переходит в чугун. При последующей окислительной продувке чугуна в конвертере ванадий концентрируется в конвертерном шлаке, содержащем обычно 10-20 % пентаоксида ванадия. Ванадиевый шлак подвергают окислительному обжигу с добавками оксидов щелочных и щелочноземельных металлов, далее проводят выщелачивание ванадия в раствор [17, 18, 19, 20]. После восстановительного обжига масальского ТМК

восстановленное железо и магнитную фракцию огарка необходимо переплавить и конвертировать для уменьшения углерода в железном сплаве и перевода ванадия в оксидную форму с получением ванадиевого шлака. В связи с этим, целью данной работы является определение оптимальных параметров плавки и конвертирования железосодержащего расплава с получением ванадийсодержащего шлака.

Экспериментальная часть. Объектом исследования являются чугуны, полученные путем плавления магнитной фракции и восстановленного железа класса +0,1 мм огарка после восстановительного обжига масальского титаномагнетитового концентрата при температуре 1450 °С. Восстановление проводили в камерной печи. Нагрев и охлаждение печи проводились в атмосфере аргона. Брикетты изготавливались из шихты, включающей ТМК, антрацит, флюс сода, связующее. После восстановительного обжига огарок измельчали и пропускали через сито 0,1 мм. Класс +0,1 мм был представлен металлической фракцией восстановленного железа.

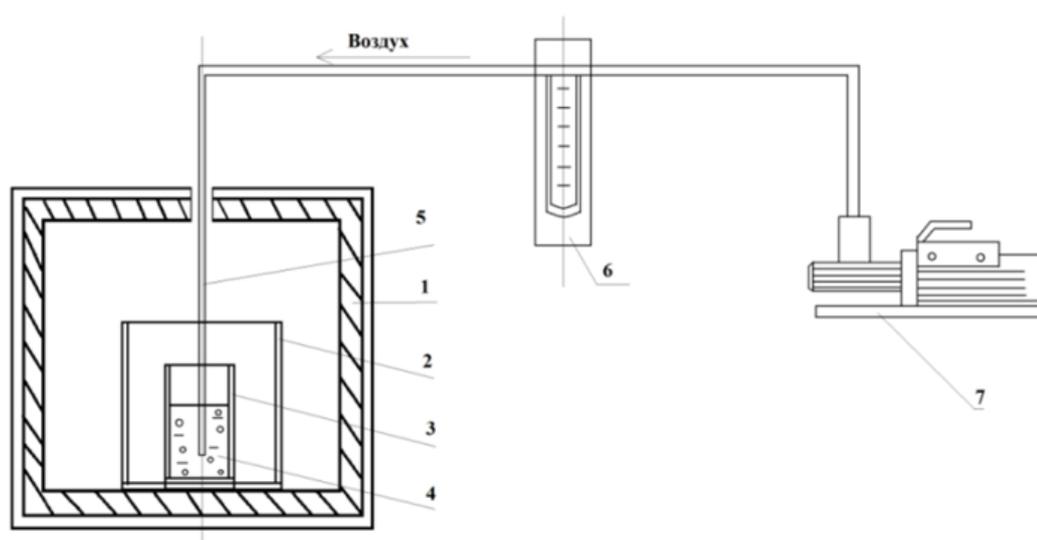
Класс -0,1 мм направляли на мокрую магнитную сепарацию.

Полная методика и параметры восстановительного обжига масальского титаномагнетитового концентрата приведены в работе [21].

Методика проведения эксперимента данной работы состояла в плавлении в камерной печи «Кежіа» магнитной фракции и класса +0,1 мм

огарков при температурах 1400, 1450, 1500 °С. Взвешенные магнитную фракцию и класс +0,1 мм огарков помещали в графитовый тигель, предварительно на дно тигля укладывали постель из металлургического кокса навеской 4 г. Графитовый тигель с навеской ставили в защитный алундовый тигель и помещали в печь. Опыты в печи проводили в следующем режиме. Задавалась программа в печи на нагрев до необходимой температуры со скоростью 15 градусов в минуту, затем выдержка 20 мин при этой температуре. После печь отключалась. Нагрев, выдержка и охлаждение печи проводились в атмосфере воздуха. Пробы полученных чугунов подразделялись в зависимости от температуры плавления, так пробы 1 и 4 плавилась при температуре 1400 °С, проба 2 плавилась при температуре 1450 °С, проба 3 плавилась при температуре 1500 °С. Продукты плавки титаномагнетитового концентрата при различных режимах изучались минералогическими методами в отраженном свете с использованием микроскопа LEICA DM2500P. Состав всех проб и составляющих их фаз изучался на электронно-зондовом микроанализаторе марки JEOL JXA 8230 Electron Probe Microanalyzer с целью диагностики фаз, состоящих из V, Ti, Fe²⁺, Fe⁰, Cr, Mn и форм их нахождения.

Лабораторная установка для конвертирования чугунов представлена на рисунке 1.



1 – камерная печь «Кежіа», 2 – защитный алундовый тигель, 3 – алундовый тигель, 4 – расплав чугуна, 5 - алундовая трубка, 6 – расходомер воздуха, 7 – насос для подачи воздуха 2FY-1B

Рисунок 1 – Установка для конвертирования чугуна

Установка состоит из камерной печи фирмы «Кејја», в камере печи был установлен первый защитный алундовый тигель, в него был помещен второй, меньшего диаметра (\varnothing 30 мм), алундовый тигель с навеской чугуна 100 г. При нагреве печи до 1200 °С чугун расплавлялся и в него через алундовую трубку подавали воздух с расходом 5 л/мин. Через 40 – 45 минут по мере полного расплавления железа подачу воздуха увеличивали до 10 л/мин. Алундовая трубка через верхнюю часть печи была последовательно соединена с расходомером и двухступенчатым насосом модели 2FY-1B, с помощью которого нагнетался воздух.

После процесса конвертирования печь отключалась, и проба остывала в печи.

Опыты по конвертированию были проведены при температуре 1200 - 1450 °С, так как основу металлического каркаса составляет сплав железа с 3,5-4 % и углерода с температурой плавления в интервале 1147-1250 °С. Воздух начинали подавать при температуре 1200 °С с расходом 5 л/мин и по истечении определенного времени расход воздуха увеличивали до 10 л/мин.

Первый опыт по конвертированию был проведен в интервале температур 1200-1500 °С в течение 110 минут, воздух начали подавать при температуре 1200 °С с расходом 5 л/мин, по истечении 40 мин подачу воздуха увеличили до 10 л/мин, но при этом началось дальнейшее повышение температуры вероятно за счет экзотермических реакций. Всего израсходовали 900 л воздуха.

Второй опыт был проведен в интервале температур 1200-1450 °С в течение 140 минут, воздух начали подавать при температуре 1200 °С с расходом 5 л/мин, по истечении 20 мин подачу воздуха увеличили до 10 л/мин. В этом опыте было израсходовано 1000 л воздуха.

Третий опыт был проведен в интервале температур 1200-1450 °С в течение 110 минут, воздух начали подавать при температуре 1200 °С с расходом 10 л/мин. Израсходовано 1100 л. воздуха.

Четвертый опыт был проведен в интервале температур 1200-1450 °С в течение 110 минут, воздух начали подавать при температуре 1200 °С с расходом 11 л/мин. Было израсходовано 1200 л воздуха

Обсуждение результатов. После плавления все пробы чугунов характеризовались более однородными и структурированными фазами железа и углерода по сравнению с восстановленным железом класса +0,1 мм в огарке. В таблице 1 представлен их химический состав.

Сплавы на основе железа от плавки магнитной фракции и класса +0,1 мм огарка сдавали на минералогический и электронно-зондовый анализы. Из сплавов были сделаны брикет-шлифы.

Проба 1 представляла брикет сплава, полученного при температуре плавки 1400 °С, материал пробы 1 изучался в полированном аншлифе. Сам образец внешне представляет собой монолитный сплав черного цвета, сильно магнитный. В отраженном свете на плоскости аншлифа материал сплава имеет чисто белый цвет с едва заметной агрегативной зернистостью, благодаря светлым желтоватым едва заметным интерстициям округлых «микрозерен».

Характеризуется металл очень высокой металлической отражательной способностью, изотропией (рисунок 2). На фоне основной довольно однородной массы выделяются очень мелкие черные выделения. Железистая матрица с содержанием железа 85,95-86,26 % в своем составе содержит примесь марганца в количестве 6,55-6,65 %. В интерстициях между округлыми зернами железистого агрегата концентрируется ванадий.

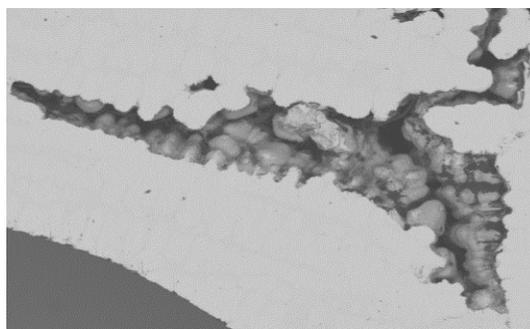


Рисунок 2 - Проба 1. Включения соединений с пятнистой неоднородной окраской, состоящих из карбид-оксида железа. Режим EDS, $\times 50$.

Проба 2 представляет брикет сплава, полученного при температуре плавки 1450 °С, внешне проба 2 в виде полированного аншлифа от предыдущей мало отличается. Поверхность железистой матрицы трещиноватая, она разбита беспорядочно ориентированными микро-трещинками черного цвета (рисунок 3).

Состав матрицы в разных точках варьирует по содержанию железа от 84,09 до 98,19 %, марганца – от нуля до 6,89 %. Черные микротрещинки заполнены карбидом железа состава Fe – 63,78 %, C – 35,68 %. Ванадий заполняет интерстиции между округлыми обособлениями во вмещающей матрице.

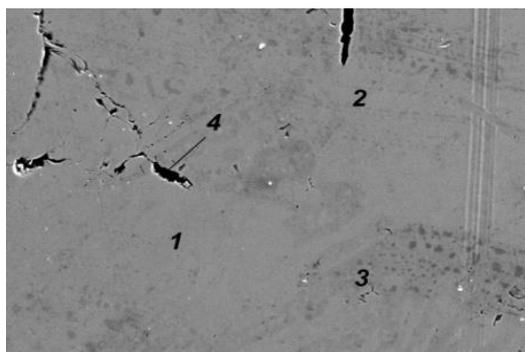


Рисунок 3 - Проба 2. Железистая матрица с вариациями содержаний железа от 84,09 до 98,19 %, марганца от 6,58 до 6,89 % (1,2,3) и серные карбид-железистые микротрещинки (4).
Режим EDS, $\times 500$.

Проба 3 представляет брикет сплава, полученного при температуре плавки 1500 °С и внешне аналогична пробе 2. Она не трещиноватая, но с четко выраженным агрегатным строением, представленным округлыми образованиями железистой матрицы с редкими микротрещинками, местами полосчатой текстурой (рисунок 4).

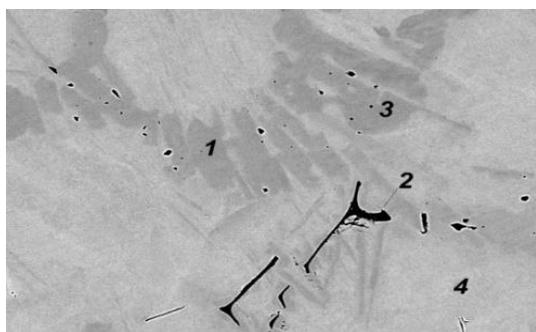


Рисунок 4 - Проба 3. Железистая матрица (1,3,4) с микротрещинками карбид-железа с марганцем, ванадием и титаном (2).
Режим EDS, $\times 500$

Состав матрицы марганцево-железистый с содержанием железа от 82,92 до 92,01 %, марганца от 7,19 до 7,61 % иногда с небольшой примесью углерода и ванадия. В микротрещинах железо составляет 56,64 %, марганец 4,43 %, ванадий 16,71 %, титан 12,98 %, углерод 9,24 %. Наряду с этим ванадий отмечается в микротрещине и в интерстициях между округлыми образованиями в железистой матрице, как и в предыдущих пробах.

Проба 4. Присутствуют крупные включения соединений неоднородной серо-

черной окраски, состоящие из карбид-оксида железа и оксида железа с марганцем (рисунок 5).

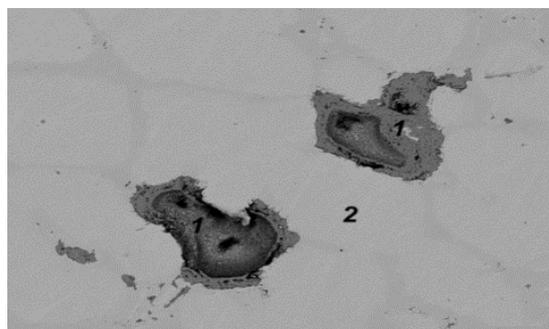


Рисунок 5 - Проба 4. Вкрапления оксида железа с марганцем (1) в марганецсодержащем металле (2).
Режим EDS, $\times 200$.

Состав железистой матрицы во всех пробах состоит из железа в количестве от 82 до 92 % и включений марганца – около 7 %. Агрегативная структура матрицы обусловлена наличием округлых, овальных обособлений с цементирующей массой, выявляемых под микроскопом и электронно-зондовых снимках при относительно больших увеличениях.

По данным электронно-зондовых анализов ванадий во всех пробах концентрируется в интерстициях между округлыми железистыми обособлениями. В пробе 3 наряду с вышеуказанным ванадием, в интерстициях находятся Fe 56,64 %, Mn 4,43 %, Ti 12,98 %, C 9,24 %.

Титан в значительном количестве присутствует только в пробе 3 в микротрещинах, в других пробах содержание его не более десятых долей процента. Углерод совместно с железом и реже с другими элементами находится в крупных включениях микротрещинах проб 2 и 3. Крупные включения, проанализированные в пробе 1 и 4, имеют пятнистое неоднородное строение и состоят в одном случае из карбида железа, в другом – из оксида железа с марганцем.

Во всех четырех опытах по окончании подачи воздуха образовывался расплав железа и ванадиевый шлак. При продувке чугуна воздухом или кислородом в конверторе примеси, содержащиеся в нем: Ti, V, Si, Cr, Mn, C – окисляются и переходят в шлак. В таблице 2 представлен химический состав ванадиевого шлака четырех опытов.

Содержание пентаоксида ванадия в шлаке третьего опыта составило 16,05 %, что больше чем содержание V_2O_5 в первом и втором опытах.

Таблица 2 – Содержание ванадиевых шлаков, полученных при конвертировании

№ опыта	Наименование продукта	Вес пробы, г	Выход, %	Состав, мас. %					
				Fe _{общ}	TiO ₂	V ₂ O ₅	SiO ₂	Cr ₂ O ₃	MnO
1	Ванадиевый шлак	3,05	2,95	39,1	11,17	13,8	17,66	2,9	9,1
2	Ванадиевый шлак	3,64	3,6	42,5	8,6	14,0	3,78	1,8	9,5
3	Ванадиевый шлак	3,32	3,3	35,9	9,5	16,05	12,67	1,9	5,95
4	Ванадиевый шлак	4,52	4,5	42,8	3,5	14,85	11,85	1,6	6,17

Таблица 3 – Содержание металла после процесса конвертирования

№ опыта	Наименование продукта	Состав мас. %						
		Fe _{общ}	Ti	V	C	Si	Cr	Mn
1	Железный сплав	96,9	0,26	0,1	0,78	0,1	0,04	0,4
2	Железный сплав	97,1	0,11	0,11	1,2	0,1	0,035	0,3
3	Железный сплав	96,8	0,12	0,13	1,0	0,12	0,041	0,37
4	Железный сплав	97,0	0,14	0,14	0,9	0,13	0,038	0,3

Возможно, что растворимость ванадия в чугуне при температуре 1450 °С являлась минимальной и было достаточно воздуха для максимального окисления ванадия и перевода его в шлак. В четвертом опыте при расходе воздуха 11 л/мин содержание ванадия составило 14,85 %.

Это связано по всей вероятности с избытком вводимого кислорода воздуха, что привело к переокислению железа. В таблице 3 представлен химический состав металла, полученный при конвертировании чугунов по результатам четырех опытов

По данным Чусовского металлургического завода (ЧусМЗ) средний химический анализ ванадиевых чугунов составляет, %: 0,48-0,55 V; 0,3-0,4 Si; 0,35-0,45 Mn; 0,25-0,3 Ti; 0,2-0,35 Cr. Примерное содержание основных компонентов в ванадиевых шлаках ЧусМЗ, %: 14,0-17,0 V₂O₅; 18,0-20,0 SiO₂; 26,0-32,0 Fe_{общ}; 6,0-10,0 MgO; 7,0-10,0 TiO₂; 5,0-9,0 Cr₂O₃; 0,7-1,5 CaO, что согласуется с литературными данными [22]. Полученные нами чугуны и ванадиевые шлаки соответствуют по содержанию примесных компонентов с существующими аналогами приведенных в [23, 24].

Выводы. 1. По результатам химического и минералогического анализов можно сказать, что после плавления восстановленного железа, его фазы становятся более однородными и структурированными.

Характеризуется металл очень высокой металлической отражательной способностью, очень магнитен. Установлено, что оптимальной температурой плавки класса +0,1 мм и магнитной

фракции огарка является 1450 °С при выдержке 20 мин.

2. Определены оптимальные параметры конвертирования железного сплава: температурный интервал 1200-1450 °С, продолжительность 110 мин при подаче воздуха 5-10 л/мин.

3. Проведенными исследованиями по конвертированию чугунов, полученных из масальского титаномагнетитового концентрата, показана возможность получения ванадийсодержащего шлака с содержанием ванадия 13,8-16,05 % и железосодержащего сплава с содержанием железа 96,8-97,1 %.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Yuan-yuan Zhu., Ling-yun Yi., Wei Zhao., Desheng Chen., Hong-xin Zhao., and Tao Qi. Leaching of vanadium, sodium and silicon from molten V-Ti-bearing slag obtained from low-grade vanadium-bearing titanomagnetite // International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials. – 2016. – V. 23. № 8. – P. 898–905. DOI: 10.1007/s12613-016-1305-1.
- 2 S. M. J. Mirazimia., F. Rashchia., E. Vahidib., N. Mostoufi. Optimization and Dissolution Kinetics of Vanadium Recovery from LD Converter Slag in Alkaline Media // Russian Journal of Non-Ferrous Metals. – 2016. – V. 57. № 5 – P. 395–404. DOI: 10.3103/S1067821216050126.
- 3 Saikat Samanta., Manik Chandra Goswami., Tapan Kumar Baidya., Siddhartha Mukherjee., and Rajib Dey. Mineralogy and carbothermal reduction behaviour of vanadium-bearing titaniferous magnetite ore in Eastern India // International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials. – 2013. – V. 20. № 10. – P. 917–924. DOI: 10.1007/s12613-013-0815-3
- 4 Jiang Diao., Yong Qiao., Xuan Liu., Xie Zhang., Xin Qiu., and Bing Xie. Slag formation path during dephosphorization process in a converter // International Journal

- of Minerals, Metallurgy and Materials. – 2015. – V. 22. № 12. – P. 1260–1265. DOI: 10.1007/s12613-015-1193-9.
- 5 M. Lindvall., J. Tikka., M. Berg., G. Ye., D. Sichen. Vanadium Extraction from a Fe–V (2.0 Mass%)–P (0.1 Mass%) Melt and Investigation of the Phase Relations in the Formed FeO–SiO₂-Based Slag with 20 Mass% V // *Journal of Sustainable Metallurgy*. – 2017. – V. 3. № 4. – P. 808–822. <https://doi.org/10.1007/s40831-017-0147-z>.
- 6 Зайко В.П., Жучков В.И., Леонтьев Л.И., Карноухов В.Н., Воронов Ю.И. Технология ванадийсодержащих ферросплавов. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2004. – 515 с.
- 7 Газалеева Г.И., Шихов Н.В., Сопина Н.А., Мушкетов А.А. Современные тенденции переработки титансодержащих руд // «Перспективы развития металлургии и машиностроения с использованиемвершенных фундаментальных исследований и НИОКР»: тр. науч.-практич. конф. с междунар. участием и элементами школы для молодых ученых. – Екатеринбург, Россия, 2015. – С. 32–39.
- 8 Леонтьев Л.И., Ватолин Н.А., Шаврин Н.С., Шумаков Н.С. Пирометаллургическая переработка комплексных руд. – М.: Металлургия, 1997. – 432 с.
- 9 Shuang-yin Chen and Man-sheng Chu. Metalizing reduction and magnetic separation of vanadium titanomagnetite based on hot briquetting // *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*. – 2014. – V. 21. № 3. – P. 225. DOI: 10.1007/s12613-014-0889-6.
- 10 Yi-min Zhang., Ling-yun Yi., Li-na Wang., De-sheng Chen., Wei-jing Wang., Ya-hui Liu., Hong-xin Zhao, and Tao Qi. A novel process for the recovery of iron, titanium, and vanadium from vanadium-bearing titanomagnetite: sodium modification–direct reduction coupled process // *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*. – 2017. –V. 24. № 5. – P. 504–511. DOI: 10.1007/s12613-017-1431-4.
- 11 Роцин В.Е., Асанов А.В., Роцин А.В. Возможности двухстадийной переработки концентратов титаномagnetитовых руд // *Электromеталлургия*. – 2010. – № 6. – С. 15–25.
- 12 Yu-lei Sui., Yu-feng Guo., Tao Jiang., Xiao-lin Xie., Shuai Wang., and Fu-qiang Zheng. Gas-based reduction of vanadium titanomagnetite concentrate: behavior and mechanisms // *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*. – 2017. – V. 24. № 1. – P. 10. DOI: 10.1007/s12613-017-1373-x.
- 13 Shuai Wang., Yufeng Guo., Tao Jiang., Lu Yang., Feng Chen., Fuqiang Zheng., Xiaolin Xie., and Minjun Tang. Reduction behaviors of iron, vanadium and titanium oxides in smelting of vanadium titanomagnetite metallized pellets // *The Minerals, Metals & Materials Society JOM*. – 2017. – V. 69. № 9. – P. 1646–1653. DOI: 10.1007/s11837-017-2367-x
- 14 Ализаде З.И., Садыхов Г.Б. Термодинамика восстановления титаномagnetитовых концентратов природным газом с участием соды // *Комплексное использование минерального сырья*. – Алма-Ата. – 1986. – № 11. – С. 28–32.
- 15 O. I. Nokhrina., I. D. Rozhikhina., V. I. Dmitrienko., M. A. Golodova., and Yu. A. Osipova. Treatment of Steel by Vanadium Converter Slag with Nitrogen Injection // “*Izvestiya VUZ. Chernaya Metallurgiya*.” – 2015. – № 8. – P. 557–560. DOI: 10.3103/S0967091215080136.
- 16 Воскобойников В.Г., Кудрин В.А., Якушев А.М. Общая металлургия / Учебник для вузов. – 6-изд., перераб. и доп. – М.: Академкнига. – 2005. – 768 с.
- 17 Guo-quan Zhang., Ting-an Zhang., Guo-zhi Lü., Ying Zhang., Yan Liu., and Zhuo-lin Liu. Extraction of vanadium from vanadium slag by high pressure oxidative acid leaching // *International Journal of Minerals*. – 2015. –V. 22. № 1. – P. 21–26. DOI: 10.1007/s12613-015-1038-6.
- 18 Xin-sheng Li and Bing Xie. Extraction of vanadium from high calcium vanadium slag using direct roasting and soda leaching // *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*. – 2012. – V. 19. № 7. – P. 595–601. DOI: 10.1007/s12613-012-0600-8.
- 19 Li-ying Liu., Tao Du., Wen-jun Tan., Xin-pu Zhang., and Fan Yang. A novel process for comprehensive utilization of vanadium slag // *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*. – 2016. – V. 23. № 2. – P. 156. DOI: 10.1007/s12613-016-1222-3.
- 20 Грейвер Н.С., Клушин Д.Н., Стригин И.А., Троицкий А.В. Основы металлургии. – М.: Государственное научно-техническое издательство литературы по черной и цветной металлургии. – 1961. – 24 с.
- 21 Ультаракова А.А., Найманбаев М.А., Онаев М.И., Малдыбаев Г.К., Алжанбаева Н.Ш. Определение оптимальных условий восстановительного обжига и магнитной сепарации низкотитанистых титаномagnetитов // *Комплексное использование минерального сырья*. – 2016. – № 1. – С. 37–47.
- 22 Лякишев Н.П., Слотвинский-Сидак Н.П., Плинер Ю.Л., Лаппо С.И. Ванадий в черной металлургии. – М.: Металлургия. – 1983. – С. 35-36.
- 23 Junyi Xiang, Qingyun Huang, Xuewei Lv, Chenguang Bai. Effect of Mechanical Activation Treatment on the Recovery of Vanadium from Converter Slag // *Metallurgical and Materials Transactions B*. – 2017. – V. 48. № 5. – P. 2759-2767. DOI: 10.1007/s11663-017-1033-6
- 24 L. A. Smirnov, V. A. Rovnushkin, and A. L. Smirnov. Formation and Phase_Mineralogical Composition of Converter Slags // *Russian Metallurgy (Metally)*. – 2015. – V. № 3. – P. 191–198. DOI: 10.1134/S0036029515030088

REFERENCES

- 1 Yuan-yuan Zhu., Ling-yun Yi., Wei Zhao., De-sheng Chen., Hong-xin Zhao., and Tao Qi. Leaching of vanadium, sodium, and silicon from molten V-Ti-bearing slag obtained from low-grade vanadium-bearing titanomagnetite. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*. **2016**. 23. 8. 898–905. DOI: 10.1007/s12613-016-1305-1 (in Eng).
- 2 S. M. J. Mirazimia., F. Rashchia., E. Vahidib., and N. Mostoufi. Optimization and Dissolution Kinetics of Vanadium Recovery from LD Converter Slag in Alkaline Media. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*. **2016**. 57. 5. 395–404. DOI: 10.3103/S1067821216050126 (in Eng).
- 3 Saikat Samanta., Manik Chandra Goswami., Tapan Kumar Baidya., Siddhartha Mukherjee., and Rajib Dey. Mineralogy and carbothermal reduction behaviour of vanadium-bearing titaniferous magnetite ore in Eastern India. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*. **2013**. 20. 10. 917–924. DOI: 10.1007/s12613-013-0815-3. (in Eng).
- 4 Jiang Diao., Yong Qiao., Xuan Liu., Xie Zhang., Xin Qiu., and Bing Xie. Slag formation path during dephosphorization process in a converter. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*. **2015**. 22. 12. 1260–1265. DOI: 10.1007/s12613-015-1193-9 (in Eng).
- 5 M. Lindvall., J. Tikka., M. Berg., G. Ye., D. Sichen. Vanadium Extraction from a Fe–V (2.0 Mass%)–P (0.1 Mass%) Melt and Investigation of the Phase Relations in the Formed FeO–SiO₂-Based Slag with 20 Mass% V. *Journal of Sustainable Metallurgy*. **2017**. 3. 4. 808–822. <https://doi.org/10.1007/s40831-017-0147-z> (in Eng).

- 6 Zajko V.P., Zhuchkov V.I., Leont'yev L.I., Karnoukhov V.N., Voronov Yu.I. *Tekhnologiya vanadijsoderzhashchikh ferrosplavov*. (Technology of vanadium-containing ferroalloys). Moscow.:IKTs «Akademkniga». **2004**. 515. (in Russ).
- 7 Gazaleyeva G.I., Shikhov N.V., Sopina N.A., Mushketov A.A. *Sovremennye tendentsii pererabotki titansoderzhashchikh rud* (Modern trends in processing of titanium-containing ores), *Trudy nauch.-praktich. konf. s mezhdunarodnym uchastiyem i ehlementami shkoly dlya molodykh uchenyykh «Perspektivy razvitiya metallurgii i mashinostroeniya s ispol'zovaniem zavershennykh fundamental'nykh issledovaniy i NIOKR»* (Proceedings of the scientific-practical. conf. with international participation and elements of the school for young scientists «Prospects for the development of metallurgy and engineering with the use of completed fundamental research and R & D»). Ekaterinburg, Russia, **2015**. 32–3.9 (in Russ).
- 8 Leont'yev L.I., Vatolin N.A., Shavrin N.S., Shumakov N.S. *Pirometallurgicheskaya pererabotka kompleksnykh rud*. (Pyrometallurgical processing of complex ores) Moscow.: Metallurgiya. **1997**. 432. (in Russ).
- 9 Shuang-yin Chen and Man-sheng Chu. Metalizing reduction and magnetic separation of vanadium titanomagnetite based on hot briquetting. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*. **2014**. 21. 3. 225. DOI: 10.1007/s12613-014-0889-6 (in Eng).
- 10 Yi-min Zhang., Ling-yun Yi., Li-na Wang., De-sheng Chen., Wei-jing Wang., Ya-hui Liu., Hong-xin Zhao., and Tao Qi. A novel process for the recovery of iron, titanium, and vanadium from vanadium-bearing titanomagnetite: sodium modification–direct reduction coupled process. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*. **2017**. 24. 5. 504–511. DOI: 10.1007/s12613-017-1431-4. (in Eng).
- 11 Roshchin V.E., Asanov A.V., Roshchin A.V. *Vozmozhnosti dvukhstadiynoy pererabotki kontsentratsiy titanomagnetitovykh rud* (Possibilities of two-stage processing of concentrates of titanomagnetite ores), *Elektrometallurgiya=Electrometallurgy*. **2010**. 6. 15–25. (in Russ).
- 12 Yu-lei Sui., Yu-feng Guo., Tao Jiang., Xiao-lin Xie., Shuai Wang., and Fu-qiang Zheng. Gas-based reduction of vanadium titanomagnetite concentrate: behavior and mechanisms. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*. **2017**. 24. 1. 10. DOI: 10.1007/s12613-017-1373-x (in Eng).
- 13 Shuai Wang., Yufeng Guo., Tao Jiang., Lu Yang., Feng Chen., Fuqiang Zheng., Xiaolin Xie., and Minjun Tang. Reduction behaviors of iron, vanadium and titanium oxides in smelting of vanadium titanomagnetite metallized pellets. *The Minerals, Metals & Materials Society JOM*. **2017**. 69. 9. 1646–1653. DOI: 10.1007/s11837-017-2367-x (in Eng).
- 14 Alizade Z.I., Sadykhov G.B. *Termodinamika vosstanovleniya titanomagnetitovykh kontsentratsiy prirodnykh gazom s uchastiem sody* (Thermodynamics of reduction of titanomagnetite concentrates by natural gas with participation of soda). *Комплексное использование минерального сырья = Complex use of mineral materials*. Alma-Ata. **1986**. 11. 28–32. (in Russ).
- 15 O. I. Nokhrina., I. D. Rozhikhina., V. I. Dmitrienko., M. A. Golodova., and Yu. A. Osipova. Treatment of Steel by Vanadium Converter Slag with Nitrogen Injection. “*Izvestiya VUZ. Chernaya Metallurgiya.*” **2015**. 8. 557–560. DOI: 10.3103/S0967091215080136 (in Eng).
- 16 Voskoboynikov V.G., Kudrin V.A., Yakushev A.M. *Obshchaya metallurgiya* (General Metallurgy), *Uchebnik dlya vuzov. 6-izd. pererab. i dop* (Textbook for high schools. - 6-edition., processing and addition). Moscow.: Akademkniga. **2005**. 768. (in Russ).
- 17 Guo-quan Zhang., Ting-an Zhang., Guo-zhi Lü., Ying Zhang., Yan Liu., and Zhuo-lin Liu. Extraction of vanadium from vanadium slag by high pressure oxidative acid leaching. *International Journal of Minerals*. **2015**. 22. 1. 21–26. DOI: 10.1007/s12613-015-1038-6. (in Eng).
- 18 Xin-sheng Li and Bing Xie. Extraction of vanadium from high calcium vanadium slag using direct roasting and soda leaching. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*. **2012**. 19. 7. 595–601. DOI: 10.1007/s12613-012-0600-8. (in Eng).
- 19 Li-ying Liu., Tao Du., Wen-jun Tan., Xin-pu Zhang., and Fan Yang. A novel process for comprehensive utilization of vanadium slag. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*. **2016**. 23. 2. 156. DOI: 10.1007/s12613-016-1222-3. (in Eng).
- 20 Grejver N.S., Klushin D.N., Strigin I.A., Troitskiy A.V. *Osnovy metallurgii*. (Basics of Metallurgy). Moscow: State scientific and technical publishing house of literature on ferrous and non-ferrous metallurgy **1961**. 24. (in Russ).
- 21 Ul'tarakova A.A., Najmanbayev M.A., Onayev M.I., Maldybayev G.K., Alzhanbayeva N.Sh. *Opreделение optimal'nykh usloviy vosstanovitel'nogo obzhiga i magnitnoy separatsii nizkotitanistykh titanomagnetitov* (Determination of optimal conditions for regenerative roasting and magnetic separation of low-titanium titanomagnetites). *Комплексное использование минерального сырья = Complex use of mineral resources*. **2016**. 1. 37–47. (in Russ).
- 22 Lyakishev N.P., Slotvinskiy-Sidak N.P., Pliner Yu.L., Lappo S.I. *Vanadiy v chernoy metallurgii* (Vanadium in the ferrous metallurgy). Moscow. Metallurgy. **1983**. 35–36. (in Russ)
- 23 Junyi Xiang, Qingyun Huang, Xuwei Lv, Chenguang Bai. Effect of Mechanical Activation Treatment on the Recovery of Vanadium from Converter Slag. *Metallurgical and Materials Transactions B*. **2017**. 48. 5. 2759–2767. DOI: 10.1007/s11663-017-1033-6. (in Eng).
- 24 L. A. Smirnov, V. A. Rovnushkin, and A. L. Smirnov. Formation and Phase_Mineralogical Composition of Converter Slags. *Russian Metallurgy (Metally)*. **2015**. 3. 191–198. DOI: 10.1134/S0036029515030088. (in Eng).

ТҮЙІНДЕМЕ

Масальское кен орынындағы титаномангнетит концентратын қайта өңдеу тотықсыздандырып күйдіру, күйіндіні магнитті сепарациялау, тотықсызданған металдың ірі фазаларын және күйіндінің магниттік фракциясын балқыту, сонымен қатар шойынды одан әрі конверттеу арқылы ванадий қосындысы бар шлакты және темір қосындысы бар қорытпаны алуды қамтиды. Магнитті фракциялы және +0,1 мм класс күйіндіні балқытуды 1400, 1450 және 1500 °С температураларда тотықсыздандырып күйдіруден кейін жүргіздік. Күйіндінің магниттік фракциясы және +0,1 мм классты оптималды балқыту температурасы 1450 °С, ұсталыным 20 мин. Алынған қорытпалардың химиялық, минералогиялық және электрон-зондтық анализі, фазалардың балқытудан соң, біртекті, құрылымды және магнитті болатынын көрсетті. Темір матрицаның құрамы 88-90 % тотықсыздандырылған темірден және 7 % марганец қосындысынан түзілген. Матрицаның агрегативті

құрылымы, біршама үлкен ұлғайтуларда байқалатын цементтеуші массасы бар, домалақ, сопақша даралардың болуымен түсіндіріледі. Ванадий барлық пробаларда домалақ темір даралардың арасындағы интерстицияларда шоғырланады. Көміртегі темірмен бірге ірі қосындыларда болады. Алынған шойындардың құрамы, салмақ. %: 88,3-90,2 Fe_{общ}; 0,286-0,354 V; 0,012-0,236 Ti; 3,54-4,06 C. Шойынды конвертирлеу «Kejia» фирмасының камералық пешінен, ауа шығын өлшегішінен, ауа беретін 2FY-1B насосынан құралған лабораториялық қондырғыда жүргізілді. Шойындардың конвертирлеу параметрлері анықталды: температура интервалы 1200-1450 °C, ауа берісі 5 - 10 л/мин кезіндегі ұзақтылық 110 мин. Құрамы келесідей ванадий қосындысы бар шлактар алынған, салмақ. %: 13,8-16,05 V₂O₅; 35,9-42,8 Fe_{общ}; 3,5-11,17 TiO₂; 3,78-17,66 SiO₂; 1,6-2,9 Cr; 5,95-9,5 Mn. Темір қосындысы бар қорытпалардың құрамы, салмақ. %: 96,8-97,1 Fe_{общ}; 0,11-0,26 Ti; 0,1-0,14 V; 0,78-1,2 C; 0,1-0,13 Si; 0,035-0,041 Cr; 0,3-0,4 Mn. Біз алған шойындар мен ванадий шлактарының құрамындағы қоспалы компоненттердің мөлшері кездесетін аналогтарымен сәйкес келеді.

Түйін сөздер: титаномагнетит, темір оксиді, көміртегі, қаттыфазалы тотықсыздану, магниттік сепарация, балку, шойын, конвертирлеу, ванадий, шлак.

ABSTRACT

The development of a comprehensive technology for processing titanomagnetite concentrate at the Masalsky field will enable the production of an iron-containing alloy and a vanadium product. The processing of the titanomagnetite concentrate of the Masalsky deposit includes rework firing, magnetic separation of the cinder, the melting of a large phase of the reduced metal and the magnetic fraction of the cinder, and further conversion of the cast iron to produce vanadium-containing slag and iron-containing alloy. In this paper, the main direction was to determine the optimal melting parameters and convert the iron-containing melt to produce a vanadium-containing slag. Melting of the magnetic fraction and class +0.1 mm of cinder after reduction firing was carried out at temperatures of 1400, 1450 and 1500 °C. It was found that the optimum melting temperature of the class +0.1 mm and the magnetic fraction of the cinder is 1450 °C for 20 min. Chemical, mineralogical and electron probe analysis of the obtained alloys showed that after melting the phases become more homogeneous, structured and magnetic. The composition of the glandular matrix consists of 88-90 % of reduced iron and manganese inclusions of about 7 %. The aggregative structure of the matrix is due to the presence of rounded, oval separations with a cementing mass, detected at relatively high magnifications. Vanadium in all samples is concentrated in the interstices between the rounded ferruginous segregations. Carbon together with iron is in large inclusions. Composition of the obtained cast iron, wt. %: 88.3-90.2 Fe_{comm}; 0.286-0.354 V; 0.012-0.236 Ti; 3.54-4.06 C. The cast iron was converted into a laboratory unit consisting of a Kejia chamber furnace, an air flow meter, an air supply pump 2FY-1B. The parameters of the conversion of cast iron were determined: a temperature interval of 1200-1450 °C, a duration of 110 minutes with an air supply of 5-10 liters / min. Vanadium-containing slags of the following composition, wt. %: 13.8-16.05 V₂O₅; 35.9-42.8 Fe_{comm}; 3.5-11.17 TiO₂; 3.78-17.66 SiO₂; 1.6-2.9 Cr; 5.95-9.5 Mn. The composition of iron-containing alloys, wt. %: 96.8-97.1 Fe_{comm}; 0.11-0.26 Ti; 0.1-0.14 V; 0.78-1.2 C; 0.1-0.13 Si; 0.035-0.40 Cr; 0.3-0.4 Mn. The cast iron and vanadium slag obtained by us correspond to the existing analogues in terms of the content of impurity components.

Key words: titanomagnetite, iron oxide, carbon, solid-phase reduction, magnetic separation, melting, cast iron, conversion, vanadium, slag

Поступила 19.02.201