

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

**Казахский национальный исследовательский технический университет
имени К.И. Сатпаева**

Институт металлургии и промышленной инженерии

Кафедра «Металлургия и обогащение полезных ископаемых»

Исак Сымбат Касымкызы

**Изучение влияние добавок солей щелочных металлов на состав и свойства
титановых шлаков при переработке низкосортных ильменитовых
концентратов**

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

6M070900 – Металлургия

Алматы 2020

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Казахский национальный исследовательский технический университет
имени К.И. Сатпаева

Институт металлургии и промышленной инженерии

УДК 665.622.43.046.6-52 (043) На правах рукописи

Исак Сымбат Касымкызы

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

На соискание академической степени магистра

Название диссертации	<u>Изучение влияние добавок солей щелочных металлов на состав и свойства титановых шлаков при переработке низкосортных ильменитовых концентратов</u>
Направление подготовки	<u>6M070900 – Металлургия</u>

Научный руководитель
канд.техн.наук, сениор-лектор
_____ Бошкаева Л.Т.
« ____ » _____ 2020 г.

Рецензент
канд.техн.наук, в.н.с.
_____ Шаяхметова Р.А.
« ____ » _____ 2020 г.

Нормоконтроль
PhD-доктор, лектор
_____ Койшина Г.М.
« ____ » _____ 2020 г.

ДОПУЩЕН К ЗАЩИТЕ
Заведующий кафедрой
«Металлургия и обогащение
полезных ископаемых»
канд.техн.наук
_____ Барменшинова М.Б.
« ____ » _____ 2020 г.

Алматы 2020

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Казахский национальный исследовательский технический университет
имени К.И. Сатпаева

Институт металлургии и промышленной инженерии

Кафедра «Металлургия и обогащение полезных ископаемых»

6M070900 – Металлургия

УТВЕРЖДАЮ

Заведующий кафедрой
«Металлургия и обогащение
полезных ископаемых»
канд.техн.наук
_____ Барменшинова М.Б.
«___» _____ 2020 г.

ЗАДАНИЕ

на выполнение магистерской диссертации

Магистранту Исак Сымбат Касымкызы

Тема: «Изучение влияние добавок солей щелочных металлов на состав и свойства титановых шлаков при переработке низкосортных ильменитовых концентратов»

Утверждена приказом ректора Университета № ____ от «___» ____ 2018 г.

Срок сдачи законченной диссертации «30» июня 2020 г.

Исходные данные к магистерской диссертации: материалы практики, отчеты о научно-исследовательской работе, научно-техническая и патентно-информационная литература, расходные коэффициенты производства

Перечень подлежащих разработке в магистерской диссертации вопросов:

- а) теоретические основы процесса электроплавки ильменитовых концентратов;
- б) термодинамические исследования процесса электроплавки низкосортных концентратов;
- в) технологические исследования;
- г) технико-экономическая эффективность разработки;
- д) приложения.

Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей): 10 слайдов

Рекомендуемая основная литература: 1. Резниченко В.А. и др. Металлургия титана. Исследование электроплавки титановых шлаков. -М.-1963- 200с.

ГРАФИК
подготовки магистерской диссертации

Наименование разделов, перечень разрабатываемых вопросов	Сроки представления научному руководителю	Примечание
Введение		
Аналитический обзор		
Термодинамические исследования		
Технологические исследования		
Технико-экономическая эффективность способа		
Заключение		

Подписи
консультантов и нормоконтролера на законченную
магистерскую диссертацию с указанием относящихся к ним разделов
диссертации

Наименования разделов	Консультанты, И.О.Ф. (уч. степень, звание)	Дата подписания	Подпись
Технологическая часть	Бошкаева Л.Т., канд. техн. наук, сениор-лектор		
Экономическая часть	Бошкаева Л.Т., канд. техн. наук, сениор-лектор		
Нормоконтролер	Таймасова А.Н., магистр техн. и технологии, зав. лаб.		

Научный руководитель _____ Бошкаева Л.Т.

Задание принял к исполнению обучающийся _____ Исак С.К.

Дата «__» _____ 2020 г.

АННОТАЦИЯ

Диссертационная работа состоит из 60 страниц машинописного текста, включающего 22 рисунков, 10 таблиц, 46 библиографических источников и приложений.

В диссертационной работе представлены результаты проведенных исследований по изучению влияния добавок солей щелочных металлов на состав и свойства титановых шлаков при переработке низкосортных ильменитовых концентратов.

В работе приведены результаты критического анализа информационно-патентных источников о состоянии и развития титановой промышленности Казахстана, состояние сырьевой базы и физико-химических основ процесса получения титановых шлаков электротермическим способом. Подробно описаны результаты термодинамических исследований и определены возможность прохождения реакций при электроплавке видоизмененных ильменитовых концентратов в присутствии солей щелочных металлов (соды).

В работе также приведены результаты экспериментальных исследований по определению составов и свойств сатпаевского ильменитового концентрата и полученных продуктов – титановых шлаков и чугуна. Также приведены результаты технологических исследований по определению оптимального количества добавляемой соды в шихту электроплавки и оптимальных параметров данного процесса. На основе полученных результатов определен предполагаемый технико-экономический эффект.

АННОТАЦИЯ

Диссертациялық жұмыс құрамына 22 сурет, 10 кесте, 46 библиографиялық көздер мен қосымшалар кіретін машинкамен басылған 60 беттік мәтіннен тұрады.

Диссертациялық жұмыста төменгі сортты ильменитті концентраттарды өңдеу кезінде алынған титан шлактарының құрамы мен қастеттеріне шихтамен қосылатын сілтілік металдар тұздарының әсерін зерттеу бойынша жүргізілген ғылыми-зерттеулердің нәтижелері келтірілген.

Жұмыста ақпаратты-патенттік көздерге шолу жасалып, соның негізінде Қазақстанның титан өндірісі жағдайы мен дамуы, шикізат базасының жағдайы және электротермиялық әдіспен титанды шлактарды алу процесінің физика-химиялық негіздері туралы сұрақтар қарастырылды. Термодинамикалық зерттеулердің нәтижесінде сілтілік металдардың тұздары (сода) қатысында түрөзгеріске түскен ильменитті концентраттарды электр пешінде балқыту кезіндегі реакциялардың жүру мүмкіндігі анықталды.

Сонымен қатар, жұмыста сода қатысында балқыту процесіне түсетін сатпаев ильменитті концентратының және процестен алынатын өнімдер – титанды шлактар мен шойындардың құрамдары және қасиеттерін анықтау бойынша экспериментальды зерттеулердің нәтижелері келтірілді. Технологиялық зерттеулердің нәтижесінде шихтаға қосылатын соданың тиімді мөлшері және электр пешінде балқыту процесінің тиімді параметрлері анықталды. Алынған нәтижелердің негізінде ұсынылған әдістің болжамды техника-экономикалық тиімділігі анықталды.

ANNOTATION

The dissertation work consists of 60 pages of typewritten text, including 22 figures, 10 tables, 46 bibliographic sources and appendices.

The dissertation paper presents the results of research on the influence of additives of alkali metal salts on the composition and properties of titanium slags in the processing of low grade ilmenite concentrates.

The paper presents the results of a critical analysis of information and patent sources on the state and development of the titanium industry in Kazakhstan, the state of its raw material base and the physical and chemical bases of the process of obtaining titanium slags by electrothermal method. The results of thermodynamic studies are described in detail and the possibility of passing reactions during electric melting of modified ilmenite concentrates in the presence of alkali metal salts (soda).

The paper also presents the results of experimental studies to determine the composition and properties of Satpayev ilmenite concentrate and the resulting products – titanium slags and cast iron. The results of technological research to determine the optimal amount of added soda to the charge of electric smelting and the optimal parameters of this process are also presented. Based on the results obtained, the expected technical and economic effect is determined.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	9
1 Аналитический обзор	12
1.1 Титановые ресурсы и запасы	12
1.2 Продукты, получаемые при переработке титановых концентратов, и область их применения	13
1.3 Основные техничеcкие характеристики титановых руд и способы выплавки титановых шлаков из них	15
1.4 Физико-химические основы процессавосстановления ильменитовых концентратов	18
1.5 Текущее состояние производства титановых шлаков в УК ТМК	23
1.6Характеристика титановых месторождений Восточного Казахстана	24
2 Методика проведения исследований и полученные результаты	28
3 Термодинамические исследования процесса высокотемпературного восстановления ильменитовых концентратов в присутствии солей щелочных металлов	33
3.1 Термодинамические исследования процесса восстановления ильменитовых концентратов без участия флюсующих материалов	33
3.2 Термодинамические исследования процесса восстановления ильменитовых концентратов с участием солей щелочных металлов в виде флюсующих материалов	41
4 Технологические исследования	45
4.1 Технологические исследования по определению влияния добавок солей щелочных металлов на состав и свойства титановых шлаков	45
4.2 Технологические исследования по определению оптимального количества добавок солей щелочных металлов в шихту электроплавки, а также оптимальных параметров процесса электроплавки	49
5 Определение технико-экономического эффекта	52
Заключение	53
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	56
Приложение А	59
Приложение Б	60

ВВЕДЕНИЕ

Современное состояние научно-технической проблемы. Цветная металлургия Казахстана, в том числе производство титана, занимает особое место среди других отраслей промышленности. Казахстан занимает десятое место в мире по запасам титана. Единственным производителем титана в республике является АО «Усть-Каменогорский титаномагнийевый комбинат» (далее – УК ТМК). Основные товарные продукции комбината по титану являются: титановое сырье, титан губчатый, титановые слитки и сплавы. Все титановые продукции УК ТМК поставляется на экспорт в такие страны, как США, Япония, Россия, Китай, Южная Корея, Франция. Доля казахстанского титана на мировом рынке составляет 11%, в авиакосмической отрасли 18% (из них на авиакосмическом рынке США 50%) [1]. С 2000 г. благодаря финансовой поддержке со стороны государства в комбинате была создана вертикальная цепочка нескольких интегрированных предприятий, способных производить товары с высокой добавленной стоимостью. Из них, ТОО «Сатпаевский горно-обогатительный комбинат» (далее – СГОК), созданный в 2000 г. занимается добычей, обогащением ильменитовых руд Сатпаевского месторождения; ТОО СП «POSUK Titanium», созданный в 2010 г., занимается изготовлением титановых слябов и слитков для производства холоднокатаных и горячекатаных титановых листов и труб; совместные казахстанско-французские «UKAD» и EcoTitanium были созданы в 2011 г. и занимаются производством титановых слитков и сплавов в кованом виде, в основном для компании Airbus (до 60%) [1]. Проектная мощность комбината по высококачественной титановой губке 40 тыс. т в год, максимальную (35 тыс. т в год) из них комбинат давал во время бывшего СССР, когда работал на готовых российских и украинских шлаках. После распада СССР производительность комбината снизилась до 5-8 тыс. т из-за нехватки сырья. Ныне проектная мощность новых инновационных производств по титановым сплавам и слябам составляет 11 тыс. т в год, из них в настоящее время достигнуто 6 тыс. т. Из-за низкого качества местного сатпаевского сырья комбинат вынужден перерабатывать их только совместно с привозными импортными концентратами украинских предприятий [2].

Таким образом, несмотря на наличие в республике освоенных крупных месторождений ильменитовых руд, проблема, возникающая при отдельной их переработке на титановый шлак, еще до конца не решена.

В данной диссертационной работе представлены результаты проведенных исследований по изучению влияния добавок солей щелочных металлов на состав и свойства титановых шлаков при переработке низкосортных ильменитовых концентратов.

Цель работы - изучение влияния добавок солей щелочных металлов на состав и свойства титановых шлаков при переработке низкосортных ильменитовых концентратов.

Объектом исследования является низкосортный ильменитовый концентрат Сатпаевского месторождения.

Предмет исследования – состав и свойство титановых шлаков; высокотемпературный процесс электроплавки ильменитовых концентратов; механизм образования титановых шлаков и поведение основных компонентов и примесей ильменитовых концентратов в присутствии в шихте электроплавки солей щелочных металлов; оптимальные параметры процесса электроплавки.

В задачи исследования входят:

- изучение состава и свойств низкосортных ильменитовых концентратов;
- изучение термодинамических характеристик процесса высокотемпературного восстановления ильменитовых концентратов;
- исследование влияние добавок солей щелочных металлов на состав и свойства титановых шлаков, получаемых при высокотемпературной электроплавке низкосортных ильменитовых концентратов;
- определение оптимального количества добавок солей щелочных металлов в шихту электроплавки;
- определение оптимальных параметров процесса электроплавки (продолжительности и температуры) при добавке солей щелочных металлов в шихту.

Научная новизна заключается в том, что:

- изучено влияние солей щелочных металлов на фазовый состав и свойства титановых шлаков при высокотемпературной электроплавке низкосортных ильменитовых концентратов с высоким содержанием примесей;
- изучен механизм и поведение основных компонентов и примесей ильменитовых концентратов в присутствии в шихте электроплавки солей щелочных металлов;
- определены оптимальные количества добавок солей щелочных металлов в шихту электроплавки;
- определены оптимальная температура и продолжительность процесса электроплавки при добавке солей щелочных металлов в шихту электроплавки низкосортных ильменитовых концентратов с высоким содержанием примесей.

Актуальность проведенных исследований. Из-за низкого качества местных ильменитовых концентратов, единственный отечественный производитель титана УК ТМК испытывает сырьевую нехватку и вынужден привозить сырье из ближнего и дальнего зарубежья. Поэтому исследование и изучение процессов получения титановых шлаков из местных низкосортных ильменитовых концентратов при добавке солей щелочных металлов с целью снижения вязкости расплава, температуры, и продолжительности процесса электроплавки и повышение технико-экономических показателей за счет этого является актуальной.

Теоретическая и методологическая основа. К числу основных теоретических и методологических способов, использованных при выполнении данной диссертационной работы, входят:

- критический анализ патентно-информационных источников;
- методы анализов для изучения составов исходных материалов и полученных продуктов;
- методики проведения технологических исследований по изучению свойств титановых шлаков и основных параметров процесса электроплавки.

Практическая база. Научно-исследовательские работы выполнялись в лабораториях кафедры «Металлургия и обогащение полезных ископаемых» КазНИТУ имени К.И. Сатпаева, РГП «Национальный центр по комплексной переработке минерального сырья РК» и Института геологических наук им. К.И. Сатпаева.

Обоснование необходимости выполнения исследований. В связи с вовлечением в производство низкокачественного титанового сырья становится актуальной разработка новых технологий для их переработки. Исследования по переработке низкосортных ильменитовых концентратов с использованием солей щелочных металлов в качестве флюсующих добавок в шихту электроплавки показали перспективность данной технологии и имеет практическую значимость. Это позволит решить сырьевую проблему указанного производства и повысить технико-экономические показатели процесса электроплавки.

Публикации. По результатам проведенных исследований опубликованы 1 доклад на конференции и 1 статья в журнале.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из пояснительной записки, изложенной на 60 страницах и включающей введения, 5 глав, заключения, 10 таблиц и 5 рисунков.

1 Аналитический обзор

1.1 Титановые ресурсы и запасы

В природе известно около 70 минералов титана, которые содержат основной металл в различных количествах. Из них промышленными являются рутил, ильменит, редко лейкоксен, анатаз и титаномагнетиты. Всего в мире обозначены более 300 месторождений титана, из них около 70 % запасов являются магматическими (количество выявленных месторождений 70), около 10 % – коры выветривания (количество таких месторождений – 10) и до 20 % россыпи (количество таких месторождений – более 230). Россыпи являются наиболее вовлеченными в производство.

Природный рутил содержит до 95% TiO_2 , однако его запасы в мире составляет всего 6 % от общего количества. Половина россыпных месторождений титана являются рутиловыми, наиболее крупные его запасы – это прибрежные россыпи, содержащие титан, цирконий, редкоземельные элементы. Наиболее крупные эксплуатируемые месторождения рутила находятся в Австралии, ЮАР, Индии, Бразилии, Украине, Африке (Сьерра-Леоне). Производство рутилового концентрата в мире составляет около 350-360 тыс. т/ год, из них около 90 % приходится на долю Австралии, ЮАР, Украины. Рутиловые концентраты, кроме производства диоксида титана и металлического титана, частично используются для обмазки сварочных электродов.

Вторым промышленно значимым титановым сырьем являются ильменитовые руды, в них сосредоточены более 82 % мировых запасов титана. В мире примерно половина эксплуатируемых титановых россыпей являются ильменитовыми, также эксплуатируются коренные ильменитовые месторождения. Содержание TiO_2 в руде колеблется от 5 до 35 %, а в концентрате – от 40 до 66%. Наиболее крупные запасы ильменита находятся в КНР (большинство месторождений магматические), Австралии, Индии, ЮАР, Норвегии, США, Канаде, Мозамбик, Украине, Бразилии, Вьетнам. Большинство месторождений Австралии, Индии и Вьетнам – это прибрежные россыпи, расположенные вдоль берегов, а крупные эксплуатируемые ильменитовые месторождения Канады и Норвегии в основном коренные. Общий объем производства ильменитовых концентратов – около 4,6-4,8 млн. т/ год, из них 96 % производятся в 10 странах мира, в том числе Австралия, Норвегия и Украина обеспечивают около 70 % мирового производства ильменита. В настоящее время ильменитовые концентраты являются основным сырьем для производства искусственного рутила и титановых шлаков, которые в дальнейшем применяются и для производства пигментного диоксида титана (в основном бедные по TiO_2 шлаки), и для производства губчатого титана (богатые по TiO_2 шлаки).

Несмотря на то, что лейкоксеновые концентраты содержат до 90 % TiO_2 , а в анатазе сосредоточены около 12 % запасов титана, их месторождения встречаются редко и в производстве титана они применяются реже, чем ильменитовые и рутиловые руды. Единственным крупным производителем лейкоксенового концентрата является Австралия (около 60 тыс.т). Титаномagnetитовые руды, несмотря на сравнительно высокие содержание в них титана, также не используются в производстве титана, их применяют как источник железорудного сырья, в основном, для производства легированных сталей. В таблице 1 приведены наиболее крупные мировые запасы ильменита и рутила (по оценке Геологической службы США).

Таблица 1 – Наиболее крупные запасы ильменита и рутила [3]

Страна	Тип сырья	
	Ильменит, млн. т по TiO_2	Рутил, млн. т по TiO_2
КНР	200,0	нет данных
Австралия	130,0-200,0	19,0-22,0
Индия	85	7,4
ЮАР	63	8,3
Норвегия	37	нет данных
Канада	31	нет данных
Мозамбик	16	0,48
Бразилия	12	3,5
США	6	0,4
Украина	5,9	2,5
Вьетнам	5,2	0,4

1.2 Продукты, получаемые при переработке титановых концентратов, и область их применения

Товарными продуктами титанового производства являются: при обогащении титановых руд – концентраты (рутиловый, ильменитовый, лейкоксеновый и анатазовый), а при их металлургической обработке – титановые шлаки, синтетический рутил, пигментный диоксид титана, губчатый титан, компактный (металлический) титан, различные сплавы и полуфабрикаты на основе титана.

Около 90% титановых руд (содержащих рутил, ильменит и лейкоксен) в мире используются в основном для производства пигментного диоксида титана, и всего 10 % титанового сырья расходуется на производства губчатого (и далее металлического) титана.

Пигментный диоксид титана используется в лакокрасочной промышленности, в производствах белой бумаги, пластмасс, резиновых изделий и т.д., и постепенно вытесняет в этих областях другие пигменты. Для производства пигментного диоксида титана сульфатным способом используют ильменитовые концентраты с содержанием TiO_2 40-55% или титановые шлаки, содержащие 70-77% TiO_2 , а для хлоридного способа получения пигментного диоксида титана – природный или синтетический рутиловые концентраты, титановые шлаки с содержанием TiO_2 более 85 % или специальные шлаки, полученные после специальной обработки и содержащие более 92 % TiO_2 . В настоящее время пигментный диоксид титана получают в основном сульфатным способом, а хлоридный способ, несмотря на его экономичность, применяется реже из-за некоторых существенных недостатков [3,4].

Губчатый титан получают из рутиловых концентратов, синтетического рутила, титановых шлаков, иногда из технического пигментного диоксида, полученного сульфатным способом. Для производства губчатого титана применяют хлоридный способ, который состоит из следующих стадий: хлорирование исходного сырья с получением технического и затем чистого тетрахлорида титана; магниетермическое восстановление чистого тетрахлорида титана с получением технического губчатого титана; вакуумная дистилляция технического губчатого титана с получением губчатого титана высокой чистоты. Далее из губчатого титана дуговой вакуумной плавкой (при температуре более 2000-2500 °C) получают компактный (металлический) титан и различные титановые сплавы. Металлический титан и его сплавы применяются в качестве конструкционного материала в авиа-, ракето-, кораблестроении, в машиностроении. В силу своей легкости, тугоплавкости, жаропрочности, коррозионной стойкости, ковкости металлический титан и его сплавы являются незаменимым материалом в указанных отраслях техники. В медицине титановые спицы, имплантаты, инструменты также считаются долговечным и безвредным для человеческого организма из-за их инертности. Сфера применения титана и сплавов на его основе постепенно расширяется из-за открытия новых их свойств и появления новых видов техники.

В последние годы из-за истощения богатых рутиловых и ильменитовых руд, в качестве основного исходного материала для производства губчатого (металлического) титана часто применяют титановые шлаки, полученные из электроплавки ильменитовых концентратов. Это объясняется тем, что для получения остальных материалов, как синтетический рутил или технический пигментный диоксид титана (применяемых в качестве исходного материала в производстве губчатого титана), потребуется природное сырье более высокого качества и значительно сложные и дорогостоящие операции, по сравнению с титановым шлаком. Стоимость природных рутиловых концентратов в 3 раза дороже, чем ильменитовые. В связи с этим, титановые

шлаки являются сравнительно дешевым исходным материалом для производства губчатого титана. Хотя и для производства титановых шлаков требуется провести дорогостоящий высокотемпературный процесс электроплавки, данный способ выплавки (электроплавка) титановых шлаков из ильменитовых концентратов тоже остается сравнительно дешевым способом их получения. К тому же, титановые шлаки, полученные из электроплавки ильменитовых концентратов, применимы и для производства губчатого титана, и для производства пигментного диоксида титана.

1.3 Основные технические характеристики титановых руд и способы выплавки титановых шлаков из них

Промышленные титановые руды разделяют на две группы – коренные (ильменит-титаномагнетитовые) и россыпные (рутил-ильменит-цирконовые). В коренных рудах минералогический состав очень разнообразен. Основным компонентам таких руд относятся титан и железо, содержание которых колеблется 5-35 % и 20-52 %, соответственно. Пригодным для промышленности считаются руды, где содержание титана находится в пределах 13-14 %. Руды коренных месторождений добывают закрытым (шахтным) путем, после дробления сначала проводят магнитную сепарацию, где разделяют ильменит от магнетита, затем с помощью гравитационного или флотационного обогащения разделяют ильменит от пустой породы. Иногда встречаются нераспавшиеся титаномагнетиты, где минералы ильменит и магнетит находятся в виде тонких сростаний друг в друге. В таких случаях их можно разделить только пирометаллургическим путем с получением в конце титановых шлаков [3].

Титановые россыпи разделяются на две основные типы – прибрежно-морские и погребенные древнеморские. Месторождения россыпей образуются под воздействием экзогенных процессов разрушения горных пород, и в результате их размыва и природного обогащения в них накапливаются комплекс тяжелых минералов, как ильменит, лейкоксен, циркон, рутил, магнетит, монацит и др., в виде песчаной фракции. Концентрация тяжелых минералов в руде меняется в широких пределах от 1-10 %, иногда доходит до 60-80 %, также меняются и соотношения минералов в них (где-то больше ильменита, где-то меньше). В древних россыпях запасы ценных компонентов больше. По сравнению с древними (более 10 м), прибрежно-морские россыпи имеют малую мощность рудного слоя (от 0,3 до 10 м), однако, они считаются практически неисчерпаемыми в силу того, что запасы в них непрерывно восполняются при размыве прибрежных отложений. Для эффективной разработки запасы тяжелых минералов в россыпях должно быть не менее 4 %. Эти руды добывают открытым способом и сразу же на месте с помощью винтовых сепараторов и гидроциклонов разделяют тяжелые минералы от пустой породы (в основном

от кварцевого песка). Затем для разделения полученного комплекса тяжелых минералов (или его называют коллективным концентратом) друг от друга применяют электромагнитную и электростатическую сепарацию, иногда флотацию в комбинированном виде (последовательность операций зависит от состава коллективного концентрата). В таблице 2 приведены основные свойства тяжелых минералов, содержащихся в россыпных титановых рудах [4].

Таблица 2 – Основные свойства тяжелых минералов, содержащихся в россыпных титановых рудах [2]

Название минерала	Плотность, г/см ³	Электропроводимость	Удельная магнитная восприимчивость, (см ³ /г)*10 ⁻³	
			природного минерала	после обжига (восстановления)
Ильменит	4,7-5,0	хороший	113-270	3340
Рутил	4,2-4,3	хороший	2	47
Магнетит	4,9-5,2	хороший	10000	-
Циркон	4,7	плохой	-	1,5
Монацит	4,9-5,5	плохой	9,7	17,3
Кварц	2,7	плохой	0,2	-
Ставролит	3,7	плохой	24	820

Ильменитовые концентраты, полученные из этого комплекса, должны содержать не менее 40-45 % TiO₂, содержания в них оксидов хрома (Cr₂O₃) и фосфора (P₂O₅) не должны превышать более сотых долей процента. Кроме того в составе ильменитового концентрата имеется большое количество железа в оксидной форме. Поэтому прямое хлорирование или серноокислотное выщелачивание ильменитового концентрата требует большой избыток серной кислоты или хлор-газа. Для того чтобы эти процессы были эффективными необходимо предварительно подготовить ильменитовые концентраты к вскрытию. Основная задача такой подготовки – максимально удалить железо из состава ильменита и обогащать получаемый продукт по TiO₂. Существует два вида предварительного вскрытия (подготовки) ильменитовых концентратов – химическое и пирометаллургическое.

Под химическим обогащением понимают вскрытие титановых руд серноокислотным (реже хлорным) выщелачиванием, при этом конечным товарным продуктом является пигментный диоксид титана. Лейкоксенизированные ильмениты и рутил не растворяются в серной кислоте, поэтому для их вскрытия данный способ не пригоден [5].

Самым распространенным способом пирометаллургического обогащения ильменитовых концентратов является высокотемпературная восстановительная электроплавка. Восстановительная электроплавка

является сложным, энергоемким процессом. Но, несмотря на это оно остается основным наиболее эффективным способом пирометаллургической подготовки ильменитовых руд к последующей переработке. В результате этого процесса получают титановые шлаки, которые в дальнейшем пригодны для переработки и на пигментный диоксид титана, и на металлический (губчатый) титан. Вторым продуктом этого процесса является чугун (или Сорель-металл), который по составу относится к высокоуглеродистым железистым сплавам, содержащим такие ценные легирующие компоненты, как титан, кремний и др. [4].

В таблице 3 приведены основные требования, предъявляемые к составу ильменитовых концентратов для различных производств.

Таблица 2 - Основные требования, предъявляемые к составу ильменитовых концентратов для различных производств [5]

Виды производств	Массовая доля TiO_2 , % (не менее)	Примеси, % (не более)				Максимальный размер зерна ильменита, мм (не более)
		P_2O_5	Cr_2O_3	Al_2O_3	SiO_2	
Выплавка шлаков для губчатого титана	≤ 45	0,15-0,5	0,1	3,0	1,8-3	0,4-3,0
Выплавка шлаков для пигментного диоксида	≤ 45	0,2	0,08	1,5	2,5	-
Производства пигментного диоксида сульфатным способом	50-52	0,08-0,16	0,05	-	-	3,0

В связи с этим, можно сказать, что производство губчатого титана требует больших производственных затрат в связи с высоким требованием к его качеству и чистоте, активностью самого титана и сложностью технологии его получения. Все это сказывается на себестоимости конечного продукта – металлического титана. Для снижения себестоимости металлического титана до сегодняшнего дня усовершенствуются процессы, применяемые в хлорной технологии. Это объясняется тем, что на экономическую эффективность любого процесса или технологии и на качество получаемых промежуточных и конечных продуктов первым делом влияет химический состав исходной руды, физико-химические свойства основных компонентов и примесей в руде и их поведения во время процесса. В связи с этим для переработки руд новых месторождений, которые имеют определенный химический состав всегда требуется либо разрабатывать отдельную новую технологию, либо

необходимо усовершенствовать существующую. В случае получения металлического (губчатого) титана хлорным методом, характер и технико-экономические показатели последующих технологических операций зависят от состава титанового шлака, который определяется правильным выбором способа пирометаллургического обогащения (или вскрытия) ильменитовых концентратов.

На практике для получения титанового шлака из ильменитовых концентратов применяются различные способы электроплавки, их можно разделить на следующие категории:

- 1) по стадийности процесса – одностадийная и двухстадийная (с предварительным обжигом) плавка;
- 2) по добавке флюсов – с добавкой флюсов и без добавки флюсов;
- 3) по виду исходной шихты – плавка порошкообразной шихты и окучкованной (брикетированной или гранулированной) шихты.

Кроме этого имеются другие разработанные, но не внедренные в производство способы, как плазменный метод (где температура достигается до 17000°C); метод двухстадийного обжига с последующим выщелачиванием огарка в соляной кислоте (из-за сложности регенерации соляной кислоты не получил внедрения); спекание концентрата древесным углем или сажей в присутствии NaCl или CaCl_2 с последующим отделением восстановленного железа магнитной сепарацией и промывкой фракции с водой для смывания солей (способ называется селективным восстановлением); селективное гидрохлорирование, основанное на прямом хлорировании ильменита смесью хлористого водорода и воздуха, где примесные металлы отделяются от TiO_2 в виде хлоридов и улетучиваются [5].

1.4 Физико-химические основы процесса восстановления ильменитовых концентратов

В процессе электроплавки участвуют ильменитовый концентрат, состоящий из оксидов металлов, и твердый углерод (антрацит) в качестве восстановителя. Характер процессов образования титанового шлака и чугуна при электроплавке зависит от вероятности протекания взаимодействия оксидных компонентов с углеродом (в твердом или газообразном виде) и друг с другом, естественно, вероятность протекания этих реакций можно определить по изменению их свободной энергии в различной температуре.

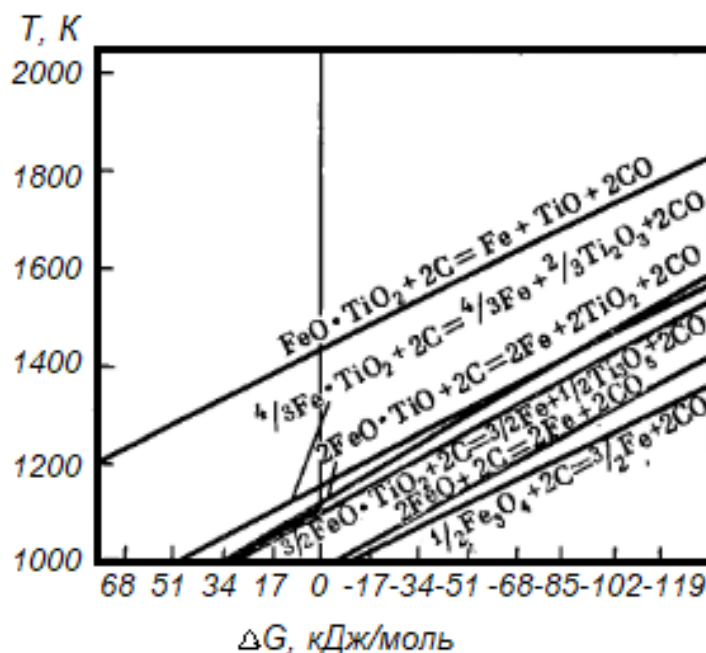
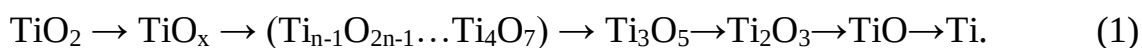


Рисунок 1 – Зависимость свободной энергии реакций восстановления ильменита от температуры[6]

Из рисунка 1 видно, что гематит и магнетит восстанавливаются легче, чем ильменит. Восстановление ильменита с образованием свободного железа возможно только при температуре близкой 1000 °С. Параллельно с оксидами железа восстанавливается и диоксид титана с образованием низших оксидов. В случае восстановления чистого TiO_2 с углеродом в присутствии CO_2 уже при 870 °С наблюдается появление Ti_2O_3 , а с участием оксидов железа процесс восстановления TiO_2 начинается только при 1100 °С. Образования низших оксидов титана можно представить в виде схемы [6]:



Из приведенных низших оксидов титана наиболее устойчивыми считаются Ti_3O_5 , Ti_2O_3 , TiO , образования их протекает последовательно. Это можно увидеть из диаграммы состояния $\text{Ti} - \text{O}$, представленной на рисунке 2.

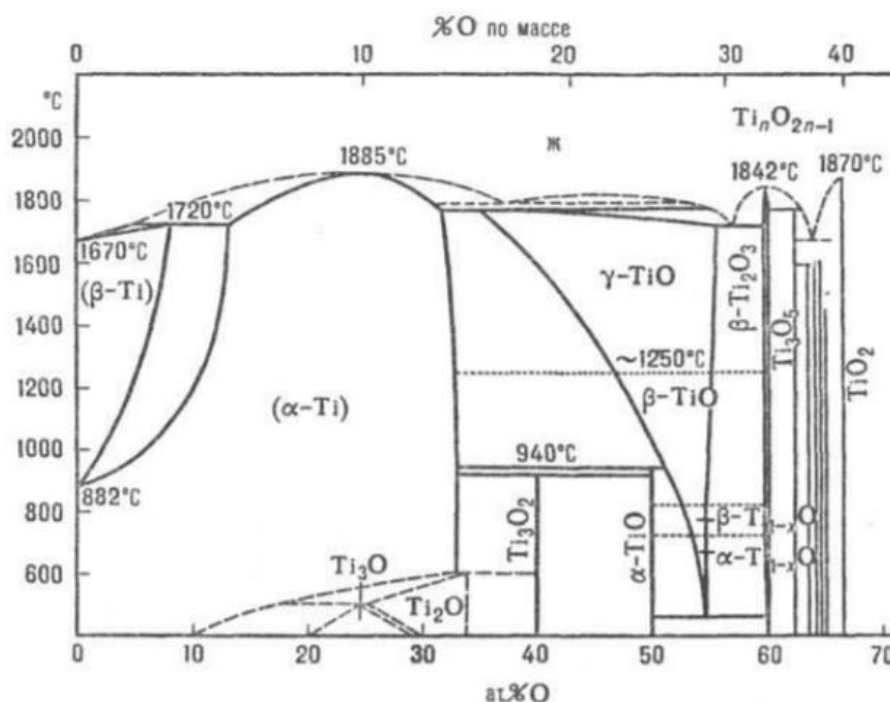
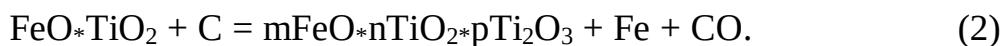


Рисунок 2 – Диаграмма состояния системы титан–кислород[7]

При исследовании восстановления TiO_2 показано, что свыше температуры 900°C происходит уменьшение атомного отношения кислорода к титану и образовавшиеся при этом низшие оксиды титана связываются с другими компонентами, образуя твердые растворы сложного состава – аносовита (на основе Ti_3O_5) и тагировита (на основе Ti_2O_3). Эти твердые растворы можно представить в виде формул: $a[\text{Me}_2^{3+}\text{Ti}_{n-2}\text{O}_{2n-1}] \cdot b[\text{Me}^{2+}\text{Ti}_{n-1}\text{O}_{2n-1}]$, где $n \geq 4$, – фаза Магнели, или $a[\text{Me}_2^{3+}\text{TiO}_5] \cdot b[\text{Me}^{2+}\text{Ti}_2\text{O}_5]$. Аносовит является основным компонентом титановых шлаков[7].

Во время восстановления реального концентрата с большим количеством примесных компонентов количество протекающих реакций больше и число твердых растворов и других соединений также могут быть большим. Общую реакцию восстановления чистого ильменита с учетом восстановления диоксида титана до низших оксидов можно описывать формулой:

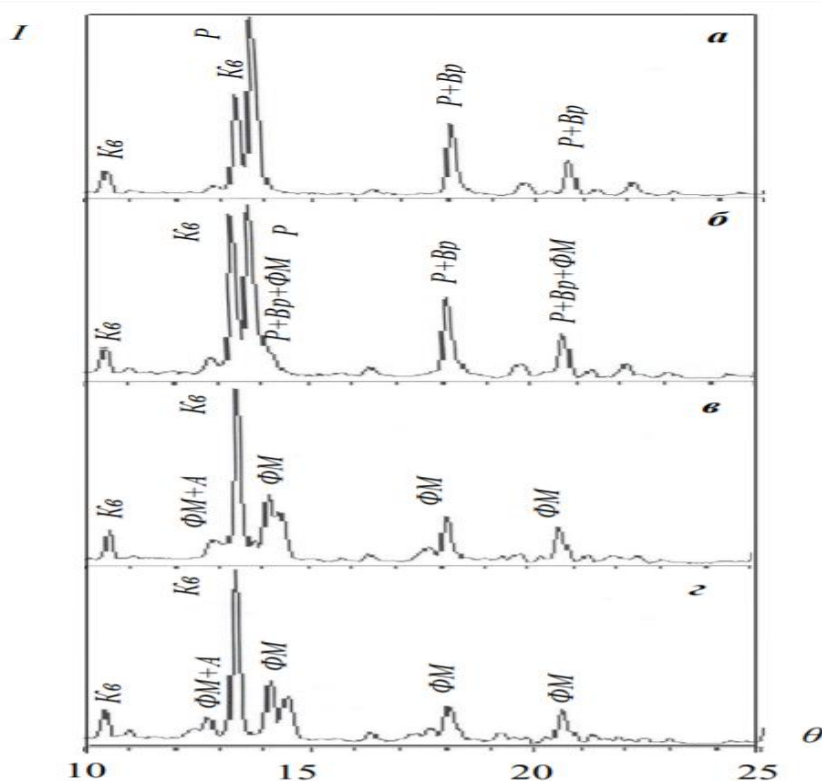


Соотношения между компонентами m , n , p зависят от температуры.

Примеси концентрата (Al, Mg, Mn, Si, Cr и др.) связываются с указанной фазой и могут еще больше усложнять состав твердого раствора, а также повышать температуру плавления шлака до $1400\text{--}1700^\circ\text{C}$. При повышении температуры возможно образования твердого раствора, описываемого формулой $a[\text{Me}_2^{3+}\text{TiO}_5] \cdot b[\text{Me}^{2+}\text{Ti}_2\text{O}_5] \cdot c[\text{Ti}_3\text{O}_5]$. В присутствии в

концентрате повышенного содержания алюминия и других трехвалентных примесей образуется шпинельная фаза[7].

Влияния примесей на процесс твердофазного восстановления ильменитового концентрата изучено авторами работы [6]. По их мнению твердофазное восстановление ильменитового концентрата с повышенным содержанием SiO_2 и MnO удачно завершается в интервале температур 900-1100 °С, а при повышенном содержании Al_2O_3 требуется несколько высокая температура – 1200-1250 °С. При этом установлено, что в случае повышенного содержания оксидов марганца в системе обнаружены титанаты железа в виде FeTiO_3 , FeTi_2O_5 , в случае повышенного содержания оксида магния – Fe_2TiO_4 , FeTi_2O_5 , а в случае совместного присутствия оксидов марганца и магния в повышенном содержании обнаружены мета-, орто- и дититанаты железа в виде Fe_2TiO_4 , FeTiO_3 и FeTi_2O_5 . Образование дититаната происходит в результате восстановления трехвалентного железа до двухвалентного при температуре 1200 °С. Дититанат обычно неустойчив и распадается на FeTiO_3 и TiO_2 до температуры 1150 °С. Но в присутствии ионов трехвалентных металлов (Al^{3+} , Ti^{3+} и др.) структура дититаната укрепляется и становится устойчивым. Ближе температуры 1300 °С происходит полное восстановление рутила и появляется фаза Магнели (рис. 3) [8].



Кв – кварц, Р – рутил, Вр – восстановленный рутил, ФМ – фазы Магнели, А - аносовит

Рисунок 3 – Результаты дифрактограммы продуктов восстановления лейкоксенизированного ильменита при температурах, °С:
1200 (а), 1250 (б), 1300 (в), 1400 (г) [8]

При этом ионы двухвалентного железа могут растворяться в фазе Магнели с образованием твердых растворов в виде $\text{FeTiO}_3 \cdot \text{Ti}_2\text{O}_3$ (или $\text{FeTi}_{n-1}\text{O}_{2n-1} \cdot \text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$, где $n \geq 4$), где ионы Ti^{3+} в фазе Магнели будет замещена на ионы Fe^{2+} по формуле[8,9]:



Образования таких железосодержащих фаз Магнели зависит от химического состава исходного концентрата, температуры и активности кислорода, но растворимость ионов двухвалентного железа в фазе Магнели имеет ограниченный характер (всего 1 %). При понижении температуры (ниже 1300 °С) железосодержащая фаза Магнели может распадаться с образованием металлического железа по реакции[8-10]:



Это говорит о том, что при охлаждении расплава может протекать реакций распада фазы Магнели с образованием металлического железа и рутила (рис. 4).

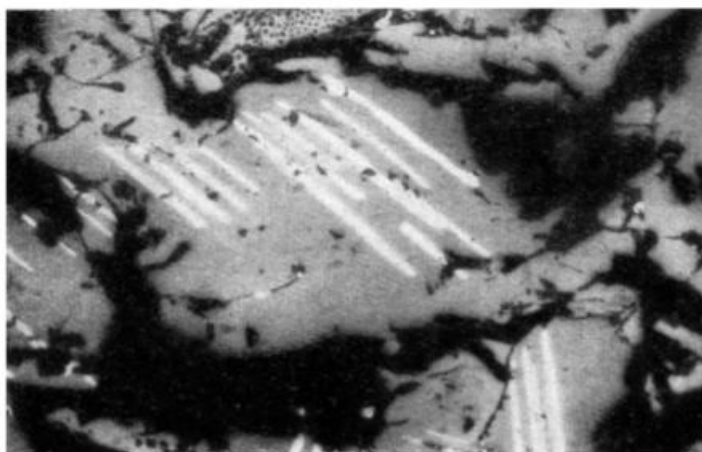
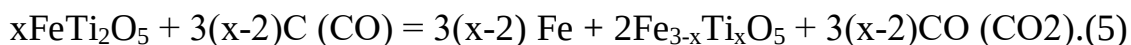


Рисунок 4 – Образование рутила при распаде аносовита[10]

В интервале высоких температур (1400-1500 °С) и в присутствии избытка восстановителя могут протекать процесс восстановления Ti^{4+} до Ti^{3+} (или TiO_2 до). Образующийся при этом Ti_3O_5 кристаллизуется как дититанат железа и в присутствии железа образует твердый раствор (аносовит) в виде $\text{Fe}_x\text{Ti}_{3-x}\text{O}_5$, где $x < 1$. Образование аносовита и свободного железа при восстановлении дититаната железа можно описывать по реакции: [10]



Такая фаза аносовита устойчива только при температуре выше 1150 °С. Если в его состав входит такие оксиды, как Al_2O_3 и MgO , тогда его кристаллическая решетка будет стабильной. В низкой температуре аносовит распадается и образуется рутил и металлическое железо [8-11].

Таким образом, при изучении физико-химических основ процесса восстановления ильменита установлено, что восстановления оксидов железа из состава чистого ильменита начинается в твердой фазе, а свыше 1100-1150 °С в результате образования легкоплавких эвтектик (например, в виде $\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{FeO} \cdot 2\text{TiO}_2$) появляется жидкая фаза. Данная жидкая фаза ухудшает контакт оксидов железа с углеродом, уменьшает активность оксидов железа и за счет этого снижается степень их восстановления и отрицательно влияет на ход процесса. При высокой температуре восстановление оксидов железа возможно за счет CO газа. Также при высокой температуре имеет место образования фаз твердого раствора в виде аносовита и фазы Магнели, их свойство и устойчивость определяется присутствием в них примесных компонентов. Чем больше примесей в шихте, тем устойчивее эти фазы. При охлаждении шлака данные фазы могут распадаться с образованием рутила и металлического железа, но в некоторых случаях (в основном, в присутствии в них примесей) распад твердых растворов и шпинелидов могут идти не полностью. [8-11].

1.5 Текущее состояние производства титановых шлаков в УК ТМК

АО «УК ТМК» является одним из крупнейших производств титана среди стран СНГ и единственным производителем титана в Казахстане. Губчатый титан, произведенный в этом комбинате является высококачественным, благодаря этому данное производство был одним из крупнейших производителей титана в мире. В 2010 году в результате модернизации технологии в комбинате появился производство ТОО СП «POSUK Titanium», который занимается производством титановых слитков и слябов из губчатого титана. Данная продукция считается титановой продукцией с высокой добавленной стоимостью, чем губчатый титан, и используются в основном в производстве холоднокатаных и горячекатаных титановых листов, и труб. Кроме этого, в 2011 году в комбинате совместные с французской фирмой были созданы производства «UKAD» и EcoTitanium, которые занимаются производством титановых слитков и сплавов в кованом виде. Данную продукцию в основном используют компания Airbus (до 60%) [1]. Таким образом, все титановые продукции АО «УК ТМК» поставляется на экспорт в зарубежные страны, как США, Япония, Россия, Китай, Южная Корея, Франция. Внутренних потребителей титана в республике нет. Доля

казахстанского титана на мировом рынке составляет 11%, в авиакосмической отрасли 18% (из них на авиакосмическом рынке США 50%).

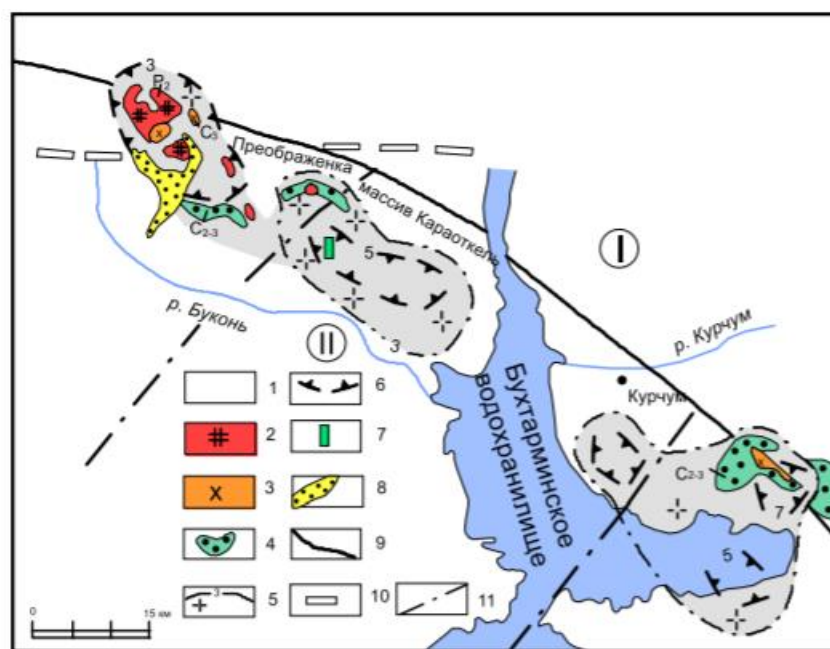
Комбинат изначально (когда республика еще была в составе бывшего СССР) был предназначен для производства губчатого титана только из готовых титановых шлаков, выпущенных на Запорожском и Березниковском заводах. Проектная мощность по высококачественной титановой губке была 40 тыс. т в год, а максимальная мощность достигла до 35 тыс. т. Из-за разрыва производственных связей во время развала СССР производительность комбината резко снизилась сначала до 16 тыс. т, затем из-за нехватки качественного титанового шлака вообще стало 5-8 тыс. т. Сейчас несмотря на проектную мощность по титановым сплавам и слябам до 11 тыс. т в год, комбинат достиг из них только 6 тыс. т. такое снижение происходит только по одной причине – из-за нехватки качественного сырья и низкого качества местного (сатпаевского) сырья. До сегодняшнего дня комбинат работает на привозном сырье из Украины, России, несмотря на то, что созданный еще в 2000 году ТОО «СГОК» поставляет в комбинат отечественные ильменитовые концентраты из Сатпаевского месторождения. Но качество местного сырья низкое – содержание в нем диоксида титана мало по сравнению с украинским и российским концентратами, а примесей больше. Поэтому несмотря на наличие в республике освоенных крупных месторождений ильменитовых руд, проблема, возникающая при отдельной их переработке на титановый шлак, вынуждает оставаться зависимым от привезенных из зарубежных стран импортного сырья, а местное сырье могут использовать только совместно с привезенными импортными концентратами (в основном, украинских).

В 90-е годы с целью обеспечения комбината собственной сырьевой базой по инициативе тогдашнего президента УК ТМК Шаяхметова Б.М. была согласована и принята программа дальнейшего развития титаномагниевого промышленности республики и в рамках этой программы были разведаны и утверждены 3 месторождения, имеющие промышленное значение в титановом производстве. Это Сатпаевское (бывшее название Бектемир, расположенное в Восточном Казахстане), Шокашское (в Актюбинской области) и Обуховское (Северный Казахстан). Среди них самым приемлемым к освоению оказался Сатпаевское месторождение, поскольку оно расположено близко к комбинату и по составу оказался наиболее чистым, по сравнению с шокашским и обуховским концентратами.

1.6 Характеристика титановых месторождений Восточного Казахстана

В Восточном Казахстане имеются множество месторождения железа, меди, свинца, цинка, золота, редких металлов и титана. Благодаря им в этом регионе имеются мощная инфраструктура горнодобывающих и

металлургических заводов, к числу которых входит и УК ТМК. С целью совершенствования технологии поисковых работ, разработки открытых и новых месторождений в этом регионе работают команды ученых и инженеров в рамках программы «Большой Алтай». В их задачу входят работы по изучению геологии, металлогении новых месторождений и определение перспективы их освоения. В результате были исследованы ряд новых месторождений, в том числе Сатпаевское, и изучены их генезис, закономерности распределения рудного оруденения в территории, зональность рудных поясов, геологическая и промышленная типизация, в результате выполнена оценка их перспектив. По отношению титаноносных руд в регионе выявлены Караоткольское титан-циркон-кварц-полевошпатовое месторождение, формировавшееся примерно 13 млн. лет назад в результате переотложения меловой коры выветривания, Сатпаевское, сформированное примерно 20 млн. лет назад в результате накопления россыпей ильменита, а также озерные россыпи Жулдыз и другие мелкие россыпи незаконченного цикла. На рисунке 5 показана схема размещения указанных месторождений в Северном Призайсанье[12].



1- рыхлые отложения; 2-3 - гранитоиды; 4 - молассы; 5- скрытые гранитоиды; 6 - корневые утолщения; 7 - месторождения Караоткель; 8 – россыпь Сатпаевская; 9 – граничный разлом; 10, 11 – разрывные нарушения.

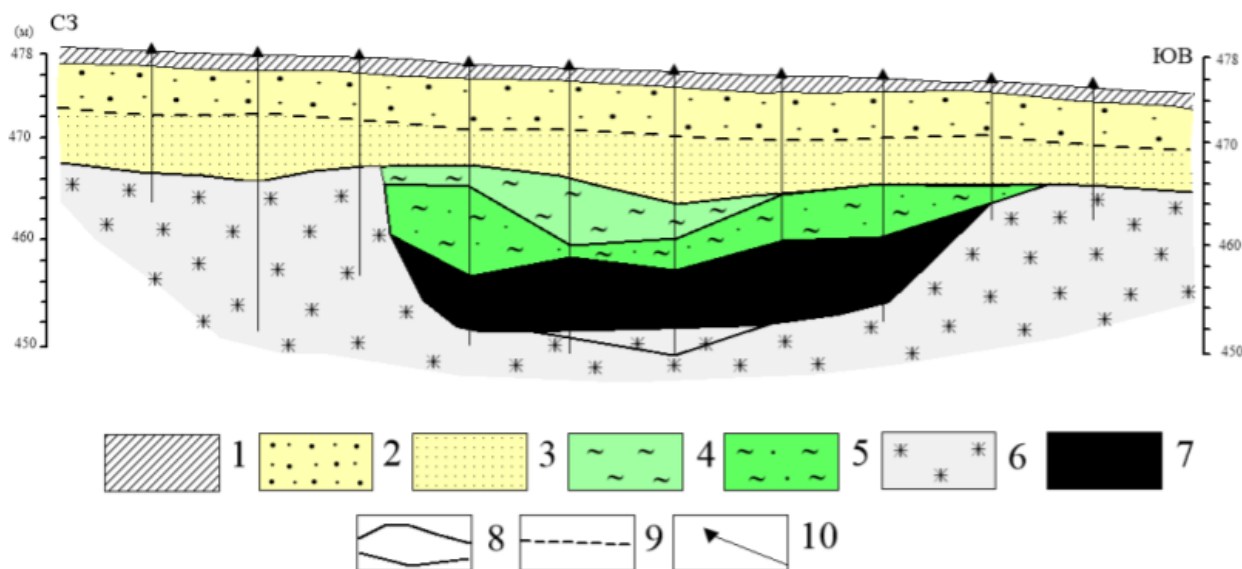
Рисунок 5 – Схема размещения титаноносных месторождений в Северном Призайсанье (I – Западно-Калбинская зона; II – Чарская зона) [12]

Мощность Караоткольского месторождения до 20 м, запасы по ильмениту 5,9 млн.т, но так как, в этих рудах содержатся ценные компоненты как, ниобий (576 т по оксиду ниобия), ванадий (2910 т по оксиду

ванадия), цирконий (более 600 тыс. т по оксиду циркония), гафний (8,5 тыс. т по оксиду), иттрий (1,8 тыс. т), месторождение имеет значение при комплексном извлечении всех ценных компонентов[12].

Россыпь Жулдыз расположена в юго-западном участке Караоткель, считается богатым по ильмениту, который имеет озерное происхождения. Месторождение недостаточно изучена, но является перспективной.

Сатпаевская русловая россыпь расположена в юго-западе Преображенского массива, в 140 км от г. Усть-Каменогорск, и состоит из 3-х обособленных россыпи (рис. 6). Длина разведанной территории 7,25 тыс м, ширина 0,1-0,65 тыс. м, мощность составляет 4-11 м. По происхождению россыпь относится к аллювиальной группе, продуктивный горизонт – песчано-глинистый, который залегает на корях выветривания или на коренных породах, рудные минералы до 90-97 % представлены видоизмененным ильменитом и цирконом, редко находятся рутил, анатаз и лейкоксен. Запасы Сатпаевского месторождения по ильмениту 1820 тыс.т[12].



- 1- суглинки с щебнем; 2- песчано-гравийно-галечниковые отложения; 3- пески; 4- глины; 5- песчаные глины (некондиционные руды); 6- коры выветривания; 7- балансовые руды; 8- контур зоны; 9- статический уровень подземных вод; 10 – разведочные скважины

Рисунок 6 – Сатпаевское месторождение

Исходя из вышесказанного установлено, что вблизи УК ТМК имеются наиболее перспективные сырьевые источники титана, где сосредоточены запасы ильменита в среднем 8,7 млн. т (в пересчете на TiO_2 более 3 млн. т) и других ценных компонентов (циркония, ванадия, ниобия и тантала, скандия, гафния, церия и других РЗМ с преобладанием лантаноидов), попутные

извлечения которых принесет комбинату колоссальные экономические эффекты. Но до сегодняшнего дня эти объекты не удовлетворяют потребности комбината в сырье из-за отсутствия эффективной технологии их переработки.

В ТОО «СГОК», созданном еще в 2000 году, добывают руду открытым способом. Руды Сатпаевского месторождения считаются качественным в силу того, что не содержат вредные примеси, как Cr_2O_3 , Al_2O_3 и др. (в шокашском и обуховском концентратах содержания этих примесей больше). Но в рудном горизонте содержание глины в несколько раз превышает нормы – 40-80%, а содержание ильменита 7–13% [13]. В мировой практике пока не имеются опыты по освоению таких высокоглинистых месторождений ильменита. В освоенных ильменитовых месторождениях мира содержание глины не превышает 10%. Хотя в мире свыше 60% титаносодержащих месторождений относятся к классу с высоким содержанием глины, они пока законсервированы. Из-за большого содержания в руде глины влажность сатпаевских песков составляет 16–20% [3]. Максимальный размер зерна ильменита 0,5 мм.

С 2006 года в Сатпаевском месторождении работает обогатительная фабрика, вначале там обогащали руду гравитационным методом с последующим проведением магнитной сепарации в одной стадии. При этом были получены концентраты со значительным содержанием кремнезема до 4-7%, и низким содержанием TiO_2 не более 49-50%. Затем в фабрике была усовершенствована технология обогащения с целью глубокой очистки концентрата от кремнезема. Были установлены два магнитных сепаратора – со слабым и сильным магнитным полем. Благодаря этому было достигнуто низкое содержание кремнезема (не более 2%), и соответственно, содержание TiO_2 в концентрате увеличился до 52,66%. Сейчас построили вторую фабрику и за счет этого общая производительность СГОК увеличена до 25 тыс. т/год (изначально производительность была 15 тыс. т) [4].

2 Методика проведения исследований и полученные результаты

Для изучения химического состава ильменитовых концентратов применяли оптический спектрометр с индуктивно-связанной плазмой Optima 2000 DV.

Рентгенофазовый анализ образцов сатпаевского концентрата и полученных шлаков проводились с использованием прибора D8 Advances напряжением на рентгеновской трубке 40/40, обработкой полученных результатов на программном обеспечении EVA, а для расшифровки использовали программы Search/match с базой данных ASTM[14].

В таблице 3 представлены химические составы сатпаевских ильменитовых концентратов и совместно перерабатываемых с ним на АО «УК ТМК» привозных концентратов (для сравнения вольногорского и иршанского концентратов).

Таблица 3 – Химический состав ильменитовых концентратов, перерабатываемых на АО «УК ТМК»[14]

Название концентрата	Содержание компонентов, мас. %											
	TiO ₂	FeO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	MgO	MnO	P ₂ O ₅	V ₂ O ₅	ZrO ₂	Nb ₂ O ₅
Сатпаевский	52,5	19,52	24,3	1,5	0,3	0,02	0,3	0,2	0,05	0,2	0,1	0,2
Иршанский	58,21	15,27	22,43	1,09	0,56	0,2	0,3	0,45	0,1	0,24	0,2	0,1
Вольногорский	64,83	27,22	-	1,6	1,8	0,96	0,63	1,5	0,06	0,2	0,2	0,18

Как видно из таблицы 3, в сатпаевском концентрате содержание TiO₂ меньше, чем в украинских концентратах. Также в нем содержание оксидов железа и кремния намного превышает, чем в украинских концентратах.

Минералогический анализ концентрата проводили с помощью микроскопов МИН-8 с увеличением 320х, Olympus с увеличением 200х и 400х[15].

Во многих литературах авторы отмечают, что при разработке технологии переработки ильменитовых концентратов большое значение имеет степень её изменения (или видоизмененность). Для определения степени изменения природного ильменита авторы работы [6] предлагают следующую расчетную формулу:

$$C_{\text{изм}} = 100 - 1,114 \cdot \alpha \cdot 100 / \beta, \quad (6)$$

где, $C_{\text{изм}}$ - степень изменения ильменита, %;

α - содержание FeO в концентрате, %;

β - содержание TiO₂ в концентрате, %.

При определении степени измененности сатпаевского концентрата с использованием формулы (6), выяснилось, что она равна к 58,6%. Как

известно из литературы, видоизменение ильменита (или процесс «лейкоксенитизация») происходит в результате выветривания, окисления ильменита или других минералов. В результате этого образуется аризонит ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{TiO}_2$) [16]. Полученные результаты химического, фазового и минералогического анализов подтвердили присутствие в сатпаевском концентрате FeO и Fe_2O_3 , то есть часть титана связана с ильменитом ($\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$), часть с аризонитом ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{TiO}_2$). Сатпаевский концентрат относится к видоизмененным. По данным литературы [8], для производства пигментного диоксида титана сульфатным способом применимы только малоизмененные ильмениты, где содержание окисного железа в минерале меньше или равно содержанию закисного железа, в противном случае концентраты не будут растворяться в серной кислоте, поэтому этим требованиям обычно отвечают только коренные ильменитовые концентраты. Для производства пигментного диоксида хлорным способом видоизмененность концентратов не имеет особо важного значения, поскольку их сначала плавят на титановые шлаки, затем хлорируют. Значит, сатпаевские концентраты в силу их видоизмененности пригодны только для производства титановых шлаков, используемых в дальнейшем в производстве губчатого титана [17].

К титановым шлакам, предназначенным для производства губчатого титана, предъявляются строгие требования по содержанию в них TiO_2 (должно быть не менее 80-85%) и FeO (не должно превышать 4-8,5%, хотя в самом комбинате местами перерабатывают шлаки с содержанием FeO до 10-12 %). Как видно из таблицы 3, в сатпаевском концентрате содержание Fe_2O_3 значительно больше, чем содержания FeO . Это также объясняет непригодность сатпаевских концентратов для производства пигментного диоксида титана сульфатным способом. Но сатпаевский концентрат может быть вполне пригоден для получения из него титановых шлаков для производства губчатого титана, а также для пигментного диоксида, получаемого хлорным способом. То есть, можно сделать выводы о том, что сатпаевский концентрат в любом случае должен подвергаться к пирометаллургическому обогащению (вскрытию) электроплавкой для дальнейшего его использования в производстве титана или пигментного диоксида титана [17].

Исследования по изучению влияния добавок солей щелочных металлов на ход процесса электроплавки при переработке сатпаевских ильменитов и определению некоторых свойств полученных шлаков проводили с помощью высокотемпературной лабораторной печи Nabertherm RHTN 120-150-1600 (выпущенной в Германии), представленной на рис. 7. Это вертикальная трубчатая печь с интегрированным регулировочным устройством. Корпус печи сделан из листов нержавеющей стали. Печь нагревается довольно быстро с помощью нагревательных элементов из дисилицида молибдена [18]. Время или скорость нагрева, а также температурный режим (т.е. время выдержки температуры в заданном интервале или в конечной точке) можно

регулировать с помощью электронного регулировочного устройства. Максимальная температура в печи может быть достигнуто до 1650 °С. Печь оснащена с пазами для охлаждения при естественной конвекции (т.е. не применяется водное охлаждения). Внутри печи ставиться огнеупорная корундовая трубка марки С799, которая служит в качестве рабочей зоны. Одна сторона трубки закрыта, а с другой стороны внутрь нее ставиться тигель с навеской[18].



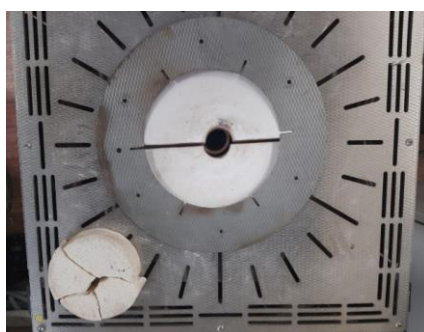
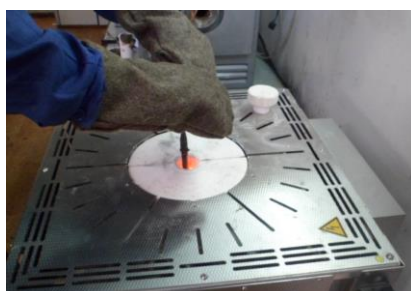
1



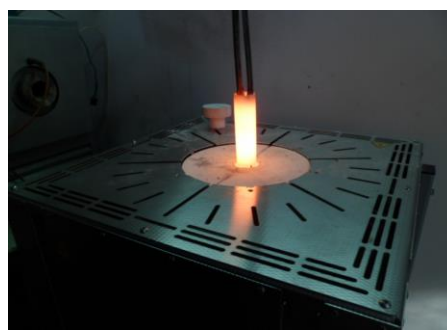
2



3



4

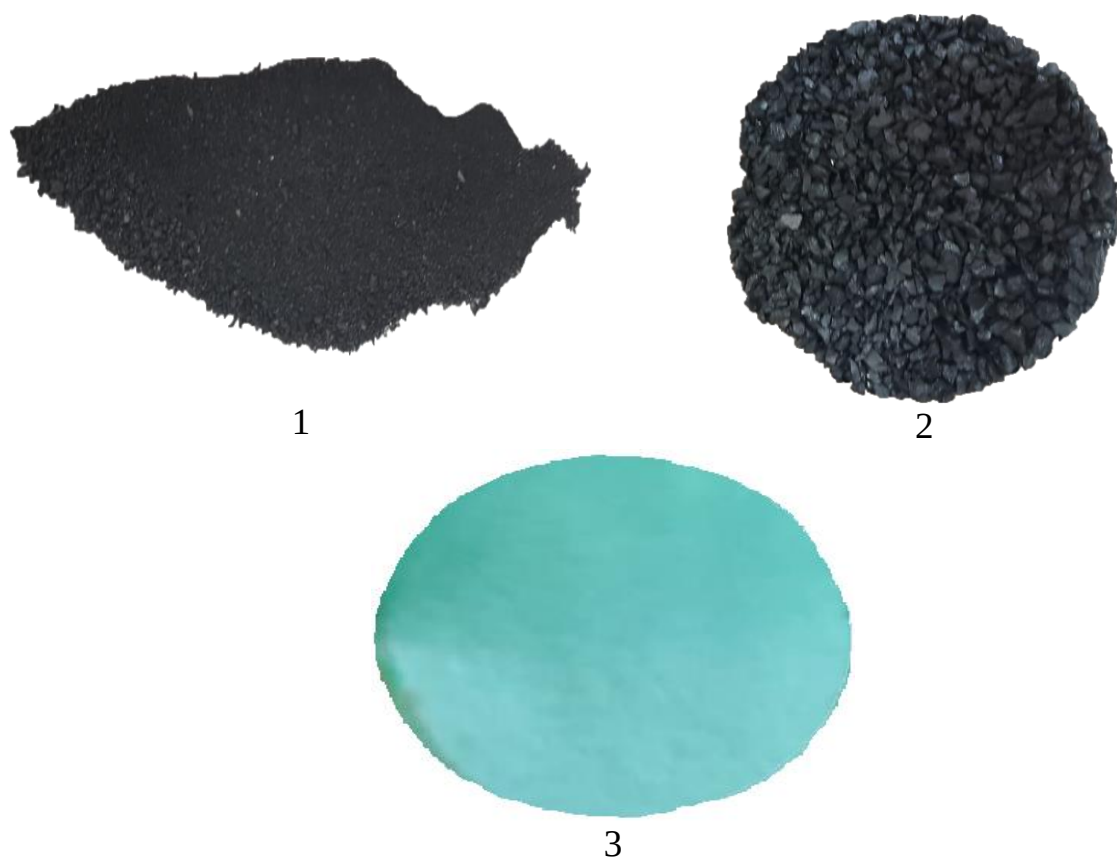


5

1- интегрированное регулировочное устройство; 2- корпус печи; 3 – трубка-нагреватель корундовая; 4 - верхняя часть печи; 5- в момент работы

Рисунок 7 - Высокотемпературная лабораторная печь NabertermRHTN 120-150-1600 и ее комплектующие

Лабораторные опыты проводили в интервале температуры 1350-1550 °С. Предварительно усредненную шихту из сатпаевского концентрата, антрацита соды (рис. 8) загружали в печь в алундовом тигле. Для высокотемпературного процесса лучше брать антрацит в кусковом виде, поскольку в очень мелком виде быстро сжигается и улетучивается вместе с газами, особенно, если печь будет предварительно нагрета до температуры 500-800 °С. Для наших экспериментов брали антрацита крупностью 0,3-0,6 мм. Расход антрацита составляла 8% от массы концентрата. Расход соды брали в количестве 1,5; 3 и 5% от массы концентрата.



1- сатпаевский концентрат; 2- антрацит; 3- сода кальцинированная

Рисунок 8 – Компоненты шихты

Тигель с навеской выдерживали при заданной температуре 30, 45, 60, 75, 90 минут. После завершения плавки тигель остужали естественным путем и разделяли продукты плавки, т.е. титановый шлак от чугуна (рис. 9). На дне тигля были обнаружены крупные куски железа (чугуна), которые легко отделялись от шлака. Титановый шлак на открытом воздухе впитывает кислород, в результате этого самостоятельно разрыхляется и постепенно измельчается. Фазовый и химический составы шлака определяли рентгенофазовым и химическим методами анализа (их результаты приведены в разделе 3).



1



2



3

1- тигель с продуктами плавки; 2- шлак титановый;
3- куски железа (чугуна)

Рисунок 9 – Продукты плавки

3 Термодинамические исследования процесса высокотемпературного восстановления ильменитовых концентратов в присутствии солей щелочных металлов

3.1 Термодинамические исследования процесса восстановления ильменитовых концентратов без участия флюсующих материалов

С целью определения механизма и детального изучения поведения основных компонентов и примесей ильменитовых концентратов в присутствии в шихте электроплавки солей щелочных металлов (в качестве флюса) сначала мы изучили некоторые термодинамические характеристики процесса отдельного восстановления ильменитового концентрата (т.е. без участия флюсующих материалов).

Из анализа литературных данных выявлено, что при восстановлении ильменитового концентрата любым видом восстановителя (твердым углеродом, водородом, природным газом) почти одинаково протекают реакции, т.е. сначала при низких температурах (до 900 °С) начинается процесс восстановления оксида железа, затем до его окончания (ближе температуры 1000 °С) начинается восстановления диоксида титана до низших оксидов.

Учитывая то, что сатпаевский ильменитовый концентрат относится к видоизмененным (или лейкоксенизированным) ильменитам, где железо и титан связаны друг с другом в виде аризонита ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{TiO}_2$) и ильменита ($\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$), возможные составы фаз, образующихся при восстановительном процессе без добавки флюсов, определяли с помощью диаграмм состояния систем Fe – O, Ti – O и Fe – Ti – O [19].

Также для определения влияния добавок солей щелочных металлов на процесс восстановления железа из сатпаевского ильменитового концентрата изучали возможные фазы согласно системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{TiO}_2$. Кроме этого, для определения влияния солей щелочных металлов на поведения некоторых примесей, усложняющих процесс восстановления железа из состава ильменита, изучали системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$. Диаграммы состояния указанных систем и их описания приведены ниже.

Для определения значения энергии Гиббса для каждой реакции, используя следующее уравнение [20]:

$$\Delta G_t = \Delta H - T \cdot \Delta S, \quad (7)$$

где, ΔG_t – изменение энергии Гиббса в зависимости от температуры, кДж/моль;

ΔH_t – изменение энтальпии реакций, кДж/ моль;

T – абсолютная температура, К;

ΔS – изменение энтропии реакций, Дж/К.

На рисунке 10 представлена диаграмма состояния Fe – O.

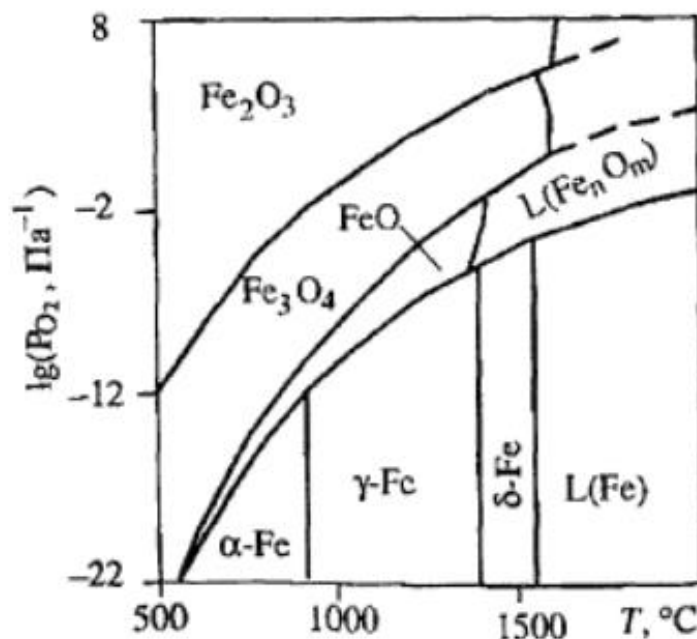
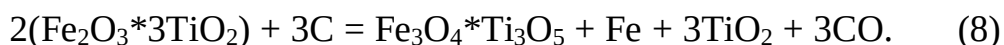
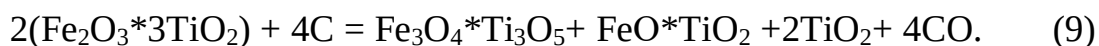


Рисунок 10 – Диаграмма состояния системы Fe – O на плоскости P_{O_2} –T [21]

Из рисунка 10 видно, что имеющееся в системе гематит Fe_2O_3 при давлении, близкой к атмосферному, и при температуре $700^\circ C$ начинает восстанавливаться до магнетита Fe_3O_4 , а магнетит при $900^\circ C$ восстанавливается до вюстита FeO . Это говорит о том, что гематит, который находится в составе аризонита, при $700^\circ C$ начинает восстанавливаться до магнетита, при этом возможно образования новой фазы – псевдобрукита, имеющей формулу $Fe_3Ti_3O_9$ (или $Fe_3O_4 \cdot Ti_3O_5$). Это можно описывать по реакции[22]:



Разложение аризонита до псевдобрукита также можно описывать формулой с образованием ильменита и свободного диоксида титана по реакции[22]:



Значения свободной энергии Гиббса (ΔG_r) этих реакций отрицательные при температуре $700^\circ C$ и более. Хочу отметить, что в литературах практически нет данных о точном составе и свойствах псевдобрукита. При этом многие авторы отмечают, что состав псевдобрукита очень сложный, некоторые авторы описывают его состав формулой Fe_2TiO_5 ($Fe_2O_3 \cdot TiO_2$), но в каталоге минералов его состав приводиться так $[(Fe^{3+}, (Fe^{2+}))_2[(Fe^{3+},$

Ti]O₅[23]. Учитывая этот сложный состав псевдобрукита, реакцию разложения аризонита можно описывать в следующем виде:



Таким образом, присутствие аризонита в составе сатпаевского концентрате усложняет процесс восстановления ильменита еще в начальном этапе, так как во время процесса восстановления аризонит может восстанавливаться раньше (уже при 700 °С), чем ильменит, образуя при этом сложную фазу, состоящую из оксидов двух- и трехвалентного железа и диоксида титана. В условиях высокотемпературного процесса образующийся псевдобрукит не является устойчивой фазой, с повышением температуры выше 900 °С сложная фаза распадается. Тем не менее, образование псевдобрукита со сложным составом несколько затормаживает и тем самым повлияет на ход процесса полного восстановления оксидов железа и выделения его в металлическом виде. Описанное явление образования псевдобрукита характерна в основном для лейкоксенового концентрата, это подтверждается работами многих авторов, изучающих процессы твердо- и жидкофазного восстановления лейкоксеновых концентратов. Так, как сатпаевские концентраты отличаются от других ильменитовых концентратов тем, что в его составе основная часть железа находится в форме аризонита, данный механизм восстановления не исключается[24].

Для изучения механизма процесса восстановления выше 900 °С необходимо рассмотреть процесс восстановления самого ильменита. Для этого рассмотрим диаграммы состояния систем: Ti – O и Fe – Ti – O.

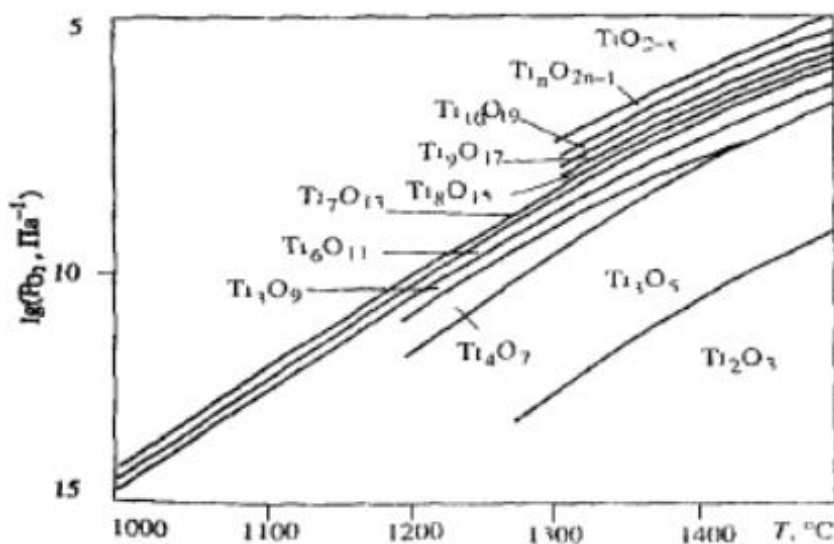
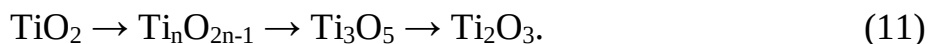
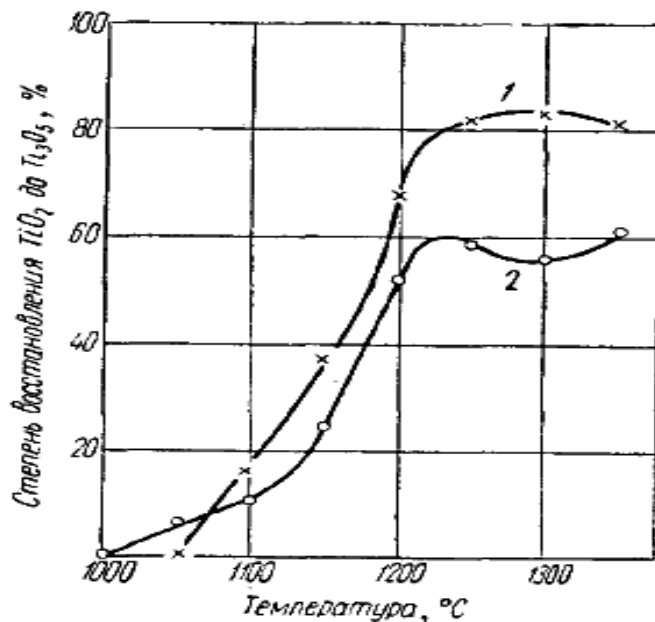
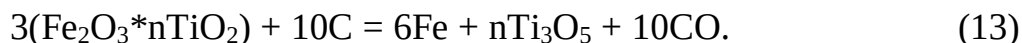
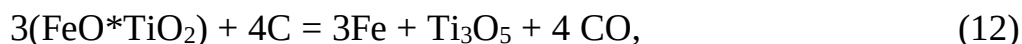


Рисунок 11 – Диаграмма состояния системы Ti – O на плоскости P_{O2}–T [24]

В системе Ti – O (рис. 11) известны наиболее устойчивые соединения, как TiO_2 , Ti_3O_5 , Ti_2O_3 , TiO , и ряд промежуточных оксидов в форме Ti_nO_{2n-1} ($Ti_{10}O_{19}$, Ti_9O_{17} , Ti_8O_{15} , Ti_7O_{13} , Ti_6O_{11} , Ti_5O_9 , Ti_4O_7), которые входят в состав фазы Магнели. В этой системе в присутствии углеродистого восстановителя начиная с температуры $927^\circ C$ начинается восстановления TiO_2 . В зависимости от расхода восстановителя могут образоваться различные фазы и с повышением температуры глубина процесса восстановления TiO_2 увеличивается. До температуры $1027^\circ C$ имеют место фазы в форме Ti_nO_{2n-1} , где $n \geq 4$, при дальнейшем повышении температуры до $1127^\circ C$ значение n будет снижаться до 4 и ниже (Ti_4O_7). Вероятность образования оксидов Ti_3O_5 , Ti_2O_3 возможны только в температуре выше $1127^\circ C$. В результате изучения системы Ti – O установлено, что диоксид титана, который находится в составе ильменита может восстанавливаться в интервале температур $927-1127^\circ C$ согласно следующей схеме[25]:



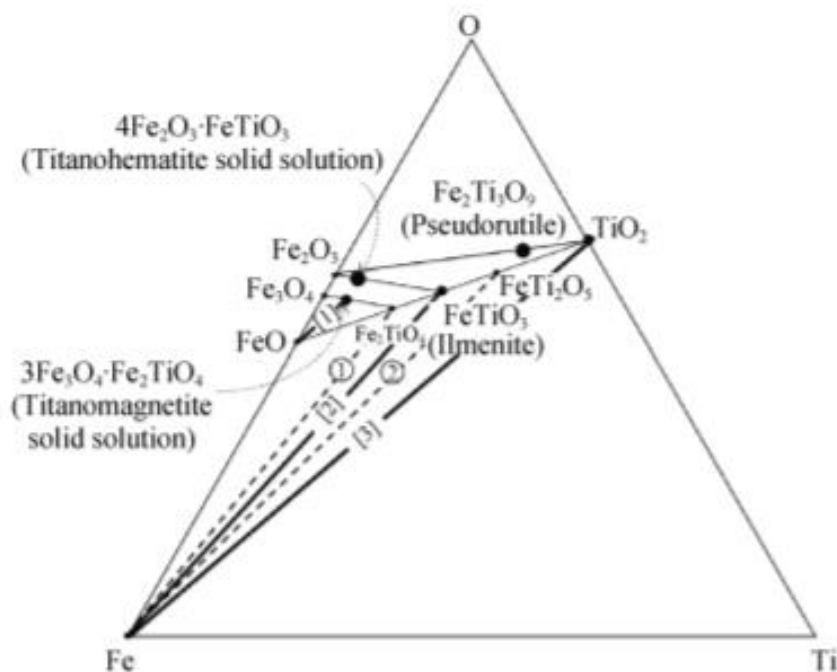
Это можно описывать в виде следующих упрощенных реакций:



1- из $Fe_2O_3 \cdot nTiO_2$; 2- из $FeO \cdot TiO_2$

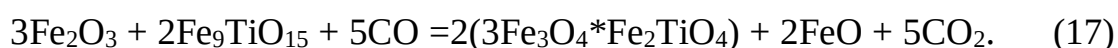
Рисунок 12 – Зависимость степени восстановления TiO_2 до Ti_3O_5 от температуры [26]

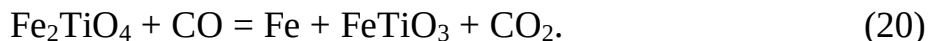
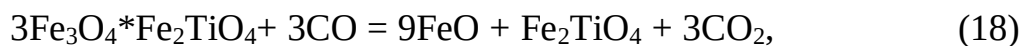
Из рисунка 12 видно, что полнота реакции (13) значительно больше, чем реакции (12). Это объясняет нам то, что появления Ti_3O_5 в расплаве увеличивается в случае восстановления концентрата, имеющего в своем составе железа окисного типа Fe_2O_3 (или аризонита $Fe_2O_3 \cdot 3TiO_2$). Появление Ti_3O_5 (аносовита) приводит систему к быстрому образованию твердых растворов (фазы Магнели) сложного состава (об этом подробно написано в разделе 1.5) [26].



Авторы отмечают присутствие в этой системе следующих фаз[27]:

Указанные фазы могут образоваться по следующим реакциям:

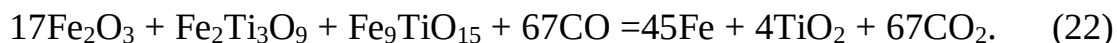




Далее из ильменита образуется диоксид титана по реакции:

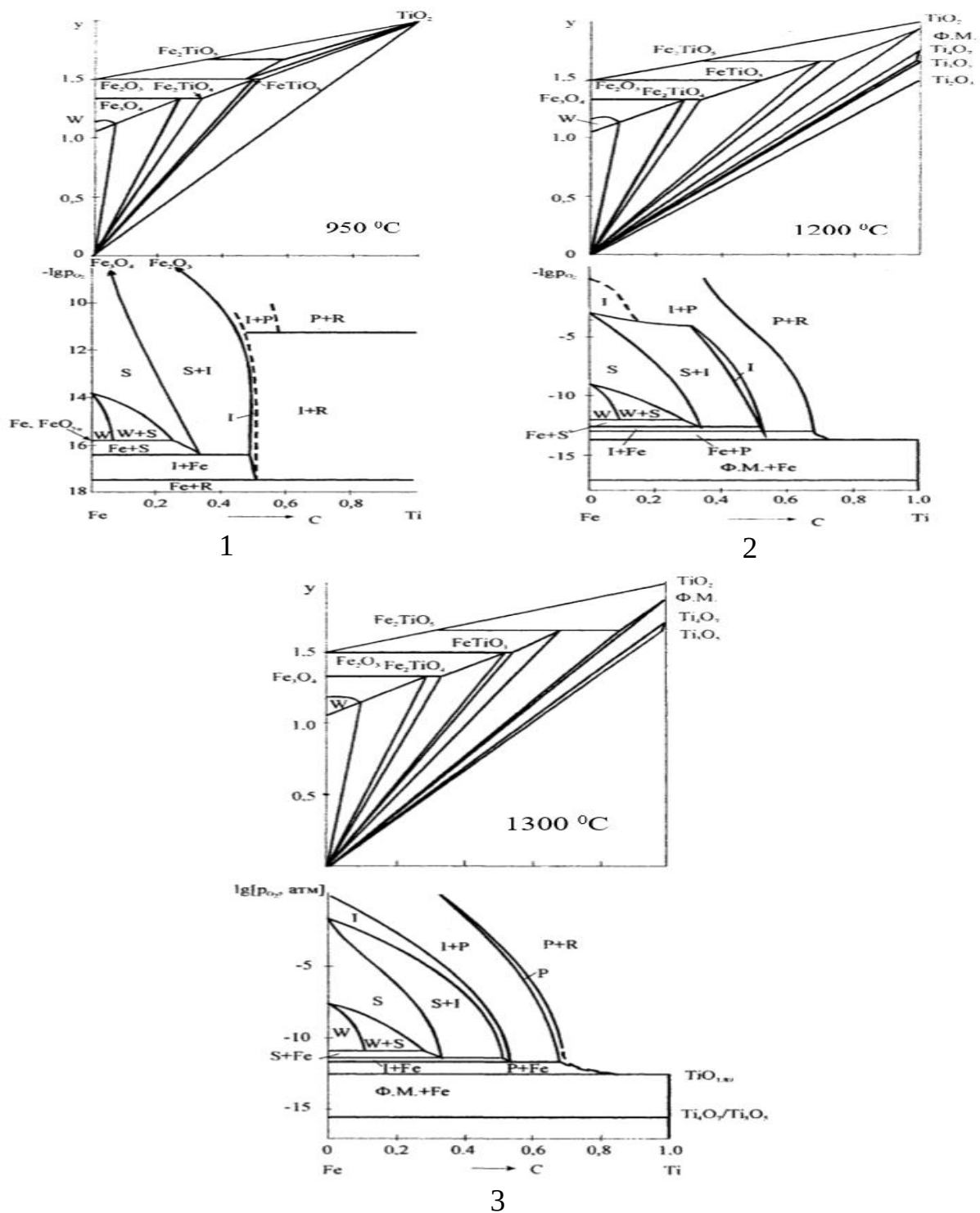


Реакций (15)-(21) можно описать по суммарной реакции:



Авторы другой работы [30] изучили систему Fe – Ti – O в интервале температур 950-1300 °С и построили изотермические сечения диаграммы состояния этой системы (рис. 14). Авторы считают, что в интервале температур 827-1327 °С в этой тройной системе имеется ульвошпинель, соответствующей формуле Fe_2TiO_4 , также имеется ильменит и ферропсевдобрукит, соответствующий формуле Fe_2TiO_5 , и FeTi_2O_5 (название неизвестно). По мнению авторов, все эти соединения неограниченно растворяются друг в друге, также они растворяются в магнетите и гематите. Структура твердых растворов, состоящих из смеси магнетита и ульвошпинеля отличаются от структуры твердых растворов, имеющих в своем составе гематита и ильменита (структура последнего типа корунда). Также встречаются твердые растворы, содержащие вюстит и ферропсевдобрукит. Авторы отмечают, что растворимость железа в оксидной форме в этих твердых растворах невелика, но растворимость в них металлического железа может быть больше. Растворимость Ti_3O_5 (аносовита) в Fe_2TiO_5 (ферропсевдобруките) зависит от температуры: при температуре 800 °С растворимость аносовита составляет 30%, при 1127 °С – 50%. Столь большое растворение аносовита при температуре 1127 °С приведет к образованию твердого раствора, имеющего состав FeTi_2O_5 . Когда концентрация FeTi_2O_5 в системе достигает 70 % (это соответствует температуре 1150 °С), появляется жидкая фаза. Таким образом, авторы считают, что и интервале 827-1127 °С в системе устойчив твердый раствор ильменита в гематите с диоксидом титана, наряду с ними при температуре 927 °С в системе появляется орторомбическая фаза и металлическое железо. При высоких температурах в составе твердых растворов могут остаться орторомбическая фаза, рутил и металлическое железо [30,31].

Значения энергии Гиббса возможных реакций изученных интервалах температур (700-1200 °С) приведены в таблице 4.



W - твердый раствор, состоящий из вюститита и ферропсевдобрукита;
 S— твердый раствор, состоящий из магнетита и ульвошпинеля;
 I— твердый раствор, состоящий из ильменита и гематита;
 P— орторомбическая фаза; R - рутил

Рисунок 14 - Изотермические сечения диаграммы состояния системы Fe – Ti – O при температурах 950 °C (1), 1200 °C (2) и 1300 °C (3) [31]

Таблица 4 – Значения ΔG_t возможных реакций при 700-1200 °C [32,33]

№ п/п	Реакция	ΔG_t , кДж/моль			
		700 °C	900 °C	1100 °C	1200 °C
1	$2\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_9 + \text{C} = \text{Fe}_2\text{TiO}_5 + 2\text{FeTiO}_3 + 3\text{TiO}_2 + \text{CO}$	-354,065	-704,408	-1245,907	-1568,262
2	$\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_9 + 2\text{C} = \text{FeTiO}_3 + \text{Fe} + 2\text{TiO}_2 + 2\text{CO}$	-51,747	-122,101	-267,883	-419,527
3	$\text{FeTiO}_3 + \text{C} = \text{Fe} + \text{TiO}_2 + \text{CO}$	-14,926	-78,770	-147,070	-219,211
4	$3\text{FeTiO}_3 + 4\text{C} = \text{Ti}_3\text{O}_5 + 3\text{Fe} + 4\text{CO}$	37,184	-194,224	-439,056	-695,656
5	$2\text{FeTiO}_3 + 3\text{C} = \text{Ti}_2\text{O}_3 + 2\text{Fe} + 3\text{CO}$	49,498	-115,976	-290,646	-473,228
6	$\text{FeTiO}_3 + \text{Ti}_3\text{O}_5 + 2\text{C} = 2\text{Ti}_2\text{O}_3 + \text{Fe} + 2\text{CO}$	-53,587	-111,059	-172,523	-237,795
7	$\text{FeTiO}_3 + \text{Ti}_2\text{O}_3 + \text{C} = \text{Ti}_3\text{O}_5 + \text{Fe} + \text{CO}$	-30,860	-40,202	-50,427	-61,580
8	$2\text{FeTiO}_3 + \text{C} = \text{FeTi}_2\text{O}_5 + \text{Fe} + \text{CO}$	26,666	-17,692	-63,909	-111,719
9	$\text{FeTiO}_3 + \text{Ti}_3\text{O}_5 = \text{FeTi}_2\text{O}_5 + \text{Ti}_2\text{O}_3$	-37,252	-160,851	-379,030	-610,059
10	$\text{Fe}_2\text{TiO}_5 + 2\text{C} = \text{FeTiO}_3 + \text{Fe} + 2\text{CO}$	-38,943	-114,258	-184,524	-254,344
11	$\text{FeTi}_2\text{O}_5 + \text{CO} = \text{Fe} + 2\text{TiO}_2 + \text{CO}_2$	-39,726	-104,929	-160,750	-222,994
12	$3\text{FeTi}_2\text{O}_5 + \text{CO} = 3\text{Fe} + 2\text{Ti}_3\text{O}_5 + 3\text{CO}_2$	-114,154	-265,028	-524,291	-804,686

Таким образом, при изучении системы, соответствующей к составу сатпаевского концентрата, где железо связана с титаном в виде аризонита и ильменита, установлено, что процесс восстановления начинается уже при температуре 700 °C в твердой фазе. По сравнению с чистым ильменитом, процесс восстановления железа из таких концентратов, как сатпаевское, протекают труднее с ранним образованием сложных соединений, как псевдобрукит, аносовит (фазы Магнели), ульвошпинель. Ближе к температуре 900 °C псевдобрукит восстанавливается с образованием вторичного ильменита и свободных оксидов железа в виде гематита и вюстита. При температуре ближе 900 °C параллельно к процессу восстановления псевдобрукита протекает восстановление первичного ильменита с образованием свободного диоксида титана. Ближе к температуре 1000 °C начинается восстановление диоксида титана с образованием низших оксидов. Появление низших оксидов титана ускоряется с повышением температуры и уже при температуре свыше 1000 °C появляется жидкая фаза, которая способствует к быстрому образованию твердых растворов (фазы Магнели) на основе аносовита и ульвошпинеля. Данные фазы имеют очень сложный состав, поскольку в аносовите растворяются практически все примесные компоненты шихты (Si, Mn, Mg, Al, V и др.), а в ульвошпинеле кроме оксидов железа и титана растворяется металлическое железо. Расплав, состоящий из твердых растворов и шпинелидов, является очень агрессивным

– при повышении температуры быстро вспенивается, а при малейшем снижении температуры быстро застывает. Все это затрудняет полное восстановления оксидов железа до металла и приводит к повышению вязкости системы, в связи с чем затрудняется отделение восстановленного (металлического) железа от шлака, повышается электропроводность расплава и нарушается ход процесса. В результате шлаки получаются с высоким содержанием железа и низким содержанием титана, т.е. такие шлаки не пригодны к дальнейшей переработке [34].

При изучении влияния одно- и двухстадийного процесса на восстановимость концентратов было обнаружено, что при одностадийном процессе степень восстановления ильменита протекает полностью. При этом образование фаз твердых растворов меньше влияет на результаты [34].

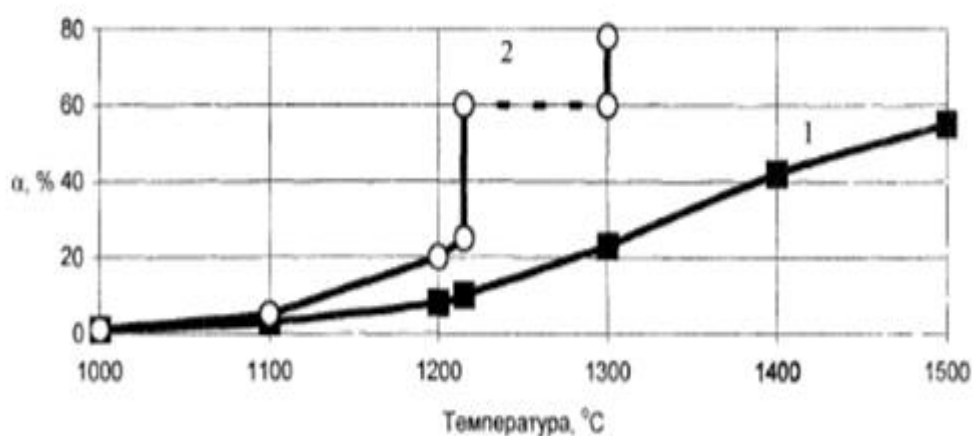


Рисунок 15 – степень восстановления ильменита при непрерывном нагреве (1) и с изотермическими выдержками (2)

3.2 Термодинамические исследования процесса восстановления ильменитовых концентратов с участием солей щелочных металлов в виде флюсующих материалов

В ряде работ отмечают, что присутствие в шихте оксидов щелочных и щелочноземельных металлов способствует к образованию низкоплавких шлаков. Авторы работы [35] указывают, что присутствие в шихте кальцийсодержащих флюсов (CaO или CaCO_3) приводит к разрушению ильменита с образованием титаната кальция в виде CaTiO_3 (перовскита). Это способствует уменьшению содержания в шлаке низших оксидов титана, поскольку связанная с оксидом кальция TiO_2 не восстанавливается до низших оксидов, и в результате этого температура плавления шлака уменьшается и оксиды железа легко восстанавливаются до металлического. Кроме этого вязкость шлаков уменьшается, в результате чего корольки восстановленного железа легко отделяются от шлака.

Авторами работы [36] установлено, что при добавке в шихту 4-5 % CaCO_3 и 1-2% Na_2CO_3 в качестве флюса содержание железа в шлаке снижается до 1-2 %, а в шлаках без добавки флюсов содержание железа доходит до 7-12% [36].

Выявлено ускоряющее действие соды на восстановление ильменита уже при температуре 700-1000 °С. Влияние соды на разрушение ильменита можно описывать так: при первичном появлении жидкой железосодержащей фазы щелочной агент соединяется с TiO_2 . Это обуславливает ограничение возможности образования низших оксидов титана и дальнейшего образования твердых растворов на их основе. На завершающей стадии оксид натрия, образовавшийся в результате разложения соды, возможно связывается еще с SiO_2 и Al_2O_3 . Образующиеся при этом алюмосиликаты могут вытеснять из шпинелидов оксиды железа, магния и кальция. Авторы работы [37] указывают, что если в шихте имеется избыточное соединение соды, то при низких температурах (до 900 °С) она может образовать с TiO_2 титановые бронзы в виде $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Ti}_2\text{O}_3 \cdot n\text{TiO}_2$, где n больше 6 и меньше 8. При высоких температурах (более 1000 °С) возможно образование титаната натрия. При малой добавке соды ванадий может остаться в составе твердых растворов (аносовита и магнийсодержащих шпинелидов) [38].

Для изучения термодинамики процесса восстановления сатпаевских ильменитов в присутствии солей щелочных металлов, а именно соды, являющейся наиболее дешевой и доступной среди щелочных солей, нами были изучены диаграммы состояния наиболее известных в литературе систем $\text{Na}_2\text{O}-\text{TiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ и возможность образования титанатов и силикатов натрия по некоторым реакциям. Результаты расчета термодинамических функций приведены в таблице 5.

Таблица 5 – Результаты термодинамических расчетов (значения энергии Гиббса) возможных реакций при восстановлении ильменита с добавкой соды в интервале температур 720-1520 °С [39]

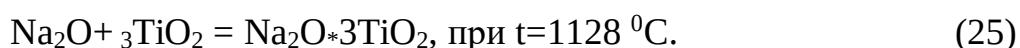
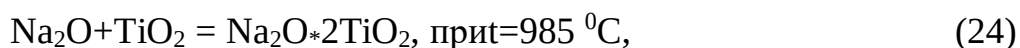
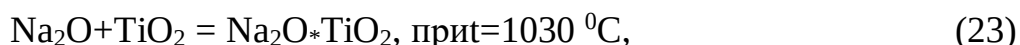
№ п/ п	Реакция	ΔG_t , кДж/моль				
		720°С	920° С	1120° С	1320° С	1520° С
1	$\text{FeTiO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{C} = \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{TiO}_2 + \text{Fe} + 3\text{CO}$	-55,3	-175,8	-295,7	-418,0	-542,7
2	$2\text{FeTiO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + 4\text{C} = \text{Na}_2\text{O} + \text{Ti}_2\text{O}_3 + 2\text{Fe} + 5\text{CO}$	175,9	-46,2	-274,0	-514,9	-761,6
3	$3\text{FeTiO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{C} = \text{Na}_2\text{O} + \text{Ti}_3\text{O}_5 + 3\text{Fe} + 3\text{CO}_2$	134,0	-52,8	-250,7	-466,3	-692,1
4	$2\text{FeTiO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{C} = \text{Na}_2\text{O} + 2\text{TiO}_2 + 2\text{FeO} + 2\text{CO}$	84,4	-39,3	-168,9	-312,2	-466,3
5	$2\text{FeTiO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{C} = \text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{TiO}_2 + 2\text{Fe} + 2\text{CO}_2$	-119,6	-228,6	-353,8	-490,7	-633,4
6	$3\text{FeTiO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + 4\text{C} = \text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{TiO}_2 + 3\text{Fe} + 5\text{CO}$	-174,8	-417,7	-667,8	-949,6	-1241,8
7	$5\text{FeTiO}_3 + 4\text{Na}_2\text{CO}_3 + 9\text{C} = 4\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{TiO}_2 + 5\text{Fe} + 13\text{CO}_2$	-430,6	-969,6	-1509,3	-2060,4	-2622,6
8	$2\text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{C} = \text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2 + 2\text{CO}$	-65,4	-128,3	-191,8	-254,4	-316,4
9	$3\text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{C} = \text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2 + 2\text{CO}$	-81,0	-140,1	-194,7	-249,1	-303,9
10	$\text{SiO}_2 + 2\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{C} = 2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 + 4\text{CO}$	-11,7	-124,0	-226,2	-333,5	-438,3

Судя по значениям ΔG_t возможных реакций, приведенных в таблице 4, при добавке соды при 700 °С возможность образования титанатов натрия (реакций 1,5,6,7) больше, чем образования отдельного диоксида (реакция 4), низших оксидов титана (реакций 2,3) с оксидом натрия. Но с повышением температуры до 1100 °С возможность образования низших оксидов титана в виде Ti_2O_3 и Ti_3O_5 становятся вероятней [40].

Также возможность образования титанатов натрия больше (реакций 1,5,6,7), чем возможность образования силикатов натрия (реакций 8,9,10). Даже при более высоких температурах (свыше 1100 °С вплоть до температуры 1500 °С) возможность образования силикатов натрия мала, по сравнению с образованием титанатов натрия. При этом, установлена, что образования титанатов натрия возможна уже при температуре 700 °С. С увеличением количества соды в шихте возможность образования титанатов натрия происходит быстрее (значения ΔG_t в реакциях (6) и (7) при 700 °С значительно больше, чем в остальных реакциях) [41].

Необходимо отметить, что возможность образования метатитана натрия $Na_2O \cdot TiO_2$ меньше (реакция 1), чем образования ди- $Na_2O \cdot 2TiO_2$ (реакция 5), три- $Na_2O \cdot 3TiO_2$ (реакция 6) и пентатитанатов $4Na_2O \cdot 5TiO_2$ (реакция 7) натрия. С увеличением температуры свыше 1100 °С до температуры 1500 °С возможность образования три- $Na_2O \cdot 3TiO_2$ (реакция 6) и пентатитанатов $4Na_2O \cdot 5TiO_2$ (реакция 7) натрия увеличивается. Это подтверждается также авторами работы [42]

которые изучали возможность образования этих титанатов из чистых соединений (Na_2O и TiO_2) следующими реакциями:



В результате проведенных нами термодинамических исследований процесса высокотемпературного восстановления ильменитовых концентратов в присутствии солей щелочных металлов установлено, что соли щелочных металлов (сода кальцинированная, состоящая из Na_2CO_3) позволяет повысить степень восстановления оксидов железа из состава ильменита, позволяет практически полно и селективно выделить железо в отдельную фазу, в результате чего повышается содержание TiO_2 в титановом шлаке. Действие оксида натрия, выделяемого при разложении соды (карбоната натрия), на восстановление оксидов железа из ильменита начинается уже при температуре 700-900 °С. Разрушая структуру ильменита, оксид натрия взаимодействует с TiO_2 , образуя титанаты натрия, что способствует к ограничению возможности образования низших оксидов титана и дальнейшего образования твердых растворов на их основе.

Образования силикатов натрия в результате взаимодействия Na_2O с SiO_2 , входящего в состав ильменитового концентрата, возможно, но не совсем важна. При добавке соды в шихту в избыточном количестве имеется возможность образования ди-, три- и пентатитанатов натрия, а также титановых бронз, имеющих формулу $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Ti}_2\text{O}_3 \cdot n\text{TiO}_2$ [40-42]. Положительное воздействие соды на процесс образования титановых шлаков, в основном, содержащих большое количество вредных примесей, нами было проверено экспериментально (см. в разделе 4).

4 Технологические исследования

4.1 Технологические исследования по определению влияния добавок солей щелочных металлов на состав и свойства титановых шлаков

Технологические исследования проводились согласно методике, описанной в разделе 2 данной диссертации. Для исследования подвергались сатпаевский ильменитовый концентрат следующего состава, %: 52,5 - TiO_2 ; 19,72 - FeO ; 25,3 - Fe_2O_3 ; 3,5 - SiO_2 ; 0,5 - Al_2O_3 ; 0,3 - Cr_2O_3 ; 0,5 - MgO ; 0,3 - MnO ; 0,2 - V_2O_5 и др. Процесс плавки проводили с порошкообразным (без предварительного окускования) сатпаевским ильменитовым концентратом при температурах 1350⁰С, 1450⁰С, 1550⁰С при выдержке шихты в указанных температурах 30, 45, 60, 75, 90 минут. Количество добавляемой соды составляло 1,5; 3 и 5 % от массы шихты. Расход антрацита составляло во всех опытах 8 % от массы концентрата. Такое количество восстановителя (антрацита) было определено из расчета только на восстановления оксидов железа в концентрате стехиометрическим путем и на основе расчета материального баланса процесса электроплавки (таблица 7). Избыточное количество восстановителя может привести к образованию карбида титана, что нежелательно в нашем случае.

Таблица 7 – Материальный баланс процесса электроплавки сатпаевских ильменитов с добавкой соды в количестве 3% от массы концентрата[44]

Поступило:	Всего, г	Ti	Fe	Si	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	C	Na ₂ O
Ильменитовый концентрат	100	27,8	32,6	2,1	1,15	0,2	0,3	0	0
Антрацит	8	0	0,04	0,08	0,07	0,02	0,04	7,6	0
Флюс	3	0	0	0	0	0	0	1,02	1,75
Воздух	3	0	0	0	0	0	0	0	0
Итого:	114	27,8	32,64	2,18	1,22	0,22	0,34	8,6	1,75
Получено:	Всего, г	Ti	Fe	Si	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	C	Na ₂ O
Шлак	54,11	27,75	1,92	1,75	1,17	0,21	0,32	0,30	1,74
Извлечение, %		99,82	5,88	80,4	95,93	96,1	93,64	3,99	99,75
Чугун	32,09	0,21	30,63	0,15	0	0	0	0,90	0
Извлечение, %		0,77	93,84	6,81	0	0	0	11,9	0
Газы	24,52	0	0	0	0	0	0	5,85	0
Извлечение, %		0	0	0	0	0	0	77,1	0
Пыль	2,74	0,29	0,28	0,16	0,04	0,007	0,015	0,29	0,004
Извлечение, %		1,06	0,87	7,27	3,25	3,17	4,32	3,8	0,25
ИТОГО	113,46	28,26	32,83	2,06	1,21	0,22	0,33	7,35	1,75
Невязка	0,53	0,46	0,19	-0,12	-0,01	-0,002	-0,007	-0,36	0,02

Были проведены 50 экспериментов, результаты наиболее показательных из них приведены в таблицах 7 (по составу полученных шлаков) и 8 (составы чугуна). В продуктах плавки (шлаке и чугуне) в основном были анализированы содержание в них TiO_2 и FeO .

Таблица 7 – Состав полученных шлаков

№ опыта	Температура, °C	Время, мин	Содержание соды в шихте, % от массы концентрата	Выход продукта	Содержание TiO_2 , %	Степень извлечение TiO_2 , %	Содержание FeO , %
1	1350	60	3	24,4	65,5	72,0	10,1
2	1450	45	3	27,7	78,6	91,0	3,2
3	1550	45	3	27,2	79,5	95,0	3,5
4	1450	60	1,5	29,0	79,4	95,0	2,8
5	1550	60	1,5	28,9	77,5	88,0	5,5
6	1450	60	5	22,9	72,8	83,0	7,1
7	1550	60	5	24,7	69,4	77,0	8,4
8	1450	60	3	28,7	80,6	98,0	2,5
9	1550	60	3	28,5	79,8	96,0	2,8
10	1350	60	1,5	17,2	58,5	67,0	14,3

Таблица 8 – Состав полученных чугунов

№ опыта	Температура, °C	Содержание соды в шихте, % от массы концентрата	Выход продукта	Содержание $\text{Fe}_{\text{мет}}$, %	Степень извлечение Fe , %	Содержание Ti , %
1	1350	3	17,3	76,3	75,5	0,26
2	1450	3	24,5	95,5	91,0	0,12
3	1550	3	24,3	94,0	95,0	0,13
4	1450	1,5	24,0	94,0	95,0	0,13
5	1550	1,5	22,1	86,1	88,0	0,15
6	1450	5	18,5	77,4	83,0	0,20
7	1550	5	16,2	73,2	77,0	0,24
8	1450	3	26,4	97,2	98,0	0,09
9	1550	3	25,5	96,5	97,0	0,10
10	1350	1,5	15,2	65,3	67,0	0,45

На рисунках 16-19 приведены данные рентгеноструктурного анализа. По этим данным дифрактограммы видно, что пробе чугуна выступающие пики характерны для FeO и $\text{Fe}_{\text{мет}}$. Дифрактограмма чугуна, полученного из

опытов №8 показывает наличие металлического железа в пробе, который образовался как отдельная фаза, хорошо отделяемая от шлака.

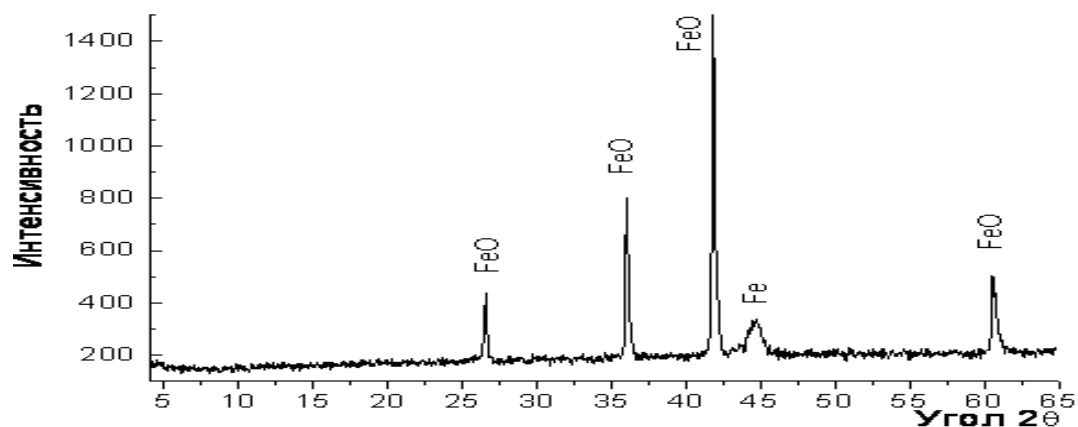


Рисунок 16 - Дифрактограмма чугуна, полученного из опыта №5[44]

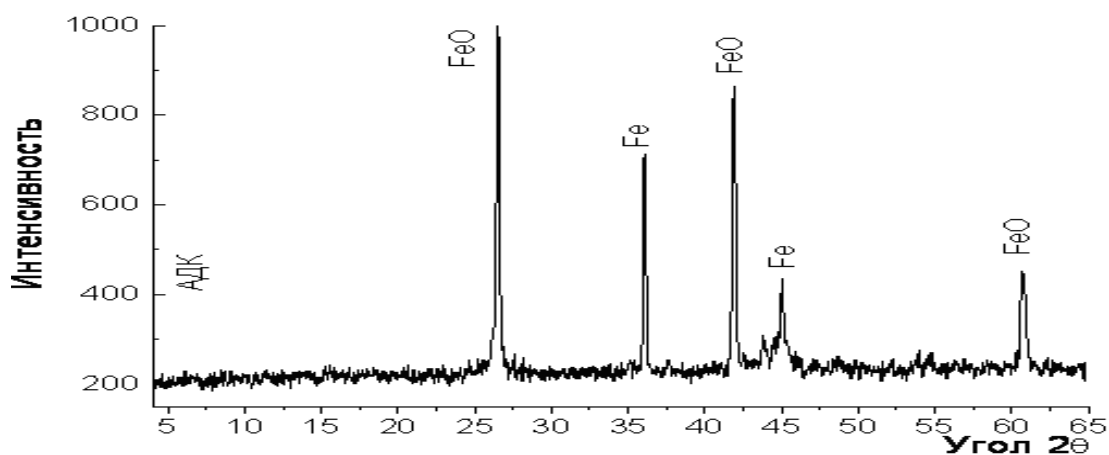


Рисунок 17 - Дифрактограмма чугуна, полученного из опыта №2

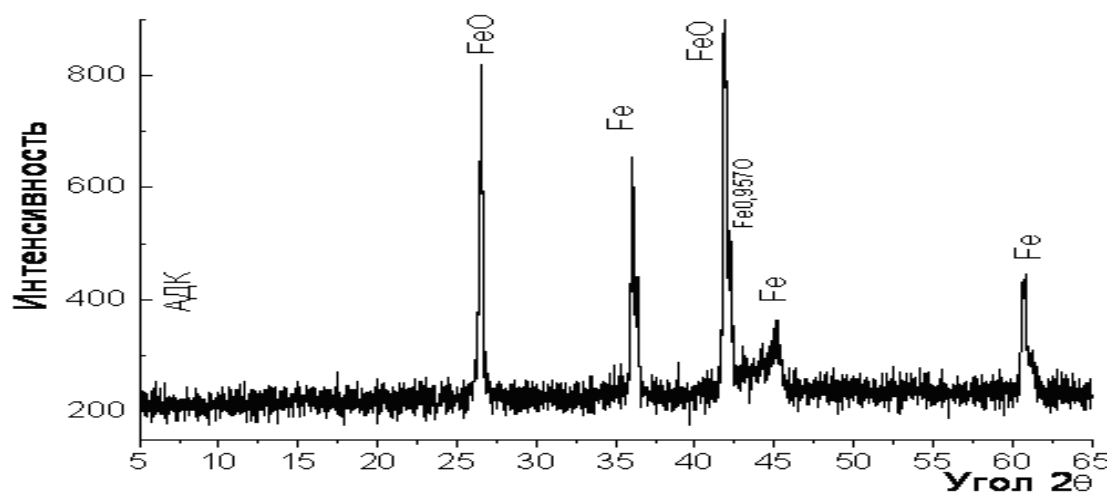


Рисунок 18 - Дифрактограмма чугуна, полученного из опыта №4

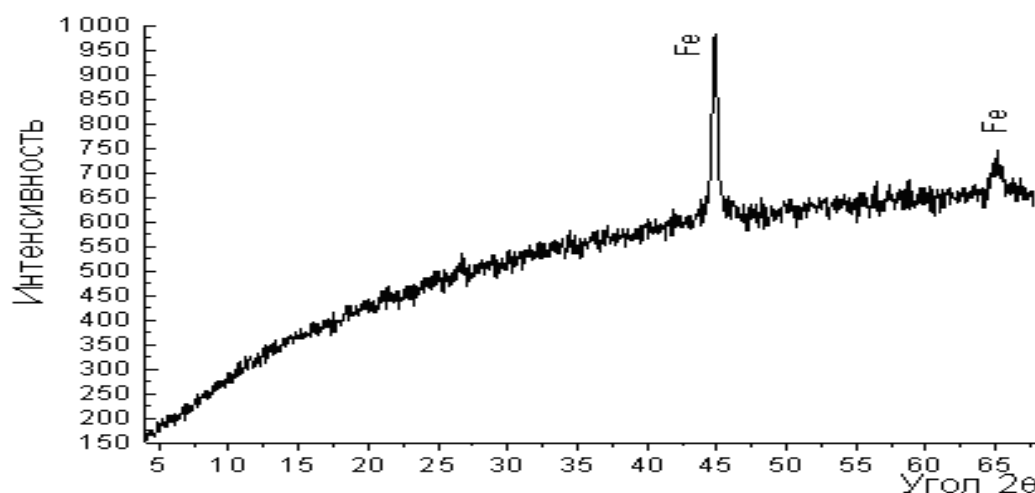


Рисунок 19 – Дифрактограмма чугуна, полученного из опыта №8

Необходимо отметить, что при выдержке шихты с добавкой 5 % соды в температуре 1550 °С более 60 минут, алундовый тигель растрескался, по-видимому, шлаки имели сильную основность и реагировали с кислым материалом (алундом) тигля. Так, как у нас под рукой не было тиглей, выполненные из других материалов, содержащих основные оксиды (например, магнезитные), нам не удалось вести нормальную плавку при указанной температуре с выдержкой 75 и 90 минут.

На рисунке 20 приведены зависимость степени извлечения TiO_2 от продолжительности и температуры плавки.

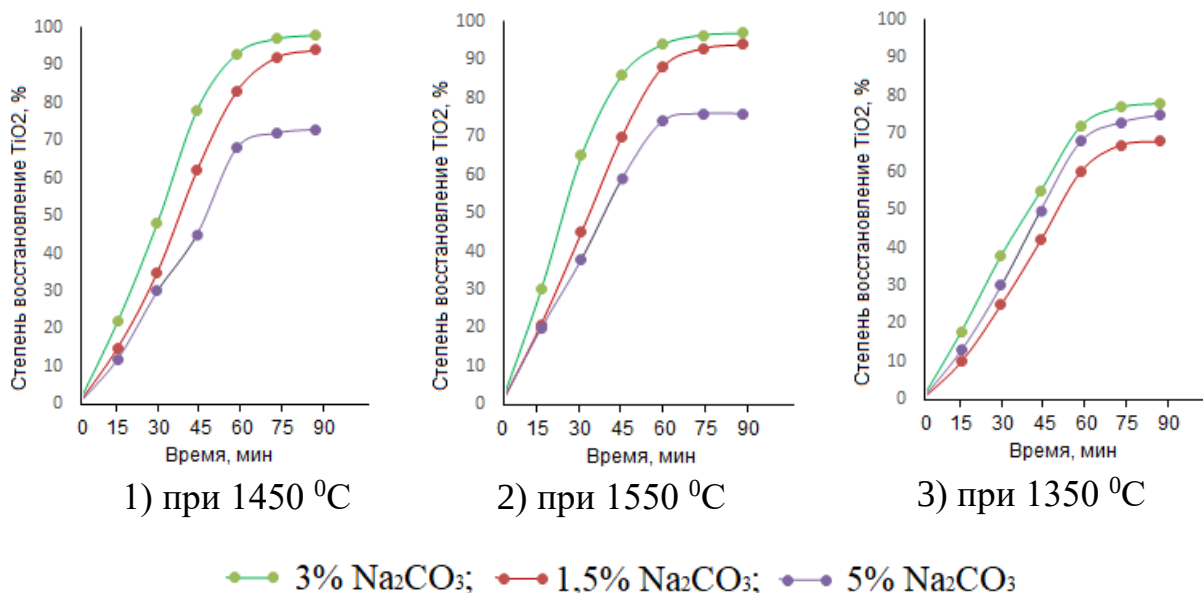


Рисунок 20 - Зависимость степени извлечения TiO_2 от продолжительности плавки при температурах: 1350 °С; 1450 °С; 1550 °С

Из рисунка 20 видно, что добавка соды в количестве 1,5-3% повышает степень восстановления TiO_2 до 96-98% в интервале температур 1450-1550 °C при выдержке 60 минут. Повышение времени выдержки до 75-90 минут не меняет степень восстановления, так как расплав начинает реагировать с материалом тигля (Al_2O_3), образуя твердый сплав. Добавка соды в количестве 5% также отрицательно влияет на ход процесса в указанных температурах, так как из-за повышенной основности шлака расплав начинает реагировать с материалом тигля, снижая степень восстановления как TiO_2 , так и железо. При низкой температуре (1350 °C) даже при выдержке шихты до 90 минут из-за недостатка температур полное расплавления шихты не происходит, видимо здесь восстановление оксидов железа до металла происходит в твердой фазе. Из-за неполного расплавления шихты и расслоения продуктов плавки степень восстановления TiO_2 не превышает 80%, особенно при добавке соды в малом количестве (1,5 %) степень восстановления TiO_2 очень низкое (68%).

При проведении экспериментов нами было изучено влияние соды на свойства, в том числе на температуру плавления и вязкость титановых шлаков. В результате установлено, что добавка соды в количестве 1,5-5% снижает данные свойства шлаков при высоких температурах (1450-1550 °C). При добавке соды 1,5-5 % температура начала расплавления шихты составляет 1250 °C-1350 °C. При 1350-1400°C вся масса полностью переходит в жидкое состояние и создается благоприятное условия для разделения продуктов плавки. Но, необходимо отметить, что при добавке соды в большом количестве (5%) в полученных продуктах железо не было обнаружено. Поскольку из-за сильного увеличения основности шлака, а также возможно из-за образования силикатных фаз (из шпинелидов и твердых растворов сложного состава), образовался вязкий, однородный, магнитный и тугоплавкий сплав. Отсутствие чугуна (металлического железа) в продуктах плавки доказывает повышенную вязкость расплава. При добавке соды 1,5-3% в опытах, которые проводили при температурах 1350-1400 °C, на дне тигля были обнаружены большие куски (корольки) металлического железа, что доказывает низкую вязкость расплава в данных условиях.

4.2 Технологические исследования по определению оптимального количества добавок солей щелочных металлов в шихту электроплавки, а также оптимальных параметров процесса электроплавки

Из проведенных опытов установлено, что добавка соды в шихту электроплавки в количестве 1,5-3% благоприятно действует на ход процесса электроплавки и на состав и свойства продуктов плавки. При этом оптимальная продолжительность процесса электроплавки 60 минут, а оптимальная температура была в интервале 1450-1550 °C. Наилучшие результаты были получены при добавке 3% соды от массы концентрата, и

наилучшие условия для максимально полного извлечения TiO_2 в шлак и железо в чугун были созданы при плавке шихты в интервале 1450-1550 °С в течение 60 минут. Полученные в оптимальных условиях титановые шлаки содержали 80,1-81,6% TiO_2 ; 2,5-3% FeO , извлечение титана в шлак составляет 97-98%. Второй продукт плавки – чугун получился с содержанием $\text{Fe}_{\text{мет}}$ до 95-98,1%; С 0,9-1,5 %. В состав чугуна также переходят такие примеси, как кремний, ванадий, марганец, хром. Данный продукт является ценным сырьем для производства легированной стали. На рисунках 21-22 приведены снимки структуры полученного шлака и чугуна, а в таблицах 9-10 приведены их составы.

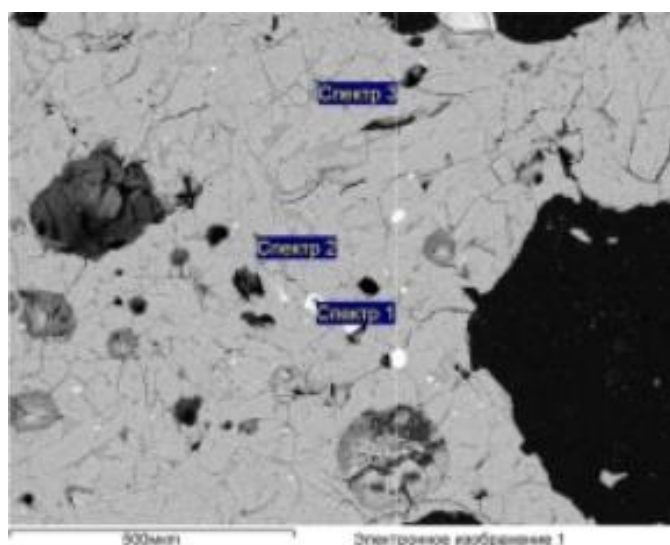


Рисунок 21 – Структура титанового шлака, полученного из опыта №24 в условиях: добавка соды - 3% от массы концентрата, температура – 1550 °С, время – 60 минут [45]

Таблица 9 – Состав титановых шлаков, полученных в оптимальных условиях (добавка соды - 3% от массы концентрата, температура – 1450-1550 °С, время – 60 минут)

№ опыта	Содержание элементов, %						
	Ti	Fe	Si	Mg	Mn	Al	C
24	48,2	2,1	0,1	0,1	0,2	1,2	0
32	49,0	2,75	0,1	0,4	0,1	0,8	0

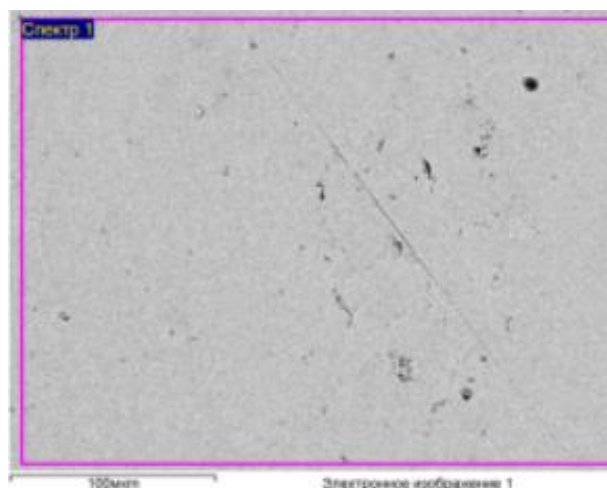


Рисунок 22 – Структура чугуна, полученного из опыта №24
в условиях: добавка соды - 3% от массы концентрата,
температура – 1550 °С, время – 60 минут[45]

Таблица 10 – Состав чугуна, полученного в оптимальных условиях
(добавка соды - 3% от массы концентрата, температура – 1450-1550 °С, время
– 60 минут)

№ опыта	Содержание элементов, %					
	Ti	Fe	Si	Mn	Al	C
24	0,15	95,5	0,1	0,1	0,1	1,5
32	0,1	98,0	0,1	0,1	0,0	0,9

Полученные результаты исследования доказали, что оптимальные условия для плавки сатпаевского ильменитового концентрата с высоким содержанием примесей является одностадийная электроплавка их с добавкой в шихту соды до 3 % и антрацита до 8% от массы концентрата в интервале температур 1450-1550 °С в течение 60 минут. Состав и качество полученных продуктов – титанового шлака и чугуна удовлетворяют требованиям, предъявляемые к ним, при использовании их в производстве металлического титана и легированной стали.

5 Определение технико-экономического эффекта

Для определения предполагаемого технико-экономического эффекта необходимо учитывать то, что проблема отдельной переработки сатпаевского концентрата на титановый шлак в рудотермической печи до этого времени оставался нерешенной, в основном, из-за отсутствия технологии, позволяющей проводить этот процесс при сравнительно низкой температуре, так как температура во время отдельной плавки данного концентрата превышало до 1800-1900 °С. В предлагаемой нами технологии электроплавки с использованием соды в качестве флюса температуру процесса можно снижать до 1450-1550 °С, что позволяет экономить расход электроэнергии.

В ходе отдельной плавки сатпаевского концентрата расплав внезапно вспенивался (является сильно агрессивным), из-за высокой вязкости при малейшем снижении температуры расплав быстро застывал с образованием твердых растворов и шпинелидов, имеющих очень высокую температуру плавления, и в результате этого затруднялся разделением восстановленного металлического железа из шлака и в составе шлака оставался до 10-14 % железа в оксидной форме. В предлагаемой нами технологии таких явлений не происходят, так как в начале восстановительного процесса сода начинает реагировать с диоксидом титана с образованием титанатов натрия, это препятствует образованию низших оксидов титана, повышающих агрессивность, вязкость, электропроводность шлака и нарушающих ход процесса электроплавки. В результате добавки соды не только снижается расход электроэнергии за счет снижения температуры процесса порядка 350-400 °С, но и появляется возможность снизить расход восстановителя до 8 % (без добавки соды ее расход составляет 12-15%), получить титановые шлаки с низким содержанием железа (до 2,5-3,5% в пересчете на FeO). Также сокращается продолжительность плавки до 1 часа (традиционная плавка сатпаевского концентрата в лабораторных условиях имеет продолжительность от 3 до 5 часов). В результате этого повышается технико-экономические показатели процесса плавки, получается качественные шлаки, пригодные для производства и губчатого титана, и пигментного диоксида титана.

Расход электроэнергии на 1 т шлака по традиционной технологии (без добавки соды) составляет 3000-5000 кВА[46]. При снижении температуры и продолжительности процесса электроплавки приблизительно на 1000-1500 кВА при добавке соды в шихту, тогда при стоимости 1 кВА электроэнергии 17 тенге, экономический эффект составит: $1000 \cdot 17 = 17000$ тенге за 1 т шлака.

При производительности комбината по шлаку 8 тыс. т в год, экономический эффект будет составлять: $8000 \cdot 17000 = 136\,000\,000$ тенге в год. То есть, от одной электроэнергии можно экономить значительные средства. В связи с этим, исследуемая нами технология имеет огромные экономические и технологические эффекты.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В Казахстане имеются наиболее перспективные сырьевые источники титана, где сосредоточены огромные запасы ильменита, но из-за низкого их качества до сегодняшнего дня эти объекты не позволяют удовлетворить потребности титаномагниевого комбината в сырье из-за отсутствия эффективной технологии их переработки. Для решения этой проблемы в данной диссертации были изучены влияния солей щелочных металлов на состав и свойства титановых шлаков, получаемых при плавке низкосортных ильменитовых концентратов Сатпаевского месторождения.

Для решения поставленной задачи были детально изучены физико-химические основы процесса восстановления ильменита. При этом установлено, что восстановления оксидов железа из состава чистого ильменита начинается в твердой фазе, а свыше 1100-1150 °С в результате образования легкоплавких эвтектик появляется жидкая фаза. Данная жидкая фаза ухудшает контакт оксидов железа с углеродом, уменьшает активность оксидов железа и за счет этого снижается степень их восстановления и отрицательно влияет на ход процесса. Также при восстановлении ильменитового концентрата параллельно с процессом восстановления оксидов железа до металла происходит восстановление диоксида титана до низших оксидов титана, которые в дальнейшем образуют фаз твердые растворы и шпинелиды на основе аносовита и тагировита. Эти фазы подобно фазе Магнели, их состав, свойство и устойчивость определяется присутствием в них примесных компонентов. Чем больше примесей в шихте, тем устойчивее эти фазы. При охлаждении шлака данные фазы могут распадаться с образованием рутила и металлического железа, но в некоторых случаях (в основном, в присутствии в них примесей) распад твердых растворов и шпинелидов могут идти не полностью. Это приводит к потере титана и образованию титановых шлаков с меньшим содержанием титана и большим содержанием железа, которые не пригодны к дальнейшей переработке.

С целью определения механизма и детального изучения поведения основных компонентов и примесей ильменитовых концентратов в присутствии в шихте электроплавки солей щелочных металлов (в качестве флюса) в данной диссертации были изучены некоторые термодинамические характеристики процесса восстановления ильменитового концентрата с участием карбоната натрия (соды) и без его участия.

В результате изучения состава и свойств сатпаевских низкосортных ильменитовых концентратов выявлено, что железо в этом концентрате связана с титаном в виде аризонита и ильменита. Присутствие аризонита в составе сатпаевского концентрата несколько усложняет процесс восстановления, так как во время процесса восстановления аризонит может восстанавливаться уже при 700 °С (раньше, чем ильменит), образуя при этом сложную фазу, состоящую из оксидов двух- и трехвалентного железа и диоксида титана. В

условиях высокотемпературного процесса арizonит разлагается с образованием таких сложных соединений, как псевдобрукит, аносовит (фазы Магнели), ульвошпинель. Данные фазы имеют очень сложный состав, поскольку в аносовите растворяются практически все примесные компоненты шихты (Si, Mn, Mg, Al, V и др.), а в ульвошпинеле кроме оксидов железа и титана растворяется металлическое железо. Образование этих фаз со сложным составом несколько затормаживает и тем самым повлияет на ход процесса полного восстановления оксидов железа и выделения его в металлическом виде.

В результате проведенных нами термодинамических исследований процесса высокотемпературного восстановления ильменитовых концентратов в присутствии солей щелочных металлов установлено, что действие оксида натрия, выделяемого при разложении соды (карбоната натрия), на восстановление оксидов железа из ильменита начинается уже при температуре 700-900⁰C. Разрушая структуру ильменита, оксид натрия взаимодействует с TiO₂, образуя титанаты натрия, что способствует к ограничению возможности образования низших оксидов титана и дальнейшего образования твердых растворов на их основе. Образование силикатов натрия в результате взаимодействия Na₂O с SiO₂, входящего в состав ильменитового концентрата, возможно, но не совсем важна. При добавке соды в шихту в избыточном количестве имеется возможность образования ди-, три- и пентатитанатов натрия, а также титановых бронз, имеющих формулу Na₂O*Ti₂O₃*nTiO₂.

При проведении экспериментов нами было изучено влияние соды на свойства, в том числе на температуру плавления и вязкость титановых шлаков. В результате установлено, что добавка соды в количестве 1,5-5% снижает данные свойства шлаков при высоких температурах (1450-1550 ⁰C). При добавке соды 1,5-5 % температура начала расплавления шихты составляет 1250 ⁰C-1350 ⁰C. При 1350-1400 ⁰C вся масса полностью переходит в жидкое состояние и создается благоприятное условия для разделения продуктов плавки. Но, необходимо отметить, что при добавке соды в большом количестве (5%) в полученных продуктах железо не было обнаружено. Поскольку из-за сильного увеличения основности шлака, а также возможно из-за образования силикатных фаз (из шпинелидов и твердых растворов сложного состава), образовался вязкий, однородный, магнитный и тугоплавкий сплав. Отсутствие чугуна (металлического железа) в продуктах плавки доказывает повышенную вязкость расплава. При добавке соды 1,5-3% в опытах, которые проводили при температурах 1350-1400 ⁰C на дне тигля были обнаружены большие куски (корольки) металлического железа, что доказывает низкую вязкость расплава в данных условиях.

При проведении экспериментов по изучению и определению оптимальных параметров процесса электроплавки наилучшие результаты были получены при добавке 3% соды от массы концентрата, и наилучшие условия для максимально полного извлечения TiO₂ в шлак и железо в чугун

были созданы при плавке шихты в интервале 1450-1550 °С в течение 60 минут. Полученные в оптимальных условиях титановые шлаки содержали 80,1-81,6% TiO_2 ; 2,5-3% FeO , извлечение титана в шлак составляет 97-98%. Второй продукт плавки – чугун получился с содержанием $\text{Fe}_{\text{мет}}$ до 95-98,1%; C 0,9-1,5 %. В состав чугуна также переходят такие примеси, как кремний, ванадий, марганец, хром. Данный продукт является ценным сырьем для производства легированной стали.

Полученные результаты исследования доказали, что оптимальные условия для плавки сатпаевского ильменитового концентрата с высоким содержанием примесей создаются при проведении одностадийной электроплавки при добавке в шихту соды до 3 % и антрацита до 8% от массы концентрата в интервале температур 1450-1550 °С в течение 60 минут. Состав и качество полученных продуктов – титанового шлака и чугуна удовлетворяют требования, предъявляемые к ним, при использовании их в производстве металлического титана и легированной стали.

Учитывая то, что проблема отдельной переработки сатпаевского концентрата на титановый шлак в рудотермической печи до этого времени оставался нерешенной, в основном, из-за отсутствия технологии, позволяющей проводить этот процесс при сравнительно низкой температуре (температура во время отдельной плавки данного концентрата превышало до 1800-1900 °С). В предлагаемом в данной диссертации способе электроплавки с использованием соды в качестве флюса температуру процесса можно снижать до 1450-1550 °С, что позволяет экономить расход электроэнергии. Также получается не агрессивный расплав с низкой вязкостью, электропроводностью. Расход восстановителя снижается до 8 %, а содержание железа в полученном титановом шлаке снижается до 2,5-3,5% (в пересчете на FeO). Продолжительность плавки сокращается до 1 часа. Одним словом, повышается технико-экономические показатели процесса электроплавки.

При сокращении расхода электроэнергии приблизительно на 1000-1500 кВА на 1 т шлака экономический эффект данного способа составляет до 136 000 000 тенге в год, т.е. исследуемый нами способ получения титанового шлака является эффективным и экономически, и технологически.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 <https://www.kazpravda.kz/fresh/view/50-let-ao-uktmk-proizvodstvennie-dostizheniya-i-perspektivi-razvitiya>
- 2 http://www.newchemistry.ru/letter.php?n_id=7731&cat_id=10&page_id=1
- 3 <https://mining-media.ru/ru/article/obogach/845-razrabotka-tehnologij-obogashcheniya-vysokoglinistykh-rud-i-rudnykh-peskov-2>.
- 4 <http://www.zhuldyzkokpekty.kz/index.php/2-uncategorised/3653-satpaevskoe-gorno-obogatitelnoe-predpriyatie-my-rabotaem-na-bлаго-strany-i-naroda>
- 5 Шахно И.В., Шевцова З.В., Федоров П.И. Химия и технология редких и рассеянных элементов // Учеб. пособие для вузов. Ч. II. Изд. 2-е, - М.: - Высш. школа. - 1976. – 360 с.
- 6 <https://cyberleninka.ru/article/n/perspektivy-ukrepleniya-i-razvitiya-syriev-oy-bazy-titanovogo-proizvodstva-v-vostochnom-kazahstane/viewer>
- 7 Резниченко В.А., Ткаченко В.А., Микеладзе Т.Ш. и др. Выплавка титановых шлаков в закрытой рудновосстановительной электропечи // Металлургия и химия титана: сб. трудов. - М.: Металлургия. - 1970.-Т 1.- С.28-40.
- 8 Соловьев В.И. Восстановимость железотитанового хромсодержащего концентрата россыпного месторождения. Металлургия и химия титана. Титан и его сплавы // Сб. трудов. -М.: Изд. АН СССР, 1963- Вып. IX.-С. 82-86.
- 9 Байбеков М.К., Попов В.Д., Чепрасов И.М. Производство четыреххлористого титана. -М.: Металлургия, 1987.- 128с.
- 10 Резниченко В.А., Соломаха В.П. Исследования процесса хлорирования титановых шлаков. Металлургия и химия титана. Титан и его сплавы // Сб. трудов.-М.: Изд. АН СССР.- 1961. -Вып. V. -С.102-114.
- 11 Денисов С. Е. Электротермия титановых шлаков.-М.: Металлургия, - 1970.-168с.
- 12 Сергеев В.В., Галицкий Н.В., Кисилев В.П., Козлов В.М. Металлургия титана.-М.: Металлургия, -1971.-320с.
- 13 Торопов Н.А. и др. Диаграммы состояния силикатных систем// Справочник. Вып. 1.-М.: Изд. «Наука», -1965, с.41-48.
- 14 Ростовцев С.Т. и др.. Металлургия и химия титана // Сб. трудов.-М.: т.4. Изд-во «Металлургия», -1969.
- 15 Микулинский А.С. Процессы рудной электроэнергии // -М.: Изд. «Металлургия». -1966.
- 16 Резниченко В.А., Уколова Т.П.. «Проблемы металлургии титана» // Сб. -М.: Изд. «Наука», -1967. -С. 37-42.
- 17 Зеликман А.Н. и др. Металлургия редких металлов // -М.: Изд. «Металлургия», -1964, -С.214.
- 18 Карнилов И.И. Титан // -М.: Наука, -1975. -С.307.
- 19 Руднева А.В. и др.. «Титан и его сплавы» // Сб. -М.: Изд-во АН

СССР. Вып. IX. -1963. –С.10-15.

20 Козлов В.А., Ватолин А.Н., Павлов А.В. и др. Некоторые теоретические аспекты процесса восстановления титаномагнетитового и ильменитового сырья // -М.: Тр. Института УО РАН.-1999.-С.32-37.

21 Кузнецов Ю.В. О степени восстановления вюстита и ильменита// - ЮУ.: -Вестник ЮУрГУ. -Вып. 1. – 2001. С. 257-263.

22 Жердева А.Н., Абулевич В.К. Минералогия титановых россыпей // - М.: Изд. «Недра». -1964

23 <https://catalogmineralov.ru/mineral/pseudobrookite.html>

24 Дрохина Л. Н. и др. Легкие цветные металлы и сплавы // -М.: Справочник. М.ЦНИИЭИцветмет. -1999. –С.416.

25 Соколов А.Н. Экономия электроэнергии при эксплуатации дуговых сталеплавильных печей // -М.: Госэнеггоиздат. -1962, -С.81.

26 Бардин И.П., Халимов Ф.Б.. «Титан и его сплавы» // Сб. –М.: Изд. АН СССР. -1959. вып. 2. -С.16-22.

27 Подкосов Л.Г. В сб. «Титан и его сплавы» // -М.: Изд. АН СССР. - 1960. вып. 4 -С. 3-77.

28 Jue Tang, Man-sheng Chu, Feng Li, Ya-ting Tang, Zheng-gen Liu, and Xiang-xin Xue. Reduction mechanism of high-chromium vanadium–titanium magnetite pellets by H₂–CO–CO₂ gas mixtures // - International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials.- Volume 22, N. 6, – June 2015, - P. 562.

29 Гудим Ю.А., Акнурланулы М., Рошин В.Е. Возможности пирометаллургического обогащения ильменитовых концентратов. // -ЮУ.: Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». –2016. Т.16, №1. -С.23-32

30 Гармата В.А., Петрунько А.Н., Голицкий Н.В. и др. Титан. // -М.: Metallurgia, -1983.-559с.

31 Лысаков А.В., Голлай А.В. и др. Диаграмма состояния системы Fe – Ti – O при температурах 1223, 1476 и 1573 К// -ЮУ.: -Вестник ЮУрГУ. - Вып. 3. – 2003. -С. 141-143.

32 Ткаченко В.А., Козлов В.М., Гусева Н.С и др. В сб. «Титан и его сплавы» // -М.: Изд. АН СССР, -1963, вып. 2, -С.86-94.

33 Денисов С.И., Брындин В.Г., Жиров А.Д. Восстановление титановых концентратов в кипящем слое // Metallurgia и химия титана: сб. трудов. // - М.: Metallurgia, -1968.-Т.2.-С.185.

34 Васютинский Н.А. Титановые шлаки. // -М.: Metallurgia. -1972. - 208 с.

35 Криворучко В.В., Парфенюк И.Г., Поплавский Ю.В. Электрическая проводимость ильменитовых концентратов различного химического состава // Цветная металлургия. -2013. -№4. - С. 89-91.

36 Резниченко В.А., Карязин И.А., Рогаткин А.А. и др. Получение высокотитановых шлаков // Титан. Metallovedenie и технология: сб. трудов. -М.: -1977.-С.59-68.

37 Рысс М.А. Производство ферросплавов. // Изд. «Металлургия». -1968.

- 38 Мишенев В.А. и др. В сб «Титан и его сплавы». // -М.: Изд. АН СССР, вып. 9. -С. 105-118.
- 39 Денисов С.И., и др. В сб. «Металлургия и химия титана» // -М.: Metallurgia. -1968, т. 11. -С. 18-22.
- 40 Тарасов А.В. Metallurgia титана // - М.: ИКЦ «Академкнига», 2003. – С.79-83
- 41 Крамник В.Ю. Плавка ильменитового концентрата на богатый титановый шлак // -М.: Цветные металлы.-1960.-№5.-С.49-56.
- 42 Ма Шичан, Ян Цичао, Лю Цянгуан, Го Вэйдун и др. Основные химические реакции. -Шэньси.: -Изд.: Shaanxi Science and Technology Press. - 2003.-405 с.
- 43Аткарская А.Б., ШЕМАНИН В.Г.Влияние взаимодействия компонентов в переходном слое композита оксидная пленка-стеклянная подложка на свойства композита// Ж. ФИЗИКА И ХИМИЯ СТЕКЛА. Т.41. №5. -М.: Российская академия наук. – 2015. – С. 694-703.,
- 44 Есин О.А., Гельд П.В. Физическая химия пирометаллургических процессов. // М.: Metallургиздат. -1962. - С.576.
- 45 Мальшин В.М., Завадовская В.Н., Пампушко Н.А. Metallurgia титана. Учебник для техникумов. // - М.: Metallurgia. -1991. - С. 43-44.
- 46 Шаяхметов Б.М, Павлов А.В., Кенжалиев Б.К. и др. Промышленные испытания электроплавки казахстанских, украинских и австралийских ильменитовых концентратов на высокотитановый шлаки // КИМС.–2004.– №2.–С.77-83.

Приложение А

Приложение Б