

Ж.А. АЛЫБАЕВ, Б.С. БАИМБЕТОВ, Л.Т. БОШКАЕВА\*, Б.А. ОМИРЗАКОВ

Казахский национальный технический университет имени К.И. Сатпаева, Алматы, \*layli76@mail.ru

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССОВ ПРИ ПЛАВКЕ  
ИЛЬМЕНИТОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ НА ТИТАНОВЫЙ ШЛАК**

В статье приведены результаты термодинамического анализа процесса плавки ильменитовых концентратов с различными флюсующими добавками (MgO, CaO и др.) в интервале температур 298 -1900 К с учетом фазовых переходов. Для подтверждения результатов термодинамических расчетов проведены опыты по плавке шихты с добавками оксидов, нитридов и каустической соды. В результате установлено, что добавление в шихту оксидов алюминия и магния может способствовать повышению восстановления железа из ильменита на 5-10 %, но мало снижает температуру плавления шихты. Нитриды алюминия и бора повышают степень восстановления железа на 20-25 %, при этом нитрид бора снижает температуру плавления шихты на 100-150 °С по сравнению с нитридом алюминия. Добавление каустической соды может привести к снижению температуры плавления шихты на 200-250 °С.

**Ключевые слова:** ильменитовый концентрат, титановый шлак, термодинамический анализ, оксиды, нитриды, энергия Гиббса.

**Введение.** На территории Казахстана имеются ильменитовые, титаноцирконовые, ильменит- циркон- полевошпатовые месторождения. Промышленное значение имеют руды кор выветривания и россыпей, месторождения которых составляют минерально-сырьевую базу титановой промышленности Казахстана [1]. Утверждены запасы *Обуховского* и *Славянского* месторождений, расположенных в Северо-Казахстанской области, *Сатпаевского* – в Восточно-Казахстанской области, *Шокашского* – в Западно-Казахстанской области. Составы концентратов, получаемых из данных руд методами гравитационного обогащения, приведены в таблице 1.

Существующие технологии выплавки титанового шлака из различных видов сырья основаны на восстановительной плавке концентратов в дуговых электропечах с приме-

нением кокса в качестве восстановителя [2]. Процесс плавки проводится при температурах 1700-1800 °С. Продуктами плавки являются: шлак на основе TiO<sub>2</sub> (80-85%), SiO<sub>2</sub>, FeO и др.; чугун с содержанием углерода около 2,5 %; отходящие газы [3].

Сложный состав ильменитовых концентратов при плавке на титановый шлак с восстановлением железа и получением чугуна приводит к необходимости повышения температуры плавки до 1700-1800 °С из-за высокого содержания SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и MgO. Железо из оксидов начинает восстанавливаться углеродом кокса при температурах выше 1000 °С, но отделение жидкой фазы чугуна от титанового шлака затруднено [4]. Высокая температура плавления получаемых шлаков и вязкость являются причинами, затрудняющими разделение фаз чугуна и титанового шлака.

**Таблица 1 – Химический состав ильменитовых концентратов**

Вид концентрата	Содержание компонентов в концентрате, % масс.												
	TiO <sub>2</sub>	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	MnO	CaO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	ZrO <sub>2</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Сатпаевский	49,65	16,77	26,46	4,5	1,15	0,10	0,20	0,35	0,3	0,05	0,2	0,25	0,02
Обуховский	51,70	7,48	26,33	2,70	2,47	4,15	1,22	1,95	-	0,12	0,33	1,14	0,10
Шокашский	54,00	33,93	2,40	1,44	2,04	2,25	1,53	0,90	0,20	0,10	0,36	0,25	0,06
Иршанский	58,21	15,27	22,43	1,09	0,56	0,20	0,27	0,46	0,20	0,08	0,24	0,2	0,04
Вольногорский	64,15	27,22	-	1,32	1,78	0,96	1,57	1,07	0,20	0,06	0,21	0,22	0,06

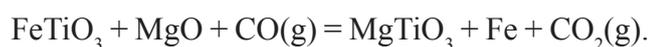
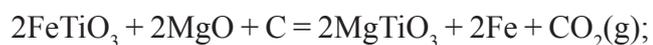
В соответствии с диаграммой состояния [5] системы  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  температура плавления  $\text{SiO}_2$  равна  $1713^\circ\text{C}$  и для оксида титана  $1830^\circ\text{C}$ . Наиболее легкоплавкая эвтектика при содержании  $\text{TiO}_2$  около 12% имеет температуру плавления  $1550^\circ\text{C}$ . В области диаграммы от 20 до 93 %  $\text{TiO}_2$  при температуре выше  $1780^\circ\text{C}$  существует область расщепления жидких фаз и перитектика с содержанием 93 %  $\text{TiO}_2$ . При более высоком содержании из расплава кристаллизуется оксид титана. Следовательно, при плавке титансодержащих концентратов приведенных в таблице составов при полном восстановлении железа и выводе его в чугун можно получить титановый шлак, содержащий 2-8  $\text{SiO}_2$  и 72-81 %  $\text{TiO}_2$ . Без учета влияния других шлакообразующих компонентов такой шлак будет иметь температуру плавления, близкую к температуре перитектики  $1780^\circ\text{C}$ .

Для повышения степени извлечения железа и определения условий снижения температуры плавки необходим термодинамический анализ влияния различных примесей и добавок в шихту:  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$  и др. С учетом состава ильменитовых концентратов целесообразно оценить термодинамическую возможность реакций в присутствии восстановителя – углерода.

**Экспериментальная часть и обсуждение полученных результатов.** Термодинамический анализ проведен в интервале температур 298 -1900 К с учетом фазовых переходов. Все термодинамические величины выбраны в интервалах существования различных фаз по программе HSC Chemistry 5.11 исследовательского центра Outokumpu Oy.

Для подтверждения результатов термодинамических расчетов проведены опыты по плавке шихты с добавками оксидов, нитридов и каустической соды. Навеска ильменитового концентрата Сатпаевского месторождения составляла 100 г, расход кокса 12 % и расход добавляемых оксидов, нитридов, соды составлял от 3 до 9 %. Плавка проводилась в печи Таммана в интервалах температур  $1650\text{-}1750^\circ\text{C}$ .

Реакция восстановления ильменита в присутствии оксида магния может протекать по схеме с участием твердого углерода и газообразного оксида углерода:

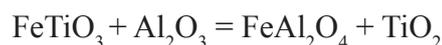


По результатам термодинамических расчетов выявлено, что изменение энергии Гиббса первой реакции становится отрицательным при температурах выше 750 К, а для второй реакции с оксидом углерода при температурах 298 К и выше. Следовательно, обе реакции термодинамически возможны, начиная с низких температур. Примеси оксида магния в период плавки ильменитовых концентратов на титановый шлак могут способствовать более полному восстановлению и отделению железа, переходящего в чугун.

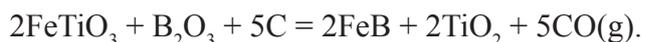
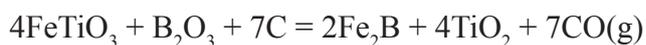
В присутствии оксида алюминия возможно вытеснение железа ильменита и его восстановление по реакции:



Изменение энергии Гиббса этой реакции отрицательно при температурах выше 900 К. Возможна обменная реакция ильменита с оксидом алюминия по схеме:



Определенный интерес представляют добавки соединений бора в шихту плавки ильменитовых концентратов. При добавлении в шихту оксида бора возможна реакция с образованием боридов железа:

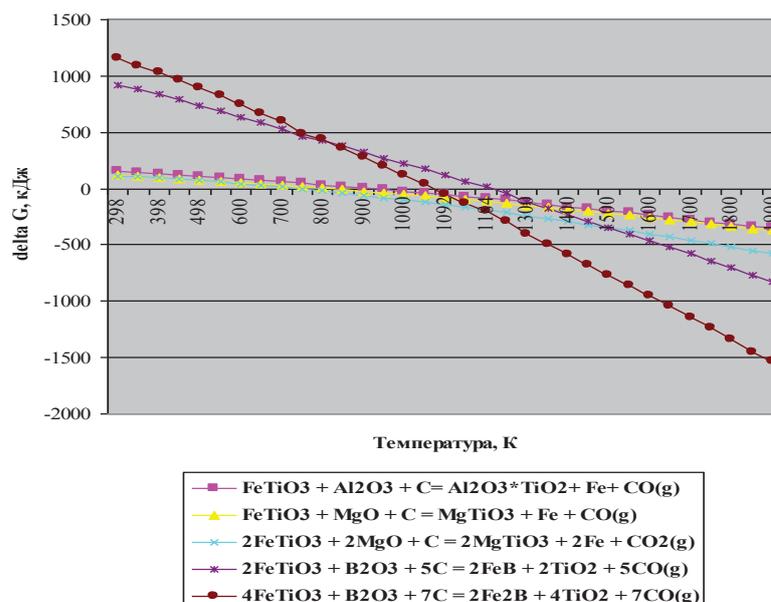


Энергия Гиббса в такой системе принимает отрицательные значения при температурах выше 1100-1200 К.

Для оценки возможности взаимодействия ильменита с углеродом в присутствии примесей оксидов алюминия, магния и бора рассчитаны термодинамические функции, и в программе Excel построены зависимости  $\Delta G=f(T)$ , приведенные на рисунке 1.

Реакции взаимодействия ильменита с углеродом кокса в присутствии оксидов алюминия, магния и бора в порядке возрастания термодинамической вероятности при температурах выше 1100 К располагаются на рисунке 1 сверху вниз.

При использовании кокса в качестве восстановителя реакция восстановления должна протекать преимущественно с образованием диоксида углерода, что следует из сравнения изменений энергии Гиббса.



**Рисунок 1 – Изменение энергии Гиббса реакций восстановления железа из ильменита в присутствии оксидов алюминия, магния и бора**

На повышение степени восстановления железа ильменита в лабораторных условиях возможно воздействие примесей нитридов в случае использования высокотемпературных тиглей, содержащих нитриды алюминия или бора. Реакции с нитридом алюминия AlN могут привести к образованию оксидов алюминия и титана с восстановлением железа:

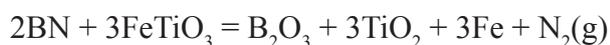


Для этой реакции изменение энергии Гиббса имеет большие отрицательные значения уже при низких температурах. Реакции с нитридом алюминия AlN также могут привести к образованию оксида алюминия с восстановлением до металлов титана и железа. В конечном итоге это может привести к получению ферротитана:



О термодинамической возможности такой схемы восстановления свидетельствует отрицательное значение изменения энергии Гиббса при температурах выше 1000 К.

Реакции в присутствии нитрида бора могут протекать по схемам:



Для первой реакции изменение энергии Гиббса становится отрицательным при температурах выше 650 К, а для второй при тем-

пературах выше 1650 К. Следовательно преимущественно должна протекать реакция восстановления железа с переходом оксида бора в шлак. При этом оксид бора может выступать в качестве флюса легкоплавкости шлака и возможности снижения температуры процесса.

Рассчитаны термодинамические величины реакций восстановления ильменита в присутствии нитридов бора и алюминия, сделана выборка совпадающих температур и построен рисунок 2.

Реакции с получением ферротитана менее вероятны по сравнению с реакциями, в которых образуется металлическое железо и оксид титана. Реакции с участием нитрида алюминия менее вероятны, чем реакции с нитридом бора.

В металлургии известны примеры применения добавок в шихту плавки карбоната натрия. В данном случае возможно образование титанатов натрия, и в случае связывания кремнезема могут образоваться легкоплавкие силикаты натрия.

В соответствии с диаграммой состояния системы Na<sub>2</sub>O-TiO<sub>2</sub> [2], температура плавления TiO<sub>2</sub> равна 1830 °С. В данной системе, кроме инконгруэнтно плавящегося при 1130°С Na<sub>2</sub>O·3TiO<sub>2</sub> и конгруэнтно плавящегося при 1027 °С 4Na<sub>2</sub>O·5TiO<sub>3</sub>, найдено еще конгруэнтно плавящееся при 1030 °С Na<sub>2</sub>O·TiO<sub>2</sub>. В базе данных программы HSC Chemistry 5.11 выбрано 4 титаната натрия и проведены расчеты, результаты которых приведены на рисунке 3.

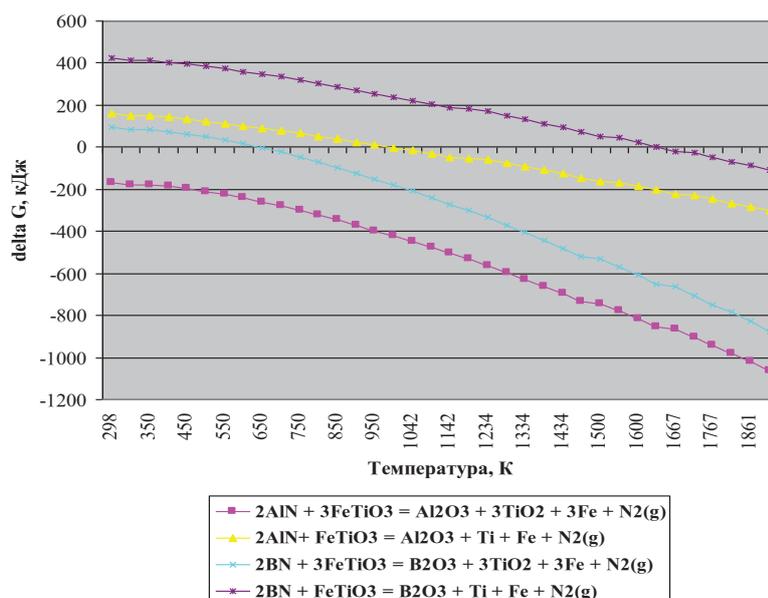


Рисунок 2 -- Изменение энергии Гиббса реакций восстановления железа из ильменита в присутствии нитридов алюминия и бора

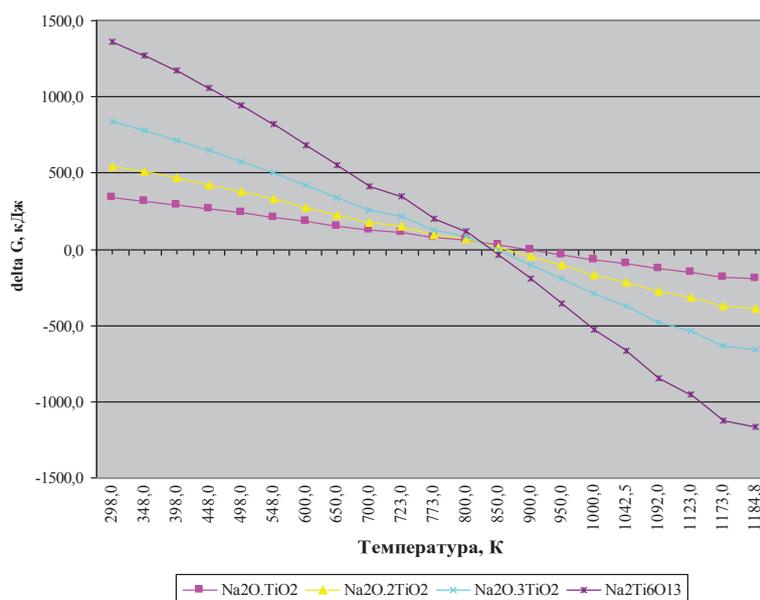


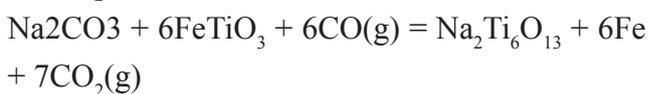
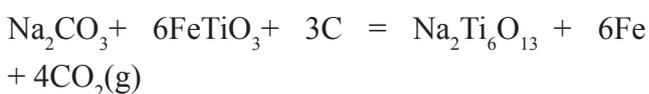
Рисунок 3 - Изменение энергии Гиббса реакций восстановления железа из ильменита в присутствии карбоната натрия

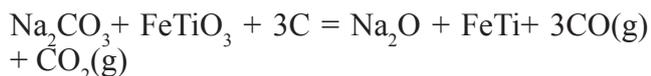
Из положения кривых на рисунке 3 видно, что в присутствии соды в шихте термодинамически наиболее вероятно восстановление железа ильменита с образованием титаната натрия типа  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ . Последовательность расположения кривых на рисунке не изменяется при расчетах на 1 моль  $\text{FeTiO}_3$ , изменяются лишь величины энергии Гиббса.

С теплотехнической точки зрения все реакции в присутствии карбоната натрия эндотермичны, так как изменение энтальпии ре-

акции на 1 кмоль ильменита составляет величину от 135 до 250 кДж/моль.

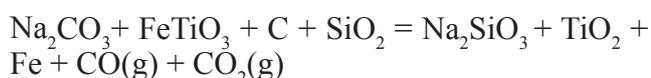
Для анализа возможных реакций при восстановлении ильменита углеродом и оксидом углерода в присутствии карбоната натрия выбраны следующие реакции:





По результатам термодинамических расчетов установлено, что изменение энергии Гиббса первой реакции становится отрицательным при температурах выше 850 К, для второй реакции с оксидом углерода - при температурах выше 723 К, а для третьей реакции с получением в продуктах ферротитана изменение энергии Гиббса становится отрицательным при температурах выше 1640 К. Следовательно первые две реакции с восстановлением железа ильменита термодинамически возможны, начиная с сравнительно низких температур. Образование ферротитана термодинамически менее вероятно.

Добавки карбоната натрия в шихту плавки ильменитовых концентратов на титановый шлак могут способствовать более полному восстановлению и отделению железа, переходящего в чугун, и снижению температуры процесса вследствие связывания оксида титана. Также добавление карбоната натрия приведет к образованию легкоплавкого силиката натрия.



Эта реакция термодинамически возможна при температурах выше 800 К.

Шихта концентрата без флюсующих добавок начинала плавиться при температуре свыше 1700 °С.

**Выводы.** Добавление в шихту оксидов алюминия и магния способствовало повышению восстановления железа ильменита на 5-10 %, но не снижало температуры плавления шихты.

Нитрид алюминия и нитрид бора повышали степень восстановления железа на 20-25 %. Температура плавления шихты при добавке нитрида алюминия составляла около 1650 °С, а при добавке нитрида бора снижалась до 1450-1500 °С.

Добавление каустической соды приводило к снижению температуры начала плавления шихты до 1350-1400 °С, и при этом полученный шлак легко отделялся от чугуна.

Полученные результаты являются предварительными и требуют комплексных исследований влияния примесей и добавок в шихту с изучением плавкости и вязкости получаемых шлаков.

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1 Селифонов Е. Минерально-сырьевая база титановой промышленности Казахстана // Минеральные ресурсы Казахстана.- 2005 - № 10-11 - С. 22-29.
- 2 Гармата В. А., Петрунько А. Н., Голицкий Н.В. Титан. – М.: Metallurgiya, 1983.-559 с.
- 3 Худайбергенов Т. Е. Титаномагннеевое производство. Технология переработки промпродуктов и отходов.-Алматы: ИПФ S&R. 1996.
- 4 Алыбаев Ж.А., Бошкаева Л.Т., Шаяхметова Р.А. Восстановительная плавка ильменитов Казахстана // Горное дело в Казахстане: Матер. II Междунар. научно-практ. конф., Алматы, 2006. –Т.2. - С. 225-227.
- 5 Schlacken atlas. Slag atlas - Атлас шлаков. Пер. с немецкого Г.И. Жмойдина. Под ред. проф. И.С. Куликова – М.: Metallurgiya, 1985, 208 с.

#### REFERENCES

- 1 Selifonov E. *Mineralnye resursy Kazakhstana*. 2005, 10-11, 22-29. (in Russ.).
- 2 Garmata V.A., Petrun'ko A.N., Golickij N.V. *Titan*. M.: Metallurgiya, 1983, 559. (in Russ.).
- 3 Hudajbergenov T.E. *Titanomagnievoie proizvodstvo. Tehnologiya pererabotki promproduktov i otkhodov*. Almaty: IPF S&R. 1996. (in Russ.).
- 4 Alybaev Zh.A., Boshkaeva L.T., Shayakhmetova R.A. *Vosstanovitel'naya plavka il'menitov Kazakhstana. Gornoe delo v Kazakhstane: Mater. II mezhdunar. nauchno-prakt. konf.* Almaty, 2006, 2, 225-227. (in Russ.).
- 5 *Atlas shlakov*. Per. s nemetskogo G.I. Zhmoidina. Pod red. prof. I.S. Kulikova. M.: Metallurgiya, 1985, 208. (in Russ.).

#### Түйіндеме

Бұл мақалада ильменитті концентраттарды әртүрлі флюстеуші қоспалар қоса отырып (MgO, CaO және т.б.) балкыту процесін термодинамикалық талдау нәтижелері келтірілген, зерттеулер 298 -1900 К температура аралығында фазалық ауысуларды ескере отырып жүргізілді. Термодинамикалық есептеулердің нәтижелерін толықтыру мақсатында оксидтер, нитридтер мен каустикалық сода қосылған шихтаны балкыту бойынша зертханалық тәжірибелер жүргізілді. Соның нәтижесінде келесі тұжырымдар жасалды: шихтаға қосылған алюминий мен магний оксидтері ильмениттегі темірдің тотықсыздану дәрежесін 5-10 %-ға көбейтеді, бірақ шихтаның балку температурасын аз төмендетеді. Алюминий мен бор нитридтері

темірдің тотықсыздану дәрежесін 20-25 %-ға арттырады, бұл кезде алюминий нитридімен салыстырғанда бордың нитриді шихтаның балку температурасын 100-150 °С-ға төмендетеді. Қосылған каустикалық сода шихтаның балку температурасын 200-250 °С-ға төмендетеді.

**Түйінді сөздер:** ильменитті концентрат, титанды шлак, термодинамикалық талдау, оксидтер, нитридтер, Гиббс энергиясы

### Summary

Results of thermodynamic analysis of ilmenite concentrates smelting process with using various fluxing additives (MgO, CaO, etc.) in temperatures interval 298-1900 K subject to phase transitions are presented in the article. Experiments on smelting of charge with oxides, nitrides and caustic soda additives are carried out for thermodynamic calculations results confirmation. It is found, that addition of aluminium and magnesium oxides into the charge can promote increase of iron reduction from ilmenite on 5-10 %, but temperature of charge smelting decrease is negligible. Nitrides of aluminium and boron raise a degree of iron reduction on 20-25 %, thus boron nitride reduces temperature of charge smelting on 100-150 °C in comparison with aluminium nitride. Addition of caustic soda can lead to decrease of charge smelting temperature on 200-250 °C.

**Keywords:** ilmenite concentrate, titanium slag, thermodynamic analysis, oxides, nitrides, Gibbs energy.

*Поступила 26.05.2014.*

УДК 669.712.002(574)

**Комплексное использование  
минерального сырья. № 2. 2014.**

*Н.С. БЕКТУРГАНОВ<sup>1</sup>, Л.А. МЫЛТЫКБАЕВА<sup>2</sup>, Р.А. АБДУЛВАЛИЕВ<sup>3\*</sup>,  
Е.А. ТАСТАНОВ<sup>3</sup>, С.Н. АХМЕДОВ<sup>4</sup>, В.В. МЕДВЕДЕВ<sup>4</sup>*

<sup>1</sup>РОО «Казахская национальная академия естественных наук», Астана

<sup>2</sup>АО «Национальный научно-технический холдинг «ПАРАСАТ», Астана

<sup>3</sup>АО «Центр наук о Земле, металлургии и обогащения», Алматы, \* rin-abd@mail.ru

<sup>4</sup>ООО «Алюминиевая компания «АЛКОРУС», Санкт-Петербург, Россия

### СОЗДАНИЕ НОВОГО ГЛИНОЗЕМНОГО ПРОИЗВОДСТВА В КАЗАХСТАНЕ

В статье рассмотрены перспективы создания нового глиноземного производства. Казахстан располагает значительными запасами низкокачественного алюминиевого сырья, в том числе железистых бокситов. Для решения проблем переработки низкокачественных бокситов и задач минимизации потерь щелочи и глинозема требовалась разработка новой эффективной технологии, сокращающей потребление электроэнергии и материальных затрат по сравнению с традиционным способом переработки алюминийсодержащего сырья «Байер-спеканием» и предложенной ранее технологией «Байер-гидрохимия». Одним из перспективных направлений переработки низкокачественных бокситов является новый гидрогранатовый способ. Исследования по разработке гидрогранатовой технологии получили дальнейшее развитие в последние годы в АО «Центр наук о Земле, металлургии и обогащения». Главное отличие данного способа состоит в переводе активного диоксида кремния в твердую фазу в виде железистого и алюминиевого гидрогранатов кальция, нерастворимых в щелочных и алюминатных растворах. Полученные результаты исследований значительно повышают эффективность комплексной переработки высококремнистых железистых бокситов по последовательному варианту Байер-гидрогранатовой технологии. На основании полученных данных технологических исследований и укрупненных лабораторных испытаний выполнен технико-экономический расчет строительства завода по производству глинозема, мощностью 1 млн. тонн в год на базе Кокталяского месторождения бокситов.

**Ключевые слова:** боксит, глинозем, гидрогранатовая технология, технико-экономический расчет, алюминийсодержащее сырье