

*М.Д. КАНТЕМИРОВ, М.А.НАЙМАНБАЕВ\*, С.М.УЛАСЮК, А.Е. АБИШЕВА*

АО «Центр наук о Земле, металлургии и обогащения», г. Алматы  
\*madali\_2011@inbox.ru

## **ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЛИЯНИЯ КАЛЬЦИНИРОВАННОЙ СОДЫ НА ВОССТАНОВИМОСТЬ ТИТАНОМАГНЕТИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА**

Изучено влияние добавок кальцинированной соды на фазовые превращения при твердофазном восстановлении титаномagnetитового концентрата в интервале температур 200-1450°C. Термогравиметрические исследования процесса углетермического восстановления титаномagnetитового концентрата при отношении C/Fe =0,25 в бесфлюсовом режиме с добавкой кальцинированной соды показали каталитическое влияние соды, при этом температурный интервал быстрой стадии восстановления снизился с 790 до 658°C, т.е. на 132°C, а глубина металлизации железа значительно возросла. Показано, что при увеличении расхода кальцинированной соды (Na<sub>2</sub>O до 10%) и расходе полукокса 18,3% весь процесс твердофазной металлизации железа протекает в интервале 672-956°C, далее идет совместное восстановление железа и титана из шлаковой фазы и последовательное плавление эвтектических композиций шлаковой фазы. Установлено, что кальцинированная сода снижает восстановимость TiO<sub>2</sub> до низших оксидов, связывая ее в более трудновосстановимые титанаты натрия.

**Ключевые слова:** титаномagnetитовый концентрат, твердофазное восстановление, сода кальцинированная, полукокс, шихта, термоэффекты, процесс натрификации, феррит натрия

**Введение.** Дефицит ильменитового сырья в РК для выплавки титановых шлаков актуализирует поиск альтернативного титансодержащего сырья, в частности титаномagnetитов. В настоящее время ведется детальная разведка высокотитанистых (~10% TiO<sub>2</sub>) титаномagnetитов месторождения Тымлай в юго-восточной части Шу-Илийского водораздела, в пределах Карасайского рудного узла. Проведены пилотные испытания обогащения руд с получением титаномagnetитовых концентратов (ТМК) содержащих, масс. % Fe<sub>общ</sub> – 52,1; TiO<sub>2</sub> – 15,6 [1, 2]. В промышленности такие концентраты не перерабатываются ввиду их повышенной тугоплавкости. Ведется поиск технологии их восстановительно-разделительной плавки на чугун и титановый шлак с последующей термохимической доводкой шлаков до кондиционного состояния (≥80% TiO<sub>2</sub>) [3, 4]. В частности, в шихту восстановления добавляют соду [5], являющуюся одновременно катализатором восстановления и флюсом, снижающим вязкость шлака. Введение в шихту оксида натрия приводит к образованию легкоплавких титанатов натрия (Na<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub> с t<sub>плав</sub> 1030°C; Na<sub>7</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>5</sub> - 985°C; Na<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> - 1128°C).

Изучено влияние добавок соды (1,5-2,5%) на фазовые превращения при твердофазном восстановлении бедного (3% TiO<sub>2</sub>) титаномagnetитового концентрата водородом в интервале температур 700-1200°C [6]. Показано, что на завершающей стадии процесса (т.е. при 1200°C) Na<sub>2</sub>O расходуется главным образом на связывание SiO<sub>2</sub> в алюмосиликаты с вытеснением из силикатной фазы FeO, MgO, CaO, что при -

водит к ускорению восстановления железа, а избыток  $\text{Na}_2\text{O}$  образует с  $\text{TiO}_2$  титанаты натрия. Однако не изучено поведение высокотитанистых титаномагнетитов при повышенных расходах соды и температурах до  $1450^\circ\text{C}$  на конечной стадии восстановления.

**Цель исследования.** Изучение влияния кальцинированной соды на процесс углестермического восстановления высокотитанистых титаномагнетитовых концентратов.

**Методики исследования.** Термогравиметрический анализ\* процесса восстановления был осуществлен с использованием прибора синхронного термического анализа STA 449 F3 Jupiter. Нагрев проб проходил со скоростью  $10^\circ\text{C}/\text{мин}$  в среде аргона до  $1450^\circ\text{C}$ . Навеска проб шихты 100 мг, навеска эталонного  $\text{Al}_2\text{O}_3$ –100 мг.

В качестве исходного материала использовали высокотитанистый титаномагнетитовый концентрат месторождения Тымлай следующего химического состава, масс. %:  $\text{Fe}_{\text{общ}}$ –52,41;  $\text{FeO}$ –31,69;  $\text{Al}_2\text{O}_3$ –2,5;  $\text{SiO}_2$ –4,52;  $\text{CaO}$ –0,15;  $\text{MgO}$ –3,33;  $\text{TiO}_2$ –16,06;  $\text{V}_2\text{O}_5$ –0,36 (V–0,2);  $\text{MnO}$ –0,47;  $\text{Na}_2\text{O}$ –0,024;  $\text{K}_2\text{O}$ –0,033; S–0,021; P–0,029;  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ –0,03.

В качестве восстановителя использовали шубаркольский полукокс (400) состава, масс. % C–72,3; S–0,5; зольность–4, флюсующей добавкой служила кальцинированная сода ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) марки «ХЧ».

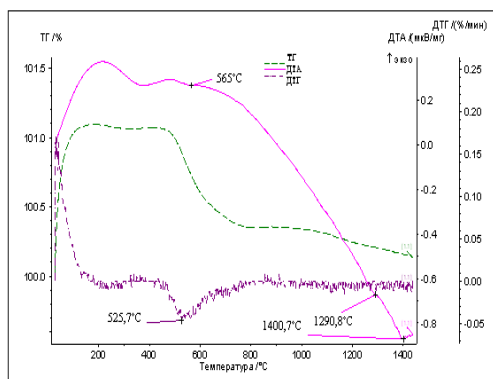
**Обсуждение результатов.** Для выяснения влияния кальцинированной соды на процесс восстановления ТМК были отдельно проанализированы в токе аргона следующие пробы: ТМК, ТМК+ кальцинированная сода, ТМК+полукокс, ТМК+ кальцинированная сода +полукокс. По характеру кривых нагревания ТМК (рис., 1) можно выделить две области: низкотемпературную  $500\text{--}600^\circ\text{C}$  с эндопиком при  $570^\circ\text{C}$ , связанным с дегидратацией магнезовожелезистых хлоритов, и высокотемпературную с незначительными эндоэффектами плавления при  $1291$  и  $1400^\circ\text{C}$  композиций из силикатных и алюмосиликатных соединений железа. На кривой ТГ снижение веса пробы за счет удаления гидратной влаги примесных хлоритов в пределах  $500\text{--}700^\circ\text{C}$  составило 1,23%.

На кривых нагревания смеси ТМК+ кальцинированная сода (5%  $\text{Na}_2\text{O}$ ) (рис., 2) эндоэффект при  $540^\circ\text{C}$ , как и в первом случае, соответствует дегидратации хлорита, а в интервале  $600\text{--}720^\circ\text{C}$ , с пиком при  $698^\circ\text{C}$  идет процесс натрификации компонентов руды, в основном алюмосиликатов и, возможно,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , при этом проба теряет 35% веса. Характерно, что компоненты руды взаимодействуют с кальцинированной содой задолго до достижения температуры плавления соды  $845^\circ\text{C}$ , поэтому эффект плавления соды на кривой ДТА не проявился. Судя по почти горизонтальному ходу кривой ТГ, в диапазоне температур  $720\text{--}1450^\circ\text{C}$  испарения  $\text{Na}_2\text{O}$  из шихты при расходе  $\text{Na}_2\text{O}$ –5% практически не происходит ввиду ее вхождения в алюмосиликаты. Изгиб на кривой ДТА при  $1187^\circ\text{C}$  и эндоэффект при  $1280^\circ\text{C}$  – это, видимо, эффекты плавления силикатных эвтектик. При  $1401^\circ\text{C}$  берет начало глубокий эффект плавления.

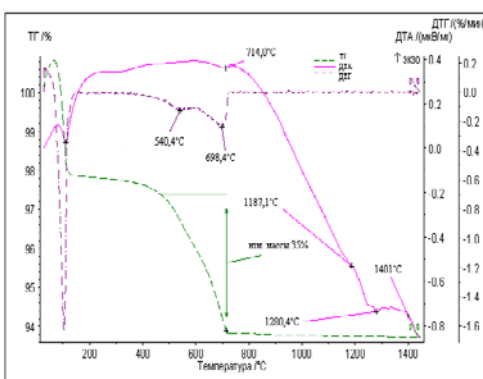
На кривой ДТГ смеси ТМК+полукокс (18,3%) (рис., 3) главным технологическим результатом является эндотермический многоступенчатый эффект твердофаз -

---

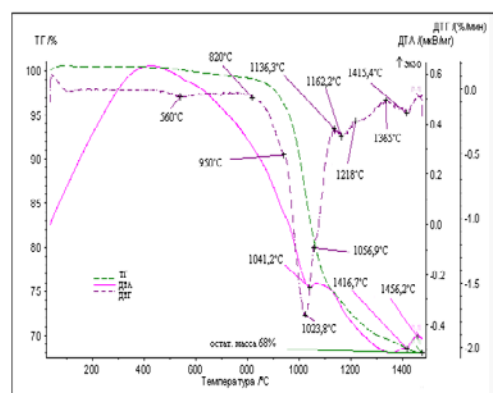
\* Термогравиметрический анализ выполнен М.Н. Квятковской



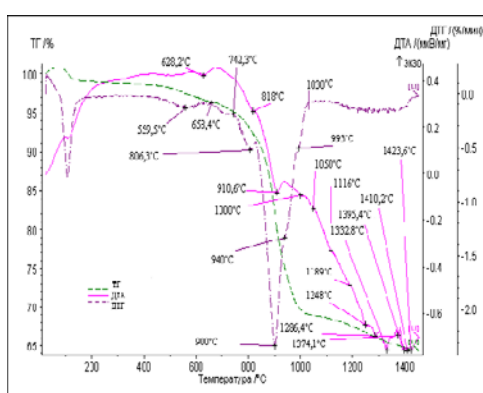
1



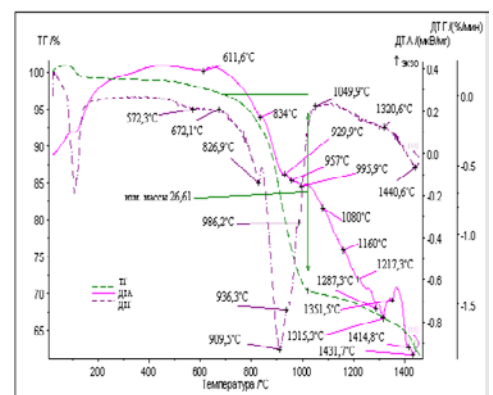
2



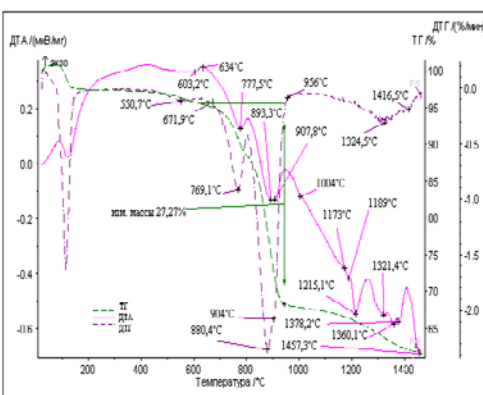
3



4



5



6

ДТГ – скорость изменения массы образца; ТГ- изменение массы образца; ДТА – термический эффект реакции

Рисунок – Термические кривые обжига проб: 1 - ТМК; 2 - ТМК+ кальцинированная сода (5%  $\text{Na}_2\text{O}$ ); 3 - ТМК+полукок (18,3%); 4 - ТМК+полукок (18,3%) + кальцинированная сода (5%  $\text{Na}_2\text{O}$ ); 5 - ТМК+полукок (25%)+ кальцинированная сода (5%  $\text{Na}_2\text{O}$ ); 6 - ТМК + полукок(18,3%) + кальцинированная сода (10%  $\text{Na}_2\text{O}$ )

ного восстановления железа из магнетита и ильменита в интервале 820-1136°C с максимумом при 1024°C.

Стадиальность восстановления железа подтверждена изгибами при 950 и 1057°C на ДТГ-кривой. Ранее авторами [7] при углетермическом восстановлении гематита получены пики при 750°C (восстановление гематита до магнетита), при 950°C (восстановление магнетита до вюстита) и при 980°C (восстановление вюстита до  $\text{Fe}_{\text{мет}}$ ). По мере восстановления ТМК происходит наложение восстановления магнетита и ильменита, что ввиду более трудной восстановимости ильменита, сдвинуло верхнюю границу металлизации в область более высоких температур, до 1136°C. При этом пик при 950°C ( $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO}$ ) совпадает с полученным в [7]. На сдвиг вправо пика 1024°C восстановления ( $\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}_{\text{мет}}$ ) повлияли, видимо, диффузионные ограничения, связанные с наличием примесей ильменита и минералов пустой породы. Замедление скорости металлизации  $\text{FeO}$  в интервале температур 1055-1120°C связано с более трудновосстановимым ильменитом, который тоже восстанавливается стадиально. При температурах 1057-1136°C восстановление идет по схеме  $\text{FeTiO}_3 + \text{C} = \text{Fe} + \text{TiO}_2$  [8] с частичным восстановлением  $\text{Ti}^{4+}$  до  $\text{Ti}^{3+}$  и образованием твердого раствора  $\text{FeTiO}_3$  [ $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ ]. При дальнейшем восстановлении в интервале 1136-1218°C параллельно идут процессы с образованием дититаната  $\text{FeO} \cdot 2\text{TiO}_2$  и в меньшей степени  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ . Последние образуют новый твердый раствор  $\text{FeTi}_2\text{O}_5$  [ $\text{Ti}_2\text{O}_3$ ] - аносовит, который при дальнейшем восстановлении в интервале 1218-1365°C насыщается по  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ . При восстановлении аносовита предельного состава по  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  в интервале 1365-1450°C образуется твердый раствор на основе рутила  $\text{TiO}_2$  [ $\text{Ti}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeTi}_2\text{O}_5$ ] с появлением жидкой фазы при 1456°C.

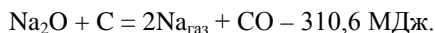
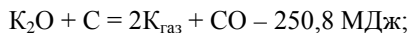
Потеря массы шихты на первой (быстрой) стадии восстановления в интервале 820-1136°C составляет 25%, на медленной, вплоть до 1450°C, – 7%, т.е. соотношение степени восстановления железа на быстрой и медленной стадиях равно 3,6:1 и судя по наклону пологой кривой ТГ, которая не выходит на параллель с осью абсцисс, восстановление железа при 1450°C не заканчивается.

На дериватограмме смеси ТМК+полукокс (18,3%)+ кальцинированная сода (5%  $\text{Na}_2\text{O}$ ) (рис., 4) после периода натрификации (658-742°C) быстрая стадия восстановления железа проявилась в интервале 742-1030°C, причем по сравнению с системой ТМК+полукокс (рис., 3) температура начала восстановления снизилась на 78, а конца – на 106°C. Это, безусловно, отражает каталитическую роль кальцинированной соды, причем она вступает в восстановительный процесс задолго до температуры плавления 854°C, что подтверждает описанный в [6] со ссылкой на [9] механизм катализа: в интервале 550-800°C в восстановительной атмосфере начинается взаимодействие кальцинированной соды с титаномагнетитом с образованием в основном феррита натрия и оксида железа по реакции:



Восстановление феррита идет с освобождением  $\text{Na}_2\text{O}$ . Последний, ввиду высокой активности в момент выделения, вступает в реакцию с новыми порциями кон -

центрата. С развитием восстановления железа содержание  $\text{Na}_2\text{O}$  в системе постепенно растет, и он активно реагирует с другими составляющими оксидной фазы. В прочем, в [10] приводится уточненный вариант механизма катализа щелочами в доменном процессе. Сначала оксиды калия и натрия полностью восстанавливаются в основном прямым путем до газообразных металлов:



Газообразные щелочные металлы в верхних слоях шихты восстанавливают оксиды железа, сублимируются и накапливаются в виде  $\text{Me}_2\text{O}$ , образуя циркуляционный контур, а их избыток выносятся из печи газовым потоком.

Последовательность реакций восстановления железа, согласно кривой ДТГ, в данной тройной смеси представляется следующей: в интервале  $658-742^\circ\text{C}$  идет процесс натрификации магнетита, в интервале  $742-806^\circ\text{C}$  феррит натрия восстанавливается до вюстита, в интервале  $806-940^\circ\text{C}$  вюстит восстанавливается до  $\text{Fe}_{\text{мет}}$ , в интервале  $940-993^\circ\text{C}$  восстанавливается ильменит до Fe и  $\text{TiO}_2$ , в интервале  $993-1030^\circ\text{C}$  продолжается восстановление ильменита с образованием аносовита. Выше  $1030^\circ\text{C}$  кривая ДТГ выходит на протяженную слабую вогнутость, кривая ТГ резко замедляет свое снижение, что в сочетании с серией незначительных эндоэффектов плавления на кривой ДТА ( $1050$ ;  $1116$ ;  $1189$ ;  $1248$ ;  $1264$ ;  $1332$ ;  $1374$ ;  $1395$ ;  $1410$  и  $1424^\circ\text{C}$ ) говорит о наложении процессов восстановления остаточного железа уже из шлаковой фазы, последовательного плавления компонентов шлака и частичной возгонки  $\text{Na}_2\text{O}$ .

На рис., 5 при расходе  $\text{Na}_2\text{O}$ -5% и полукокса 25% на кривой ДТГ в результате избытка углерода стадии натрификации и восстановления железа до FeO слились в одну с интервалом  $672-1050^\circ\text{C}$ , а эффекты при  $1120 - 1321$  и  $1321 - 1441^\circ\text{C}$ , по-видимому, относятся к стадиям восстановления титана.

При увеличении расхода  $\text{Na}_2\text{O}$  до 10% и расходе полукокса 18,3% (рис., 6) на кривой ДТГ увеличивается эндопик  $769^\circ\text{C}$  натрификации и восстановления железа до FeO, весь процесс твердофазной металлизации железа протекает в интервале  $672-956^\circ\text{C}$ , а далее идет совместное восстановление железа и титана из шлаковой фазы и, согласно кривой ДТА, – последовательное плавление эвтектических композиций шлаковой фазы.

По мере повышения расхода  $\text{Na}_2\text{O}$ , в процесс натрификации вовлекаются все более тугоплавкие оксиды, в том числе  $\text{TiO}_2$  ( $t_{\text{пл}} - 1870^\circ\text{C}$ ), и возрастает число стадий плавления эвтектических составов, что ступенчато понижает гетерогенность шлака.

В щелочных алюмосиликатах, как и в системе  $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$ , титан изоморфно замещает кремний. Ионы  $\text{Ti}^{4+}$  встраиваются в кремнийкислородный каркас в четверной координации, а тетраэдры  $\text{TiO}_4^{4-}$  и  $\text{SiO}_4^{4-}$  образуют единую пространственную сетку [3] и растущая последовательность насыщения тетраэдрами  $\text{TiO}_4^{4-}$  дает стадийность плавления эвтектических составов шлака.

**Выводы.** Таким образом, в результате термогравиметрического анализа процесса углетермического восстановления ТМК с добавками кальцинированной соды установлено:

- каталитическое влияние кальцинированной соды, при котором температура твердофазной стадии восстановления снижается ~ на 132°C и уменьшается содержание FeO в конечном шлаке;

- кальцинированная сода снижает восстановимость  $TiO_2$  до низших оксидов, связывая ее в более трудновосстановимые титанаты натрия.

#### ЛИТЕРАТУРА

1 Вязовецкий Ю.В., Карепов С.В., Иванчук А.В., Ковалевский А.Ф. Тымлайское рудное поле - новая сырьевая база титаномагнетитовых руд в Казахстане // Известия НАН РК. Сер. Геолог. - 2009. - №3. - С. 40-49.

2 Кантемиров М.Д., Найманбаев М.А., Уласюк С.М., Абишева А.С., Джурканов Ж.К. О новом подходе к технологии комплексной переработки высокотитанистых титаномагнетитов // Комплексное использование минерального сырья. - 2012. - № 2. - С. 48-54.

3 Морозов А.А., Терехов С.А. Комплексное использование ильменит титаномагнетитовых руд месторождения Тымлай. // Труды Международ. научн.-практич. конф. «Горное дело и металлургия в Казахстане. Состояние и перспективы» посвящ.100-летию со дня рожд. акад. Байконурова О.А. – Алматы, 2012. – С.304-308.

4 Водопьянов А.Г., Кожевников Г.Н. Разработка процессов извлечения диоксида титана из шлаков и лейкоксенового сырья // Техноген – 2012: Труды Междунар. Конгресса, Екатеринбург, 2012. – С.338-340.

5 Майоров Л.А. Пирометаллургическая технология получения чугуна и титанового шлака из Хибинского титаномагнетитового концентрата // Физико-химия и технология неорганических материалов: Сборник материалов 7 Российской ежегодная конфер. молодых научных сотрудников и аспирантов, Москва: Интерконтакт Наука. -2010. С. 420-421.

6 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.

7 Карабасов Ю.С., Чижикова В.М. Физико-химия восстановления железа из оксидов. - М.: Металлургия, 1986. – 200с.

8 Резниченко В.А., Талмуд Н.И. Система  $FeTiO_3 - FeTi_2O_5 - TiO_2$  в восстановительных условиях // В кн. Электрометаллургия и химия титана. М.: Наука, 1982. – С.154-161.

9 Тагиров К.Х., Трофимова М.Е. Влияние щелочных соединений на восстановимость титаномагнетитов // Минеральное сырье. – 1937. - №19. – С.41-42.

10 Юсфин Ю.С. Металлургия чугуна. –М.: ИКЦ, Академкнига, 2004.-774 с.

Работа выполняется по Гранту МОН РК

#### Түіндеме

Титанмагнетитті концентраттың қаттыфазалық тотықсыздануына 200-1450°C температура аралығындағы кальцийленген сода қоспасының фазалық айналуларға әсері зерттелді. Көміртермиялық тотықсыздану үрдісінің термогравиялық зерттеуі флюкссіз режимде  $Fe/C=25$  қатынасында және кальцийленген соданы қосу титанмагнетитті концентратқа соданың катализдік әсерін көрсетті, сонда жылдам тотықсыздану сатысындағы температура аралығы 790-тан 658°C-қа төмендеді, яғни 132°C-қа, ал темірдің тотықсыздану тереңдігі едәуір өтті. Кальцийленген соданың ( $Na_2O$ -ін 10%-ке) және жатылай кокстың шығымын 18,3% көбейткенде темірдің қаттыфазалық металдану үрдісі 672-956°C-та жүреді, ары қарай қож фазасынан темір мен титанның бірлескен тотықсыздануы және қож фазасының эвтетикалық композициясының жүйелі балкуы жүретіні көрсетілген. Кальцийленген сода  $TiO_2$ -нің

тотықсызданғыштығын төменгі оқидке дейін төмендетеді, оны қиын тотықсызданатын натрий титанатына байланыстыратыны белгіленді.

**Түйінді сөздер:** титанмагнетитті концентрат, қаттыфазалық тотықсыздандыру, кальцийленген сода, жартылай кокс, шикікұрам, қыздыру қисықтары, температура, термиялық эффект, натрийлеу үрдесі, натрий ферриті

### Summary

Influence of the calcinated soda additives on phase transformations at solid phase reduction of titaniferrous magnetite concentrate was studied in the interval of temperatures 200-1450°C. Thermo-gravimetric researches of process of titaniferrous magnetite concentrate carbothermic reduction at the ratio of Fe/C=0,25, in flux-free mode and with addition of the calcinated soda showed catalytic influence of soda. So the temperature of the rapid stage of reduction decreased from 790 down to 658°C, i.e. for 132°C, and the depth of iron metallization considerably increased. It is shown that at the increase of calcinated soda consumption (Na<sub>2</sub>O) up to 10% and at consumption of 18,3% of semicoke all of solid phase iron metallization process flows within an interval 672-956°C, thereupon joint reduction of iron and titanium from a slag phase and successive melting of eutectic compositions of slag phase take place. It is established that the calcinated soda decreases reducibility of TiO<sub>2</sub> down to lower oxides and binds it into more hard reducing sodium titanates.

**Keywords:** titaniferrous magnetite concentrate, solid phase reduction, soda calcinated, semi-coke, charge, thermoeffects, sodium, sodium ferrite

*Поступила 11. 02. 2013*

УДК 669.213.053.4

**Комплексное использование  
минерального сырья. № 1. 2013.**

*A.K. KOIZHANOVA\*, L.L. OSIPOVSKAYA, A.M. DARISHEVA, M.B. ERDENOVA*

“Center of Earth Sciences, Metallurgy and Ores Beneficiation” JSC, Almaty  
\*aigul\_koizhan@mail.ru

### **DEVELOPMENT OF BIOTECHNOLOGY FOR GOLD RECOVERY FROM RESISTANT ORES AND SLIMES BY USING MINERAL ACIDS**

Possibility in principle of gold recovery from resistant ores and slimes of one of Kazakhstani deposits (gold content - 5.6 and 2.6 g /t respectively) is discussed in the article. Bioleaching method was used in the investigation for resistant sulfide ores and production's waste processing. This method has significant advantages, because it is characterized by simple process scheme due to cancellation of high temperatures and pressures and more complete opening of ores by bio-reagents. Complex inorganic solvent (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) with an organic additive (timber fungi of *Phellinus* genus) were used in the experiments for gold recovery. Experiments showed that at bioleaching of slime samples with sulfuric acid and an organic additive (timber fungi of *Phellinus* genus) - 75,0 % of Au was extracted into solution at 20 °C. At bioleaching of samples of Akbakaj resistant sulfide gold-bearing ores - 70,0 % of Au was extracted into solution at same conditions. Thus, the presented results of the studies show that the introduction of organic additives into the solution of sulfuric acid intensifies the leaching of gold without using high temperatures and the pressure.

**Key words:** slime, sulfuric acid, *Phellinus* genus fungi, resistant sulfide ores, gold-bearing ores, bioleaching, organic additives