

Ж. К. ДЖУРКАНОВ, М. А. НАЙМАНБАЕВ*, Н. Г. ЛОХОВА, М. Н. КВЯТКОВСКАЯ,
Б. Н. БАРКЫТОВА

*Институт металлургии и обогащения, Алматы, Казахстан, *madali_2011@inbox.ru*

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ЭФФЕКТИВНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ РАЗЛИЧНЫХ УГЛЕРОДИСТЫХ ВОССТАНОВИТЕЛЕЙ ПРИ КАРБОТЕРМИЧЕСКОМ ВОССТАНОВЛЕНИИ ОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЖЕЛЕЗА И ТИТАНА

Резюме: На восстановимость оксидов железа и титана, входящих в состав титаномагнетитового концентрата, в процессе обжига большое влияние оказывают основные факторы: температура, восстановитель и флюсующая добавка. Наиболее распространено применение в качестве флюса – карбоната натрия. Различные виды углеродистого восстановителя различаются по степени кристаллизации углерода, и, чем ближе структура к структуре графита, тем хуже реакционная способность углерода: выше энергия активации и ниже степень развития взаимодействия углерода с его диоксидом с образованием активного восстановителя оксида углерода СО. С целью изучения влияния вида твердого углеродистого восстановителя на твердофазное восстановление титаномагнетитового концентрата проведено термогравиметрическое исследование взаимодействия антрацита, металлургического кокса и спецкокса, полученного из малозольного газового угля, с титаномагнетитовым концентратом. В процессе обжига в интервале температур 450-500 °С Fe_3O_4 переходит в $\gamma-Fe_2O_3$, а в интервале 500-600 °С гематит взаимодействует с карбонатом натрия с образованием $NaFeO_2$. Эти реакции являются общими как для шихты с антрацитом или металлургическим коксом, так и для шихты со спецкоksom. Дериватограмма шихты, включающей спецкок, заметно отличается от дериватограмм шихты как с антрацитом, так и с металлургическим коксом. Термозффекты, характеризующие образование легковосстановимого феррита натрия, разрушение ильменита с образованием вюстита, который восстанавливается до металлического железа, и титанатов натрия сдвинуты в область более низких температур. Результаты исследования восстановимости титаномагнетитового концентрата антрацитом, металлургическим коксом и спецкоksom, полученным из малозольного газового угля, показали, что спецкок обладает значительно большей реакционной способностью по сравнению с антрацитом и металлургическим коксом.

Ключевые слова: титаномагнетитовый концентрат, термогравиметрический анализ, антрацит, металлургический кокс, спецкок, титанаты натрия.

Введение. Известно, что основной пирометаллургической переработки оксидных руд и концентратов являются процессы жидко- и твердофазного восстановления, обеспечивающиеся свойствами углерода, который при обычных условиях химически малоактивен, однако при нагревании проявляет высокую реакционную способность.

Физико-химические свойства различных углеродистых материалов изменяются в широких пределах. Обладающие высокой степенью дисперсности, меньшей структурной упорядоченностью и повышенной поверхностной энергией, древесный уголь, торфяной полукок, бурые угли, каменные угли низкой степени метаморфизма отличаются высокой восстановительной активностью и низкой электрической проводимостью.

Конечная стадия структурного упорядочения углей – графит. С приближением к этому состоянию у углеродистых материалов снижается вос-

становительная активность при взаимодействии с оксидами.

Основной восстановитель, применяемый при получении металлов и сплавов карботермическим способом – это металлургический кокс.

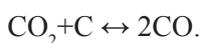
Производство кокса является наиболее крупной отраслью производства, основанной на использовании в качестве технологического сырья каменных углей. Доля затрат на уголь для коксования в структуре себестоимости кокса составляет 85-95 %, а доля стоимости кокса в себестоимости продукции большинства неомонных потребителей достигает 40-50 % [1]. Кроме того, истощение запасов коксующихся углей, снижение их качества обусловили интерес к недефицитным и дешевым углям.

Проведены исследования возможности использования угля месторождения Шубарколь в качестве восстановителя при углетермическом восстановлении железа из гематита [2-3]. Показа-

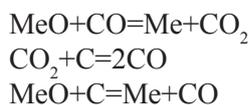
но, что шубаркольский уголь является более эффективным восстановителем, чем металлургический кокс, так как температуры начала перехода от одной стадии восстановления оксида железа к следующей при использовании угля в 1,5 раза меньше, чем у кокса, соответственно выше скорость реакций восстановления.

Проведены исследования по сравнению реакционной способности шубаркольского угля с антрацитом, графитом и коксом при восстановлении оксидов железа ильменита [4]. Установлено, что при восстановлении ильменитовых концентратов Сатпаевского месторождения шубаркольский уголь и антрацит оказались наиболее активными восстановителями, при 1000-1100°C металлургический кокс обладает меньшей реакционной способностью по сравнению с антрацитом даже при значительном измельчении.

Согласно [5] основным восстанавливающим агентом при карботермическом восстановлении является оксид углерода, образующийся при окислении углеродистого материала кислородом воздуха. Образующийся при восстановлении оксидов углекислый газ взаимодействует с углеродом по реакции Белла-Будуара:



Таким образом, процесс восстановления металлов из оксидов в общем виде можно представить реакциями:



Известно [6], что минеральные добавки щелочных, щелочноземельных металлов, железа, марганца ускоряют, а кадмия и алюминия замедляют взаимодействие углерода с его диоксидом.

В монографии [7] приведены результаты исследования кинетики взаимодействия диоксида углерода с твердым восстановителем в присутствии добавок карбоната кальция, хлорида натрия и карбоната натрия. Установлено, что наибольшее влияние оказывает карбонат натрия. Так, при введении соды в количестве 5 % скорость газификации возрастает в 1,8 раза, а в присутствии карбоната кальция – только в 0,9 раз.

В связи с этим, исследования карботермического восстановления железа и титана из титаномагнетитового концентрата проводили с добавкой соды.

Одним из способов переработки титаномагнетитовых концентратов является двухстадийное

получение титановых шлаков. На первой стадии осуществляется твердофазное восстановление оксидов железа, а на второй – плавка восстановленного материала с разделением титанового шлака и чугуна.

Основной задачей первой стадии является создание таких условий твердофазного восстановления железа, чтобы восстановление оксидов железа опережало образование шлаковой фазы и плавления шихты.

Цель работы – исследование влияния вида углеродистого восстановителя на карботермическое восстановление железа, титана из титаномагнетитового концентрата.

Экспериментальная часть. Методы анализа. Рентгенофлуоресцентный анализ осуществляли на спектрометре с волновой дисперсией Venus 200 PANalytical B.V. (PANalytical B.V., Голландия).

Химический анализ образцов выполнен на оптическом эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой Optima 2000 DV (США, Perkin Elmer).

Термический анализ выполняли с использованием прибора синхронного термического анализа STA 449 F3 Jupiter. Обработка результатов производилась посредством программного обеспечения NETZSCH Proteus.

Материалы. Титаномагнетитовый концентрат месторождения Тымлай, предоставленный ТОО «TENIR LOGISTIC», имел следующий химический состав, мас. % : TiO₂ 16,06; Fe_{общ.} 52,41; Fe₃O₄ 40,0 FeO 31,73; Al₂O₃ 2,5; SiO₂ 4,52; CaO 0,15; MgO 3,33; Основные фазы: магнетит Fe₃O₄; ильменит FeTiO₃; каолинит Al₂(Si₂O₅)₂(OH)₄; магнезит MgCO₃; клинохлорит (Mg,Fe)Al(Si₃Al)O₁₀(OH)₈. Карбонат натрия (кальцинированная сода) марки «хч».

Исследования проводили с использованием доступных и используемых в промышленности углеродистых материалов (таблица).

Таблица – Свойства углеродистых восстановителей

Показатели	Антрацит	Металлургический кокс	Спец-кокс
Технический анализ, мас.%			
A ^d (зольность)	3,73	16,30	2,41
W ^t (влажность)	2,31	1,05	3,19
V ^{daf} (летучие)	5,10	2,67	24,91
Содержание углерода, мас.%	90,2	79,7	69,2
Содержание серы, мас.%	0,18	0,96	0,10

Уголь месторождения Шубарколь относится к малозольным газовым углям. Эти угли представляют собой разновидность низкой стадии метаморфизма ископаемых углей и характеризуются присутствием гуминовых кислот, повышенным, по сравнению с каменным углем, содержанием в горючей массе кислорода и высоким содержанием летучих.

Спецкокс, полученный термоокислительным коксованием Шубаркольского угля, представляет собой твердый углеродистый восстановитель крупностью 5-25 мм, обладает развитой поровой структурой, сформированной как крупными порами, размером 150-300 мкм, так и более мелкими -0,5-1,0 мкм. [1].

Металлургический кокс имеет высокую зольность и низкое содержание летучих. К положительным качествам относится хорошая брикетированность с рудным материалом (превосходит все другие углеродистые восстановители).

Антрацит представляет собой высокую степень метаморфизма каменного угля, поэтому его восстановительная способность достаточно низкая [8].

Методика эксперимента. При проведении термического анализа из печного пространства прибора откачивается воздух (уровень достигаемого вакуума - 92 %) с последующей продувкой инертного газа в течение 5 мин. Нагрев проб осуществлялся со скоростью 10 °С/мин в атмосфере высокоочищенного аргона. Объем поступающего газа выдерживался в пределах 60 мл/мин.

При проведении экспериментов расчет количества твердого восстановителя, необходимого для восстановления оксидов с соблюдением равенства условий, проводили с учетом содержания углерода в материале. При составлении шихты соблюдалось массовое соотношение - титаномагнетитовый концентрат : сода : углерод = 1:0,051:0,054.

Результаты исследований и их обсуждение. Результаты термографических исследований смеси титаномагнетитового концентрата с содой и углеродистым восстановителем приведены на рисунке.

На всех дериватограммах на кривой ДТА проявляется экзотермический эффект при 486-490 °С, природа которого согласно [9], заключается в переходе магнетита Fe_3O_4 в гематит $\gamma-Fe_2O_3$. Возможен переход магнетита Fe_3O_4 в гематит $\alpha-Fe_2O_3$.

При слабом эндотермическом эффекте при 581-586 °С, сопровождающимся незначительной потерей массы, изменяется первоначальная структура каолинита: из октаэдрических слоев минерала выделяются OH^- - группы с образованием мета-

стабильной фазы – метакаолинита [10]. При температуре 500-600 °С, в результате взаимодействия гематита концентрата с содой образуется феррит натрия $\alpha-Na_2O \cdot Fe_2O_3$. Эти реакции являются общими для всех исследуемых смесей.

На кривых нагревания смесей титаномагнетитового концентрата, соды с антрацитом и с металлургическим коксом (рисунок а, б) присутствует эндотермический эффект при 772-789 °С, отражающий ряд процессов: разрушение метакаолинита с образованием алюмината натрия $NaAlO_2$ и силиката натрия Na_2SiO_3 , дегидратация хлорита [11], полиморфное превращение $\alpha-NaFeO_2$ в $\beta-NaFeO_2$.

Эндотермический эффект при 928-965 °С, проявившийся на дериватограммах исследуемых образцов, характерен для полиморфного превращения феррита натрия $\beta-NaFeO_2$ в $\gamma-NaFeO_2$ и восстановления магнетита Fe_3O_4 до вюститита FeO [12].

Кроме того, в интервале температур 700-900 °С оксид магния, образовавшийся при разложении магнезита, связывается с алюминием в шпинель $MgAl_2O_4$, а кальций концентрируется в силикатной фазе [13].

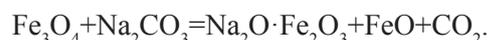
Восстановление ильменита сопровождается образованием металлического железа и высвобождением титана, который вступает во взаимодействие с карбонатом натрия, в результате чего связывается в титанаты. Эндотермический эффект при 1027 и 1054 °С (рисунок а, б) соответствует образованию из $Na_2O \cdot 2TiO_2$ рутила с одновременным образованием и расплавом Na_2TiO_3 [14].

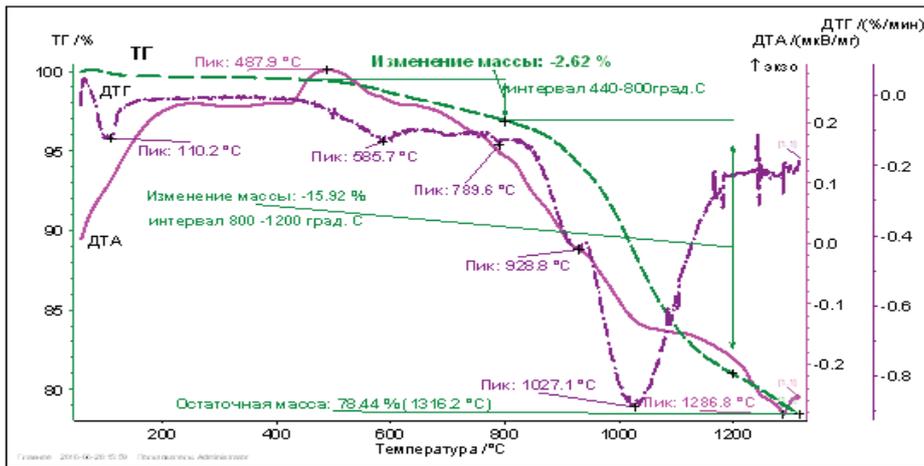
Повышение температуры до 1200 °С приводит к образованию легкоплавкого стекла и эндотермический эффект с экстремумом при 1287 °С является проявлением плавления одной из фазовых составляющих – $Na_2O \cdot CaO_3 \cdot SiO_2$ [15], так же возможно образование и плавление титаната железа $FeO \cdot 2TiO_2$ [16].

Надо отметить, что дериватограмма шихты, включающей спецкокс, заметно отличается от дериватограммы шихты как с антрацитом, так и с металлургическим коксом.

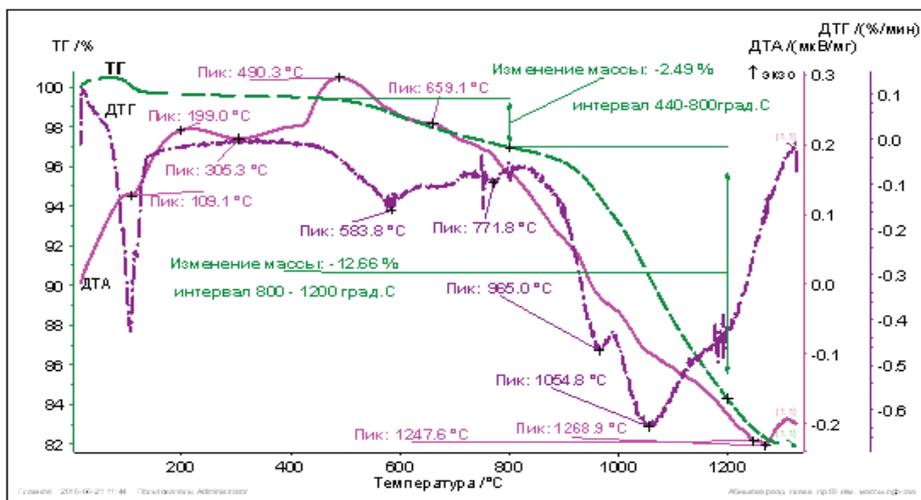
Резкая потеря массы образца начинается с 700 °С и сопровождается выделением в газовую фазу водорода и образующегося CO [17-18].

На кривой ДТГ наблюдается термоэффект при 865 °С (рисунок в), которому соответствует излом на кривой ДТА, характеризующий разложение магнетита в результате взаимодействия с содой по реакции [19]:

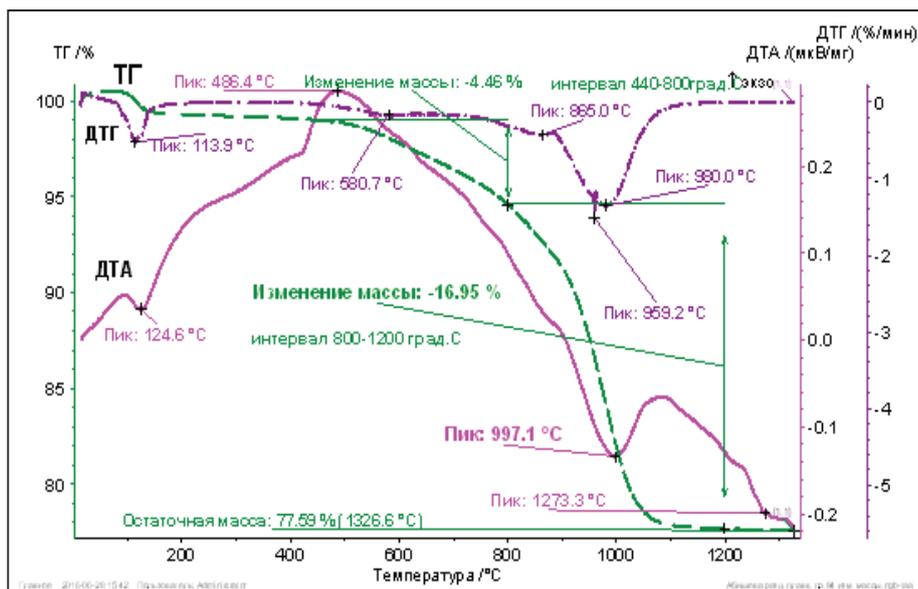




а



б



в

Рисунок – Дериватограммы смеси титаномagnetитового концентрата с содой и углеродистым восстановителем. а – антрацит, б – металлургический кокс, в – спецкокс

Одновременно с этим ильменит разрушается с образованием вюстит-та FeO, который восстанавливается до металлического состояния. Высвободившийся оксид титана реагирует с содой с образованием титанатов натрия $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{TiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{TiO}_2$ [20].

Эндотермический эффект на кривой ДТА с максимальным развитием при 997,1 °С отражает перекристаллизацию образовавшегося феррита натрия β -модификации в γ - NaFeO_2 [13] и плавление дититаната натрия $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{TiO}_2$, которому на кривой dDTA охлаждения соответствует экзоэффект кристаллизации при 978 °С, также на кривой dDTA охлаждения отмечен термоэффект полиморфного превращения металлического железа γ -Fe в α -Fe [15].

Надо отметить, что интенсивность максимума полиморфного превращения железа при 909-912 °С на кривой охлаждения dDTA наибольшая у спека шихты с металлургическим коксом, меньше у спека шихты с антрацитом, и самая слабая у спека шихты со спецкоксом.

Таким образом, процесс восстановления магнетита и ильменита спецкоксом проходит при более низких значениях температуры, чем металлургическим коксом и антрацитом, что совпадает с данными [21].

Выводы. Использование спексокса, полученного из угля месторождения Шубарколь, в качестве восстановителя титаномагнетитового концентрата при температуре процесса до 1200-1300°C приводит к образованию легковосстановимого феррита натрия и небольшого количества металлического железа, а титан связывается в титанаты натрия до появления легкоплавкого стекла ($t_{пл} = 1200-1300^\circ\text{C}$), что позволяет проводить твердофазное восстановление титаномагнетитового концентрата при более низких температурах с получением рыхлого спека, чем в случае применения металлургического кокса и антрацита, когда восстановление происходит при высоких температурах и сопровождается плавлением титанатов, восстановлением железа из шлаковой фазы с одновременным плавлением шлака с образованием стекла.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Ким В.А., Торговец А.К., Джундибаев М.К., Кударин С.К., Богоявленская О.А., Нурмуханбетов Ж.У. Получение низкофосфористого спексокса для электротермического производства из неспекающихся углей Шубаркольского месторождения // Повышение технического уровня горно-металлургических предприятий на основе инновационных технологий: матер. VII междунар. конф. – Усть-Каменогорск, Казахстан, 2013. – С. 296-298.
- 2 Калиакпаров А.Г., Никитин Г.М., Махметов М.Ж. Углетермическое восстановление железа из гематита // Комплексное использование минерального сырья. – 1993. – № 3. – С. 38-42.
- 3 Калиакпаров А.Г., Никитин Г.М. влияние летучих компонентов твердого топлива на процесс твердофазного восстановления железа // Комплексное использование минерального сырья. – 1994. – № 2. – С. 84-86.
- 4 Куламбаев Б.О., Павлов А.В., Онаев М.И., Степаненко А.С., Балхыбеков С.С. Выбор метода и плавка ильменитовых концентратов в индукционной печи // Комплексное использование минерального сырья. – 2005 – № 6 – С. 47-53.
- 5 Ростовцев С.Т. Теория металлургических процессов – М.: Металлургия, 1956. – 515 с.
- 6 Лыкасов А.А., Судариков М.В., Лопатка В.М. Условия равновесия фаз системы Fe-Ti-O // Вестник ЮУрГУ. Сер. металлур. – 2002. – №2. – С. 20-21.
- 7 Абдеев М.А., Колесников А.В., Ушаков Н.Н. Вельцевание цинк-свинцовсодержащих материалов. – М.: Металлургия, 1985. – 120 с.
- 8 Ульянов И.А., Солдатенков А.П., Дмитриев В.К. Угли СССР. Справочник. – М.: Госгортехиздат, 1962. – 320 с.
- 9 Будников Б.П., Гастлинг А.М. Реакции в смесях твердых веществ. – М.: Стройиздат. 1965. – 476 с.
- 10 Ибрагимов А.Т., Будон С.В. Развитие технологии производства глинозема из бокситов Казахстана. – Павлодар: Дом печати, 2010. – 304 с.
- 11 Mazukzlic K., Muskalik K. Oderednje sadzaje osnovnich mineral u baksitu acunskim I gratickim putem // Hemijska industrija. – 2012. – № 3. S. – 554-555.
- 12 Р. Циммерман, К. Гюнтер. Металлургия и металловедение. Справочник. – М.: Металлургия. 1982. – 479 с.
- 13 Ни Л.Б., Холяпина О.Б. Физико-химические свойства сырья и продуктов глиноземного производства. – Алма-Ата: Наука, 1978. – 247 с.
- 14 Алпатов А.В., Пидерин С.Н. Термодинамика оксидов

титана в металлургических шлаках // Металлы. – 2015. – №3. – С. 11-18.

- 15 Зефиоров А.П. Термодинамические свойства неорганических веществ. Справочник. – М.: Атомиздат, 1965. – 460 с.
- 16 Hou Y.Q., Xia G., Tao D.P., Yu X.H. Application of modified quasi-regular solution model to binary metallurgical molten slag systems // J. Iron steel res. Intern. – 2010. –V.17, № 10. –P. 13-17.
- 17 Глущенко И.М. Термический анализ твердых топлив. – М.: Металлургия. 1968. – 192 с.
- 18 Калиакпаров А.Г., Никитин Г.М. Особенности углетермического восстановления железа шубаркольским углем // Комплексное использование минерального сырья. – 1996. – № 6. – С. 40-43
- 19 Чижиков Д.М. Металлургия тяжелых цветных металлов. – М.: АН СССР. 1948. – 1058 с.
- 20 Садыков 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.
- 21 Онаев М.И., Куламбаев Б.О., Павлов А.В., Степаненко А.С., Уласок С.М. Исследование процесса плавки ильменитового концентрата с шубаркольским углем и флюсами // Комплексное использование минерального сырья. – 2005. – № 5. – С.57-61.

REFERENCES

- 1 Kim V.A., Torgovets A.K., Dzhundibaev M.K., Kudarinov S.K., Bogoyavlenskaya O.A., Nurmuhambetov Zh.U. *Poluchenie nizkofosforistogo spetskoxsa dlya ehlektrotermicheskogo proizvodstva iz nespekajushchixsya uglej Shubarkol'skogo mestorozhdeniya* (Getting low phosphoric special coke for electro-production of non-coking coals of Shubarkol field). *Povyuchenie tekhnicheskogo urovnya gorno-metallurgicheskikh predpriyatij na osnove innovatsionnykh tekhnologij: Mater. VII mezhdunar. Konf.* (Rising technical level of mining-metallurgical enterprises on the basis of innovation technologies: proceedings of VII internation. Conf.) Ust'-Kamenogorsk, Kazakhstan, **2013**. 296-298. (in Russ.).
- 2 Kaliakparov A.G., Nikitin G.M., Mahmetov M.Zh. *Ugletermicheskoe vosstanovlenie zheleza iz gematita* (Carbothermic iron recovery of hematite). *Kompleksnoe ispol'zovanie mineral'nogo syr'ya = Complex use of mineral resources*. **1993**. 3, 38-42. (in Russ.).
- 3 Kaliakparov A.G., Nikitin G.M. *Vliyanie letuchih komponentov tverdogo topliva na protsess tverdogaznogo vosstanovleniya zheleza* (The impact of volatile solid fuel components on the process of the solid-state reduction of iron). *Kompleksnoe ispol'zovanie mineral'nogo syr'ya = Complex use of mineral resources*. **1994**. 2, 84-86. (in Russ.).
- 4 Kulambaev B.O., Pavlov A.V., Onaev M.I., Stepanenko A.S., Balhybekov S.S. *Vybor metoda i plavka il'menitovykh kontsentratov v induktsionnoj pechi*. (The choice of method and smelting of ilmenite concentrates in an induction furnace). *Kompleksnoe ispol'zovanie mineral'nogo syr'ya = Complex use of mineral resources*. **2005**. 6, 47-53. (in Russ.).
- 5 Rostovtsev S.T. *Teoriya metallurgicheskikh protsessov* (Theory of metallurgical processes). MOSCOW: Metallurgizdat, **1956**. 515 (in Russ.).
- 6 Lykasov A.A., Sudarikov M.V., Lopatka V.M. *Usloviya ravnovesiya faz sistema Fe-Ti-O* (Conditions of equilibrium phases of the system Fe-Ti-O). *Vestnik JuUrGU. Ser. Metallur. = Bulletin of South Ural State University. Series Metallurgy*. **2002**. 2. 20-21. (in Russ.).
- 7 Abdeev M.A., Kolesnikov A.V., Ushakov N.N. *Vel'tsevanie tsink-svinetsoderzhashchikh materialov* (Waelz process zinc-lead-containing materials). Moscow: Metallurgy, **1985**. 120 (in Russ.).
- 8 Ul'yanov I.A., Soldatenkov A.P., Dmitriev V.K. *Ugli SSSR. Spravochnik* (The coals of the USSR. Reference book). Moscow: Gosgortehizdat, **1962**. 320 (in Russ.).

9 Budnikov B.P., Gastling A.M. *Reaktsii v smesyakh tverdykh veshchestv* (Reactions in mixtures of solid systems). Moscow: Strojizdat, **1965**. 476 (in Russ.).

10 Ibragimov A.T., Budon S.V. *Razvitie tekhnologii proizvodstva glinozema iz boksitov Kazakhstana* (The development of technology production of alumina from bauxite of Kazakhstan). Pavlodar: Dom pečhati, **2010**. 304 (in Russ.).

11 Mazukzlic K., Muskalik K. Oderedinje sadzaje osnovnich mineral u baksitu acunskim i gratickim putem. *Hemijaska industriya*. **2012**. 3. 554-555 (in Hungarian).

12 R. Tsimmerman., K. Gyunter. *Metallurgiya i metalovedenie* (Metallurgy and Metallography). *Spravochnik*, Moscow: Metallurgy, **1982**. 479 (in Russ.).

13 Ni L.B., Holyapina O.B. *Fiziko-khimicheskie svoystva syr'ya i produktov glinozemnogo proizvodstva*. (Physical and chemical properties of raw materials and the production of alumina products). Alma-Ata: Nauka, **1978**. 247 (in Russ.).

14 Alpatov A.V., Piderin S.N. *Termodinamika oksidov titana v metallurgicheskikh shlakakh* (Thermodynamics of titanium oxide in the metallurgical slags). *Metally = Metals*, **2015**. 3. 11-18. (in Russ.).

15 Zefirova A.P. *Termodinamicheskie svoystva neorganicheskikh veshchestv* (Thermodynamic properties of inorganic substances). *Spravochnik*. Moscow: Atomizdat, **1965**. 460 (in Russ.).

16 Hou Y.Q., Xia G., Tao D.P., Yu X.H. Application of modified

quasi-regular solution model to binary metallurgical molten slag systems. *J. Iron steel res. Intern.* **2010**. 17. 10. 13-17 (in Eng.).

17 Glushchenko I.M. *Termicheskiy analiz tverdykh topliv* (Thermal analysis of solid fuels). Moscow: Metallurgy, **1968**. 192 (in Russ.).

18 Kaliakparov A.G., Nikitin G.M. *Osobennosti ugletermicheskogo vosstanovleniya zheleza shubarkol'skim uglem* (Characteristics of carbothermic reduction of iron with Shubarkol coal). *Kompleksnoe ispol'zovanie mineral'nogo syr'ya = Complex use of mineral raw materials*. **1996**. 6, 40-43. (in Russ.).

19 Chizhikov D.M. *Metallurgiya tyazhelykh tsvetnykh metallov* (Metallurgy of heavy non-ferrous metals). Moscow: AN SSSR, **1948**. 1058. (in Russ.).

20 Sadykov G.B., Naumova L.O., Reznichenko V.A., Karyazin I.A. *Vliyanie sody na fazovye prevrashcheniya pri vosstanovlenii titanomagnetitovogo kontsentrata vodorodom* (Influence of soda on phase transformations in the reduction of titanomagnetite concentrate by hydrogen). *Metally = Metals*. **1994**. 1. 9-16. (in Russ.).

21 Onaev M.I., Kulambaev B.O., Pavlov A.V., Stepanenko A.S., Ulajuk S.M. *Issledovanie protsessa plavki il'menitovogo kontsentrata s shubarkol'skim uglem i flyusami* (A study of the process of ilmenite concentrate smelting with Shubarkol coal and fluxes). *Kompleksnoe ispol'zovanie mineral'nogo syr'ya = Complex use of mineral resources*. **2005**. 5, 57-61. (in Russ.).

ТҮЙІНДЕМЕ

Титан магнетитті концентраттарын күйдіру процессі кезінде титан және темір оксидтеріне әсер ететін басты факторлар: температура, тотықсыздандырғыш, және флюс. Флюс ретінде көбінесе натрий карбонаты қолданылады. Көміртекті тотықсыздандырғыш көміртегінің кристалдануына байланысты әртүрлі болып келеді, яғни олардың структурасы графит структурасына сәйкестігі байқалған сайын, реакциялық қабілеті төмендей бастайды: энергия активациясы жоғарылап, көміртегінің өз диоксид қосылысымен әрекеттесуі төмендеп, активті тотықсыздандырғыш көміртегі оксидінің пайда болуына теріс әсерін тигізеді. Қатты көміртекті тотықсыздандырғыштардың титан магнетитті концентраттарына әсер етуін зерттеу мақсатында олардың металлургиялық кокс, антрацит және арнайы кокс түрлерін термогравиметриялық анализ арқылы зерттелді. Күйдіру процессі барысында 450-500°C-та Fe3O4 γ-Fe2O3 түріне, ал 500-600°C гематит NaFeO2 қосылысын түзей отырып натрий карбонатымен әрекеттеседі. Бұл реакциялар антрацит немесе металлургиялық кокспен, болмаса арнайы коксы бар шихтамен өтеді. Антрацит және металлургиялық кокс қосындысына қарағанда шихтада арнайы коксы бар дериватограммалық анализде едәуір өзгерістер анықталды. Ильмениттің бұзылуынан пайда болған вустит ары қарай тотықсызданып металдық темір мен натрий титанатына ыдырап және жеңіл тотықсызданатын натрий ферриті пайда болатын термоэффект көрсеткіші төменгі температура аумағына қозғалуын көрсетті. Титан магнетит концентраттарын тотықсыздандыру кезінде аз золасы бар көмірден алынған антрацит, металлургиялық кокс және арнайы кокстың ішінен арнайы кокстың реакциялық қабілеті жоғары екені көрсетілді.

Түйінді сөздер: Титан магнетитті концентрат, термогравиметриялы анализ, антрацит, металлургиялық кокс, арнайы кокс, натрий титанаты

ABSTRACT

The main factors: temperature, reducer and fluxing additive have the greatest influence on reducibility of ferrum and titanium oxides inside of titanium magnetite concentrate in the process of kilning. Sodium carbonate is the most commonly used as a flux. Various forms of carbonaceous reducing agent vary in crystallization degree of carbon, and the more similar the structure to the graphite structure, the worse reactive capacity of carbon: activation energy is higher and development degree of carbon interacting with its dioxide with formation of active reducing agent carbon oxide CO is lower. To study the influence of solid carbon reducing agent form on solid-phase regeneration of titanium magnetite concentrate, the thermogravimetric research of interaction of anthracite, metallurgical coke and special coke, produced from low ash gas coal of the Shubarkol field, with titanium magnetite concentrate of the Tymlai field was conducted. In the process of kilning in the range of temperatures 450-500 °C Fe₃O₄ is converted into γ-Fe₂O₃, and in the range of 500-600 °C hematite interacts with sodium carbonate with formation of NaFeO₂. These reactions are common both for furnace charge with anthracite or metallurgical coke, and for furnace charge with special coke. Regeneration of titano-ferrite included as a compound of titanium magnetite concentrate, is accompanied by metallic iron formation, and free titanium reacts with sodium carbonate and forms sodium titanium oxide melted at 1020-1055 °C, and ferrous titanate FeO·2TiO₂ formation is possible at the temperature above 1200 °C. The thermogram of furnace charge, which includes special coke, notably varies from the thermogram of furnace charge both with anthracite, and with metallurgical coke. Thermoeffects characterizing formation of easily reusable sodium ferrite, disrupting of titano-ferrite with wustite formation, which regenerates to metallic iron and sodium titanium oxide, are displaced to the range of lower temperatures. Produced sinter is more incoherent, than in the case of application of metallurgical coke or anthracite. The study results of reducibility of titanium magnetite concentrate with anthracite, metallurgical coke and special coke, produced from low-ash gas coal, showed, that special coke has substantially greater reactive capacity in comparison with anthracite and metallurgical coke.

Keywords: titanium magnetite concentrate, thermo gravimetric analyses, anthracite, metallurgical coke, special coke, sodium titanium oxide

Поступила 07.10.2016.