

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА СПЕКАНИЯ НИЗКОТИТАНОВОГО ШЛАКА С СОДОЙ

© 2017 г. **М.А. Найманбаев, Н.Г. Лохова, А.Е. Абишева, Ж.А. Балтабекова, Г.К. Малдыбаев**

АО «Центр наук о Земле, металлургии и обогащения», г. Алматы, Республика Казахстан

*Статья поступила в редакцию 09.03.16 г., доработана 06.05.16 г., подписана в печать 13.05.16 г.*

Приведены результаты исследования процесса спекания соды с низкотитановым шлаком, полученным при переработке титаномагнетитового концентрата с целью изменения минералогического состава Ti-содержащих фаз с получением продукта, пригодного для химического отделения диоксида титана от примесей. Рентгенофазовым анализом установлено, что полученный титановый шлак относится к шпинелидно-аносовитному типу. Изучены факторы, влияющие на процесс спекания: соотношение масс шлака и соды, продолжительность ведения процесса, температура и размер частиц шлака. Термический анализ процесса спекания шлака с содой показал, что оптимальной температурой процесса является 900 °С. Она обеспечивает образование титанатов натрия и достаточно пористого спека. Показано, что предварительная обработка шлака требует тонкого размола титанового шлака для эффективного проведения процесса разложения. Выявлено, что измельчение частиц титанового шлака до 40 мкм способствует более полному разложению аносовита с образованием титанатов натрия. Установлено, что при спекании титанового шлака с содой при массовом соотношении шлак : сода = 1 : 1,05 происходит разложение аносовита, а практически весь титан связан в титанаты натрия. Определены оптимальные условия проведения процесса: массовое соотношение шлака к соде 1 : 1,05, температура спекания 900 °С, продолжительность 60 мин и размер частиц шлака 40 мкм. Титаносодержащие фазы шлака в процессе спекания преобразуются в  $\text{Na}_2\text{TiO}_3$  и  $\text{Na}_8\text{Ti}_5\text{O}_{14}$ . В спеке отмечено присутствие значительного количества диоксида кремния и фазы силиката натрия–магния. Рентгеноспектральный микроанализ спеков показал, что примесные элементы адсорбируются на частицах образовавшегося  $\text{Na}_2\text{TiO}_3$ .

**Ключевые слова:** титаномагнетитовый концентрат, титановый шлак, сода, спекание, титанаты натрия, аносовит, силикаты.

**Найманбаев М.А.** – канд. техн. наук, зав. лабораторией титана и редких тугоплавких металлов, АО «Центр наук о Земле, металлургии и обогащения» (050010, Республика Казахстан, г. Алматы, ул. Шевченко/ул. Валиханова, 29/133). E-mail: madali\_2011@inbox.ru.

**Лохова Н.Г.** – ст. науч. сотрудник той же лаборатории. E-mail: ao.cnzmo@rambler.ru.

**Абишева А.Е.** – мл. науч. сотрудник той же лаборатории. E-mail: Ardak7267@mail.ru.

**Балтабекова Ж.А.** – науч. сотрудник той же лаборатории. E-mail: jazira001@mail.ru.

**Малдыбаев Г.К.** – вед. инженер той же лаборатории. E-mail: galimjan\_87@mail.ru.

**Для цитирования:** Найманбаев М.А., Лохова Н.Г., Абишева А.Е., Балтабекова Ж.А., Малдыбаев Г.К. Исследование процесса спекания низкотитанового шлака с содой // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2017. No. 4. С. 12–20. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2017-4-12-20.

*Naimanbayev M.A., Lokhova N.G., Abisheva A.E., Baltabekova Zh.A., Maldybaev G.K.*

### **Study of low-titanium slag and soda baking process**

The article presents study results of soda and low-titanium slag baking, where the slag is produced during processing of titanium magnetite concentrate. The purpose of baking is to change the mineralogical composition of Ti-containing phases and obtain a product suitable for chemical separation of titanium dioxide from impurities. The X-ray phase analysis revealed that the obtained titanium slag belonged to the spinel-anosovite type. The article studies the factors influencing the baking process: the slag to soda mass ratio, the process duration, the temperature and the size of slag particles. The thermal analysis of the slag and soda baking process revealed that the optimum process temperature was 900 °C. This temperature ensured formation of sodium titanates and a cake of sufficient porosity. The article demonstrates that effective decomposition process requires a pretreatment of titanium slag by fine grinding. It was found that grinding of titanium slag particles to 40 μm contributes to more complete decomposition of the anosovite and formation of sodium titanates. It was found that during titanium slag and soda baking at the slag to soda mass ratio of 1 : 1,05, decomposition of anosovite occurred, and virtually all titanium was bound to sodium titanates. Optimal process conditions were determined as follows: slag to soda mass ratio – 1 : 1,05, baking temperature – 900 °C, duration – 60 minutes and slag particle size – 40 μm. During baking, the titanium-containing slag phases were converted into  $\text{Na}_2\text{TiO}_3$  and  $\text{Na}_8\text{Ti}_5\text{O}_{14}$ . The presence of a significant amount of silicon dioxide and the sodium-magnesium silicate phase was observed in the cake. The electron microprobe analysis of the cake showed that impurity elements were adsorbed on the particles of formed  $\text{Na}_2\text{TiO}_3$ .

**Keywords:** titanium magnetite concentrate, titanium slag, soda, baking, sodium titanates, anosovite, silicates.

**Naimanbayev M.A.** — Cand. Sci. (Tech.), Head of Titan and rare refractory metals laboratory, JSC «Center of Sciences on Earth, metallurgy and enrichment» (050010, Republic Kazakhstan, Almaty, Shevchenko str./Valikhanov str., 29/133). Email: madali\_2011@inbox.ru.

**Lokhova N.G.** — Senior researcher of the same Laboratory. E-mail: ao.cnzmo@rambler.ru.

**Abisheva A.E.** — Junior researcher of the same Laboratory. E-mail: Ardak7267@mail.ru.

**Baltabekova Zh.A.** — Researcher of the same Laboratory. E-mail: jazira001@mail.ru.

**Maldybaev G.K.** — PhD, Doctoral Cand., Lead engineer of the same Laboratory. E-mail: galimjan\_87@mail.ru.

**Citation:** *Naimanbayev M.A., Lokhova N.G., Abisheva A.E., Baltabekova Zh.A., Maldybaev G.K.* Issledovanie protsessy spekaniya nizkotitanovogo shlaka s sodoi. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya.* 2017. No. 4. P. 12–20.  
DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2017-4-12-20.

## Введение

Диоксид титана широко используется в качестве пигмента в красках, бумаге и косметических продуктах, а также в высокотехнологических приборах, таких как солнечные батареи, полупроводники, биомедицинская аппаратура и воздухоочистители [1].

Существуют две основные промышленные технологии по получению пигмента диоксида титана — серно-кислотная и хлорная, в которых основным сырьем является высокотитановый шлак и/или рутил, получаемый из ильменитового концентрата. В серно-кислотном процессе Ti-содержащий продукт обрабатывают концентрированной серной кислотой с получением сульфатного раствора, который подвергается гидролизу и осаждению диоксида титана, а в раствор переходит железо в виде сульфатов. По хлорной технологии рутил сначала подвергается действию хлоргаза, титан переходит в форму хлорида и дальше переводится в пигмент с удалением хлора при высокой температуре в смеси воздуха и кислорода.

В настоящее время по серно-кислотной технологии работают заводы КНР с суммарной мощностью 130 тыс. т/год, а также АО «Крымский титан» производительностью 80 тыс. т/год [2, 3]. Предприятия основных производителей пигментного диоксида титана используют как серно-кислотный, так и хлорный процессы, предпочитая последний. Так, суммарная мощность заводов компании «Millennium Inorganic Chemicals Inc.» по первой технологии составляет 182 тыс. т/год, а по второй — 350 тыс. т/год. Фирма «Kronos In.» (дочерняя компания «NL Industries Inc.») по серно-кислотному методу производит 24 тыс. т/год, а по хлорному — 230 тыс. т/год пигмента. Следует отметить, что заводы компании «E.I. du Pont de Nemours & Co. Inc.» («DuPont») — крупнейшего продуцента пигментного диоксида титана с суммарной мощностью

1 000 тыс. т/год — работают только по хлорной технологии [3].

Поскольку в хлорной технологии предъявляются высокие требования к исходному титановому сырью, лимитирующие содержание примесей, в последние 10 лет в качестве альтернативы разрабатываются гидрометаллургические способы получения пигментного диоксида титана. Многие из них заключаются в кислотном выщелачивании обогащенного по титану сырья [4–7].

В 2008 г. успешно опробована в промышленном масштабе технология Austpac, в совокупности называемая «ERMS SR», включающая соляно-кислотное выщелачивание ильменита с получением высокочистого синтетического рутила [8]. Другие исследования основаны на спекании низкотитанового шлака с различными щелочными реагентами. При спекании титанового шлака с гидроксидом натрия титан, кремний, ванадий и алюминий образуют ванадаты, силикаты и алюминаты натрия. При водном выщелачивании спека ванадий, кремний и алюминий переводятся в раствор, а нерастворимые титанаты остаются в осадке и растворяются в серной или соляной кислоте с дальнейшим выделением титановой кислоты. Полученный продукт переводится в белый пигмент диоксида титана путем прокалки [9–12].

В работах [13, 14] получение рутила из титанового шлака с содержанием 72–82 %  $\text{TiO}_2$  основано на гидрометаллургической переработке продуктов спекания титанового шлака с кальцинированной содой. При обработке спека водой по способу [13] в раствор переходит кремний, а согласно [14] при водном выщелачивании продукта спекания в раствор извлекаются хром и кремний в виде хроматов и силикатов.

Расхождение в результатах можно объяснить тем, что из-за существенного расхождения хими-

ческого и минералогического составов титановых шлаков, полученных при переработке ильменитовых и титаномагнетитовых концентратов различных месторождений, в процессе спекания титановых шлаков с содой образуются фазы, отличающиеся по минералогическому составу.

Целью представленной работы является изучение поведения фаз титана и сопутствующих элементов при спекании титанового шлака с содой, а также определение влияния основных факторов на образование титанатов натрия.

### Экспериментальная часть

**Методы анализа.** Рентгеновские данные получены на аппарате Brukerd Advance. Рентгенофлуоресцентный анализ осуществлялся на спектрометре с волновой дисперсией Venus 200 («PANalytical B.V.», Голландия). Химический анализ образцов выполнен на оптическом эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой Optima 2000 DV («PerkinElmer», США). Картирование элементного и фазового составов образцов проведено на электронно-зондовом микроанализаторе JXA-8230 фирмы JEOL (Япония). Термический анализ выполнен с использованием прибора синхронного термического анализа STA 449 F3 Jupiter. Обработка результатов производилась посредством программного обеспечения NETZSCH Proteus.

#### Материалы:

— титаномагнетитовый концентрат месторождения Тымлай, предоставленный ТОО «Tenir Logistic» (Республика Казахстан), его химический состав приведен в табл. 1.

— шубаркульский спецкокс, содержащий 67,5 мас.% углерода и 5,8 мас.% летучих; зольность 4,0 мас.%; влажность 17,9 %.

— карбонат натрия (кальцинированная сода) марки «ХЧ».

**Методика эксперимента.** Титановый шлак получали по методике [15].

Его химический состав приведен в табл. 1.

При проведении процесса спекания навеску

титанового шлака, измельченного до размера частиц 63 мкм, тщательно перемешивали с необходимым количеством безводного карбоната натрия в алундовом тигле и помещали в печь. Согласно результатам химического анализа титанового шлака для образования титаната натрия теоретическое массовое соотношение шлак : сода должно быть близко к 1 : 0,5, но, так как реакция проходит в расплаве соды, необходим избыток карбоната натрия, поэтому при проведении некоторых исследований массовое соотношение шлака к соде принято равным 1 : 0,85. Плавку титаномагнетитового концентрата и спекание титанового шлака с содой проводили в камерной печи XD-1700M при  $t = 900$  °С, стабильность температуры при установившемся тепловом режиме была в пределах  $\pm 2$  °С.

### Результаты и их обсуждение

Результаты рентгенофазового анализа (РФА) титанового шлака (табл. 2) свидетельствуют о том, что он относится к шпинелидно-аносовитному типу. Согласно [16] при окислительном обжиге решетка аносовита разрушается в интервале  $t = 400\div 900$  °С с высвобождением титана и примесей, содержащихся в аносовите.

Аносовит является твердым раствором состава  $n[\text{MeO}\cdot 2\text{TiO}_2]\cdot [\text{Me}_2\text{O}_3\cdot \text{TiO}_2]$ , где MeO — FeO, MnO, MgO, а  $\text{Me}_2\text{O}_3$  —  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ . К нему также можно отнести фазу, рентгенографически характеризующуюся как система Fe—Mg—Ti—O [17].

Методом электронной микроскопии установлено по крайней мере 3 типа аносовита. В первом случае в формулу в качестве основных составляющих кроме титана входят железо и хром:  $[(\text{Fe}_{0,45}\cdot \text{Ti}_{2,05})\text{O}_5]\cdot [(\text{Cr}_{0,61}\cdot \text{Ti}_{2,39})\text{O}_5]$ ; во втором — магний и марганец:  $(\text{Mn}_{0,94}\cdot \text{Mg}\cdot \text{Ti}_{1,06})\text{O}_5$ . Кроме того, отмечено присутствие аносовита, состав которого отличается многокомпонентностью — присутствуют магний, ванадий, марганец, железо и алюминий:  $[(\text{Fe}_{0,67}\cdot \text{Mg}_{0,86}\cdot \text{Mn}_{0,47}\cdot \text{Ti})\text{O}_5]\cdot [(\text{Al}_{1,03}\cdot \text{V}_{0,97}\cdot \text{Ti})\text{O}_5]$ . Известно [18], что аносовит с повышенным содер-

Таблица 1  
Содержание (мас.%) основных компонентов в исходных продуктах

Продукт	Ti	Fe <sub>общ</sub>	Si	Al	Mg	Ca	Na	Mn	V	Cr	C
Титаномагнетитовый концентрат	9,58	53,0	2,38	1,2	2,1	0,78	0,02	0,2	0,07	0,06	0,15
Титановый шлак	37,1	5,19	6,06	3,5	4,8	1,07	1,84	0,6	0,08	0,07	4,58

Таблица 2  
**Результаты рентгенофазового анализа титанового шлака**

Компонент	Формула	Содержание, мас. %
Система железо–магний–титан–кислород	Fe–Mg–Ti–O	21,4
Аносовит	(MgTi <sub>2</sub> )O <sub>5</sub>	11,3
Шпинель	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	10,5
Армалколит	Fe <sub>0,5</sub> Mg <sub>0,5</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	9,3
Форстерит	(Mg <sub>1,8</sub> Fe <sub>0,27</sub> )(SiO <sub>4</sub> )	7,6
Нефелин	Na <sub>7</sub> Al <sub>6</sub> Si <sub>10</sub> O <sub>32</sub>	7,6
Браунит-2Q	CaMn <sub>14</sub> +3SiO <sub>24</sub>	6,8
Оксид титана	Ti <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	8,7
Анализ	TiO <sub>2</sub>	6,8
Графит	C	4,7
Вьюстит	Fe <sub>0,97</sub> O	5,3

жанием алюминия является трудновскрываемым компонентом.

В ходе исследований:

- установлено образование титаната натрия, загрязненного соединениями меди и железа;
- определено, что небольшое количество аносовита присутствует в шлаке в сростках с нефелином;
- обнаружено также металлическое железо с примесями титана, меди и цинка.

Эксперименты по влиянию температуры на процесс спекания титанового шлака с карбонатом натрия при массовом соотношении шлак : сода = 1 : 1 осуществлялись методом термического анализа. Величина навески составляла 200 мг.

На кривой ДТА (рис. 1) плавление соды отражено эндотермическим эффектом с максимальным развитием при  $t = 858\text{ }^{\circ}\text{C}$ , а последующие термоэффекты отражают образование титанатов натрия. Подтверждением служат проявление интенсивного эндотермического эффекта с экстремумом при  $t = 974\text{ }^{\circ}\text{C}$ , характеризующего плавление образовавшегося дититаната натрия  $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ , а также эндотермический пик при  $1131\text{ }^{\circ}\text{C}$  — отражение плавления трититаната натрия  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ . Следует отметить образование силиката натрия, существование которого подтверждает эндоэффект плавления с максимумом при  $t = 1094\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Увеличение температуры обжига свыше  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$  приводит к образованию и кристаллизации стек-

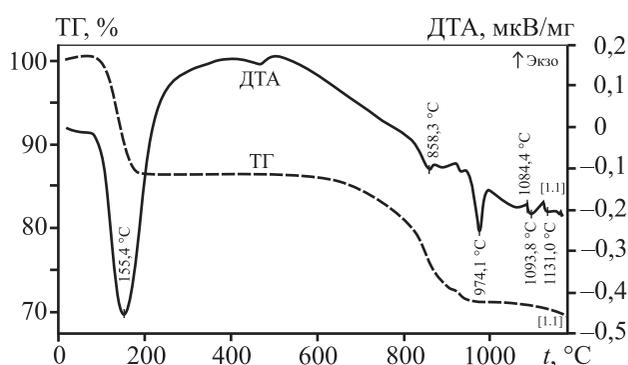


Рис. 1. Дериватограмма процесса спекания титанового шлака с содой

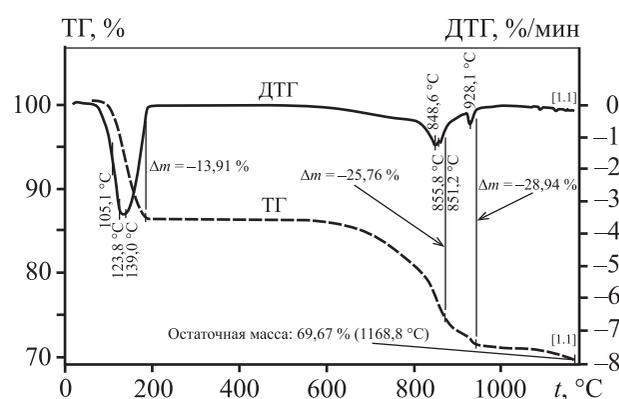


Рис. 2. Фрагмент дериватограммы процесса спекания титанового шлака с содой

ловидной фазы, которая характеризуется экзотермическим эффектом с максимумом при  $t = 1084\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Наблюдаемый процесс приводит к оплавлению спека, что затрудняет его переработку.

На рис. 2 представлен фрагмент дериватограммы процесса спекания смеси титанового шлака с содой, отражающий изменение массы образца в ходе нагрева.

Потеря массы пробы, равная  $\Delta m = -13,9\%$  при  $t = 124\text{ }^{\circ}\text{C}$ , связана с тем, что за время подготовки шихты происходит адсорбция паров воды из воздуха на развитой поверхности материала, а в ходе нагрева она удаляется. При проведении дальнейших исследований расчет расхода соды проводили с учетом данного факта.

Резкая потеря массы пробы начинается при  $t = 650\text{ }^{\circ}\text{C}$ , а при  $870\text{ }^{\circ}\text{C}$  она составляет  $11,8\%$ . В этом интервале температур происходят в наложении друг на друга процессы разложения аносовита на оксиды и их взаимодействие с содой, при этом часть соды возгоняется. Основное взаимодействие соды с компонентами шлака и образующимися в

Таблица 3

**Влияние размера частиц шлака на результаты спекания титанового шлака с содой**

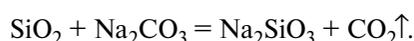
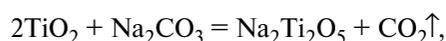
$d_{\text{шл}}$ , мкм	Выход спека, %	Содержание компонентов, мас. %						
		TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>общ</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O
Исходный шлак		56,82	3,50	12,53	6,76	1,09	0,47	3,76
40	77,0	39,46	2,43	8,70	4,69	0,76	0,33	27,83
63	78,2	38,84	2,39	8,56	4,62	0,75	0,32	27,61
71	78,8	38,55	2,37	8,50	4,59	0,74	0,32	27,34
90	79,9	38,03	2,34	8,39	4,52	0,73	0,31	27,73
160	81,3	37,38	2,30	8,24	4,45	0,72	0,31	28,01

ходе нагрева продуктами заканчивается при  $t = 940$  °С. Потеря массы пробы при  $t > 940$  °С происходит в основном за счет возгонки карбоната натрия.

Таким образом, температура спекания титанового шлака с содой (900 °С) достаточна для образования титаната натрия и обеспечивает получение пористого спека, легко отделяемого от стенок тигля.

**Влияние размера частиц шлака на процесс разложения титанового шлака** изучали в интервале  $d_{\text{шл}} = 40 \div 160$  мкм при продолжительности спекания  $\tau = 90$  мин, температуре 900 °С и массовом соотношении шлак : сода = 1 : 0,85. Результаты экспериментов приведены в табл. 3, из которой видно, что с увеличением размера частиц выход спека увеличивается с 77 до 81,3 %.

Известно, что чем мельче частицы реагирующих веществ, тем выше реакционная способность системы. Поэтому на потерю массы шихты кроме возгонки соды влияет и количество компонентов шихты, вовлеченных в реакции с карбонатом натрия, которые протекают с выделением диоксида углерода, например по реакциям



Практический интерес представляет исследование влияния крупности частиц при агломерационном спекании титанового шлака с содой на образование титанатов натрия.

Для наглядности в табл. 4 по результатам рентгенофазового анализа спеков рассмотрено изменение содержания в них только титансодержащих фаз. Видно, что показатели разложения системы Na–Mg–Ti–O при  $d_{\text{шл}} = 40 \div 63$  мкм достигают наибольших значений, поэтому предварительная

Таблица 4

**Влияние размера частиц шлака на разложение аносовита**

$d_{\text{шл}}$ , мкм, не более	Долевое содержание системы в спеке*, %	
	Na–Mg–Ti–O	Na–Ti–O
40	11,6	39,8
63	12,7	38,1
71	19,5	33,1
90	29,7	18,0
160	49,9	18,8

\* Данные РФА.

обработка шлака требует его тонкого размола для эффективного проведения процесса разложения.

Таким образом, измельчение частиц титанового шлака до 40 мкм способствует более полному разложению аносовита с образованием титанатов натрия.

**Влияние продолжительности спекания на образование титанатов натрия.** В ходе этого исследования была проведена серия экспериментов с разными временными периодами в диапазоне  $\tau = 30 \div 90$  мин при  $t = 900$  °С,  $d_{\text{шл}} = 40$  мкм и массовом соотношении шлак : сода 1 : 0,85, результаты которых приведены в табл. 5 и 6. Из их данных видно, что после 60 мин ведения спекания процесс разложения титанового шлака замедляется, при этом ~85 % титана присутствует в виде титанатов натрия.

Увеличение продолжительности процесса не показало значительного эффекта, поэтому оптимальным временем спекания титанового шлака с содой, необходимым для его разложения, является 60 мин.

Таблица 5

**Влияние продолжительности процесса спекания титанового шлака с содой на изменение содержания компонентов в спеке**

τ, мин	Выход спека, %	Содержание компонентов, мас. %						
		TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>общ</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O
Исходный шлак		56,82	3,50	12,53	6,76	1,09	0,47	3,76
30	79,6	38,24	2,36	8,43	4,55	0,73	0,32	27,59
45	78,8	38,55	2,37	8,50	4,56	0,74	0,32	27,30
60	77,6	39,13	2,41	8,63	4,66	0,75	0,32	27,38
75	77,4	39,24	2,42	8,65	4,67	0,75	0,32	27,45
90	77,0	39,46	2,43	8,70	4,69	0,76	0,33	27,83

Таблица 6

**Влияние продолжительности процесса спекания титанового шлака с содой на количество титаносодержащих систем в спеке**

τ, мин	Na–Mg–Ti–O		Na–Ti–O	
	Доля системы в спеке, %	Доля Ti от общего содержания в спеке, %	Доля системы в спеке, %	Доля Ti от общего содержания в спеке, %
30	78,3	80,7	14,7	19,3
45	77,0	79,5	15,1	20,5
60	15,0	15,5	38,1	84,5
75	14,7	15,5	38,9	84,8
90	13,3	13,7	39,2	86,3

Таблица 7

**Влияние расхода реагента в процессе спекания титанового шлака с содой на содержание компонентов в спеке**

Мас. соотношение шлак : сода	Выход спека, %	Содержание компонентов, мас. %						
		TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>общ</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O
Исходный шлак		56,82	3,50	12,53	6,76	1,09	0,47	3,76
1 : 0,25	90,2	49,93	3,08	11,01	5,94	0,96	0,41	11,23
1 : 0,35	88,1	47,91	2,95	10,56	5,70	0,92	0,40	15,52
1 : 0,40	84,7	46,65	2,87	10,29	5,55	0,89	0,39	16,89
1 : 0,50	84,3	44,29	2,73	9,77	5,27	0,85	0,37	18,72
1 : 0,60	82,4	42,85	2,64	9,45	5,10	0,82	0,35	20,85
1 : 0,70	80,2	41,87	2,58	9,23	4,98	0,80	0,35	22,29
1 : 0,80	79,2	40,24	2,48	8,87	4,79	0,77	0,33	23,69
1 : 0,85	78,5	39,13	2,41	8,63	4,66	0,75	0,32	27,38
1 : 0,95	77,9	37,23	2,29	8,21	4,43	0,71	0,31	28,78
1 : 1,05	77,8	35,78	2,20	7,89	4,26	0,69	0,30	30,78
1 : 1,15	76,7	34,77	2,14	7,67	4,14	0,67	0,29	32,20

**Влияние массового соотношения шлак : сода на образование титанатов натрия.** Изучение влияния удельного расхода соды на разложение титанового шлака с образованием титанатов натрия при

спекании проводили при  $t = 900$  °С,  $\tau = 60$  мин. В табл. 7 приведены данные по изменению химического состава спеков в зависимости от количества соды в шихте, из которой следует, что при

Таблица 8

**Влияние расхода соды на образование титанатов натрия в процессе спекания титанового шлака с содой**

Мас. соотношение шлак : сода	Долевое содержание системы в спеке, %			
	Mg–Ti–O	Fe–Mg–Ti–O	Na–Fe–Ti–O	Na–Ti–O
0	35,4	16,9	–	–
1 : 0,25	35,8	–	35,2	–
1 : 0,35	36,5	–	43,5	–
1 : 0,40	37,6	–	43,2	–
1 : 0,50	49,3	–	34,1	–
1 : 0,60	58,4	–	23,3	–
1 : 0,70	60,3	–	2,6	1,3
1 : 0,80	30,6	–	–	22,7
1 : 0,85	15,0	–	–	38,1
1 : 0,95	7,2	–	–	41,8
1 : 1,05	–	–	–	56,2
1 : 1,15	–	–	–	62,8

Примечание. Прочерк обозначает то, что фазы не обнаружены методом РФА.

введении соды в шихту в количестве 10,5 г на 10 г шлака потери Na в виде карбоната натрия составляют 10–12 %.

В табл. 8 представлены результаты рентгенофазового анализа спеков, из которых видно, что даже небольшое количество соды в шихте способствует разложению системы Fe–Mg–Ti–O. Кроме того, при спекании титанового шлака с содой с их массовым соотношением 1 : 0,85 разложение аносовита происходит в неполной мере, а с увеличением расхода соды до массового соотношения 1 : 1,05 практически весь титан связан в титанаты натрия (табл. 9).

Таблица 9

**Результаты РФА спека**

Компонент	Формула	Содержание, мас. %
Метатитанат натрия	Na <sub>2</sub> TiO <sub>3</sub>	33,7
Силикат натрия-магния	Na <sub>1,74</sub> (Mg <sub>0,865</sub> Si <sub>1,135</sub> O <sub>4</sub> )	28,2
Пентатитанат натрия	Na <sub>8</sub> Ti <sub>5</sub> O <sub>14</sub>	27,4
Система Са–Al–Cr–O	3CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·CaCrO <sub>4</sub>	5,1
Феррит натрия	NaFeO <sub>2</sub>	5,6

Примечание. Массовое соотношение шлак : сода = 1 : 1,05, t = 900 °C, τ = 60 мин.

Рентгеноспектральным микроанализом спека титанового шлака с содой, имеющего фазовый состав, приведенный в табл. 9, установлено присутствие частиц перовскита CaTiO<sub>3</sub> и зерен алюминийсодержащего аносовита (в малом количестве).

**Заклучение**

Проведенные физико-химические исследования титанового шлака, полученного при плавке титаномагнетитового концентрата месторождения Тымлай, показали, что он относится к шпинелидно-аносовитному типу.

Рентгенографический анализ продуктов спекания титанового шлака с содой позволил определить влияние основных факторов на процесс и установить оптимальный режим спекания:

- массовое соотношение шлак : сода = 1 : 1,05;
- температура 900 °C;
- продолжительность процесса 60 мин;
- размер частиц шлака 40 мкм.

Выявлено, что в выбранных условиях спекания титанового шлака с содой наиболее упорным компонентом является перовскит.

**Литература**

1. Zhang W., Zhu Z., Xheng C.V. A literature review of titanium metallurgical processes // Hydrometallurgy. 2011. No. 108. P. 177–188.

2. Мировой рынок диоксида титана. URL: <http://www.titanexport.com> (дата обращения: 6.06.2015).
3. Методы производства и структура потребления диоксида титана. URL: <http://www.yaregaruda.ru/ru/node/49> (дата обращения: 12.09.2015).
4. Садыхов Г.Б. Разработка научных основ и технологии комплексного использования титаномагнетитов с высоким содержанием диоксида титана: Автореф. дисс. ... канд. техн. наук. М.: ИМЕТ РАН, 2001.
5. Водопьянов А.Г., Кожевников Г.Н. Разработка процессов извлечения диоксида титана из шлаков и лейкоксенового сырья // Тр. междунар. конгресса «Фундаментальные основы технологий переработки и утилизации техногенных отходов» — Техноген 2012. (г. Екатеринбург, 13—15 июня 2012 г.). Екатеринбург: УрО РАН, 2012. С. 338—340.
6. Tianyan Xue, Lina Wang, Tao Qi, Jinglong Chu, Jingkui Qu, Changhou Liu. Decomposition kinetics of titanium slag in sodium hydroxide system // *Hydrometallurgy*. 2009. No. 95. P. 22—27.
7. Зеленова И.М., Резниченко В.А. Обогащение титановых шлаков с целью получения сырья для производства металлического титана и его пигментного диоксида // Тез. докл. III Конгресса обогатителей стран СНГ (г. Москва, 20—23 марта 2001 г.). М.: Альтекс, 2001. С. 121—122.
8. Austrac Resours N.L. ERMS SR technology. URL: <http://www.austpacresources.com/demo.php> (дата обращения 21.09.2016).
9. Manhique A.J., Focke W.W., Madivate C. Titania recovery from low-grade titaniferrous minerals // *Hydrometallurgy*. 2011. No. 109. P. 230—236.
10. Wang Dong, Chu Jinglong, Lijie, Qi Tao, Wang Weijing. Anti-caking in the production of titanium dioxide using low-grade titanium slag via the NaOH molten salt method // *Powder technology*. 2012. No. 232. P. 99—105.
11. Scott Middlemas, Z. Zak Fang, Peng Fan. A new method for production of titanium dioxide pigment // *Hydrometallurgy*. 2013. No. 131-132. P. 107—113.
12. Desheng Chen, Longsheng Zhao, Yahui Liu, Tao Qi, Jianchong Wang, Lina Wang. A novel process for recovery of iron, titanium, and vanadium from titanomagnetite concentrates: NaOH molten salt roasting and water leaching processes // *J. Hazard. Mater.* 2013. No. 244-245. P. 588—595.
13. Lasheen T.A. Soda ash roasting of titania slag product from Rosetta ilmenite // *Hydrometallurgy*. 2008. No. 93. P. 124—128.
14. Водопьянов А.Г., Кожевников Г.Н. Способ переработки титановых шлаков: Пат. 2518042 (РФ). 2014.
15. Naimanbayev M.A., Jurkanov J. K., Abisheva A. E., Baltabekova Zh.A. Titanium magnetite concentrates reduction smelting technology // Sustainable industrial processing summit. Antalya, Turkey, 2015. P. 146—149.
16. Зеленова М.М., Морозов А.А., Садыхов Г.Б. Обогащение титаномагнетитовых шлаков гидрометаллургическим способом // *Технол. металлов*. 2012. No. 8. С. 3—8.
17. Резниченко В.А., Аверин В.В., Олюнина Т.В. Титанаты. Научные основы, технология, производство. М.: Наука, 2010.
18. Батыгин В.Г. Об образовании и некоторых свойствах титанатов натрия // *Журн. неорган. химии*. 1967. Т. 12. No. 6. С. 1442—1452.

## References

1. Zhang W., Zhu Z., Xheng C.V. A literature review of titanium metallurgical processes. *Hydrometallurgy*. 2011. No. 108. P. 177—188.
2. Mirovoj rynek dioksida titana [The global market for titanium dioxide] URL: <http://www.titanexport.com> (accessed: 6.06.2015).
3. Metody proizvodstva i struktura potreblenija dioksida titana [Methods of production and structure of the titanium dioxide consumption] URL: <http://www.yaregaruda.ru/ru/node/49> (accessed: 12.09.2015).
4. Sadykhov G.B. Razrabotka nauchnykh osnov i tekhnologii kompleksnogo ispol'zovaniya titanomagnetitov s vysokim soderzhaniam dioksida titana. [Development of scientific foundations and technologies of integrated use titanomagnetite with a high content of titanium dioxide]: Abstr. diss. PhD. Moscow: IMET RAS, 2001.
5. Vodop'yanov A.G., Kozhevnikov G.N. Razrabotka protsessov izvlecheniya dioksida titana iz shlakov i leukoksenovogo syr'ya. In: *Trudy mezhdunar. kongressa «Fundamental'nye osnovy tekhnologii pererabotki i utilizatsii tekhnogennykh otkhodov» — Technogen 2012* [Development processes of extraction of titanium dioxide slag and leucoxene raw materials. In: *Proceedings of the Int. Congress «Fundamentals of processing technologies and utilization of technogenic waste» — Technogen 2012*]. Ekaterinburg: UB RAS, 2012. P. 338—340.
6. Tianyan Xue, Lina Wang, Tao Qi, Jinglong Chu, Jingkui Qu, Changhou Liu. Decomposition kinetics of titanium slag in sodium hydroxide system. *Hydrometallurgy*. 2009. No. 95. P. 22—27.
7. Zelenova I.M., Reznichenko V.A. Obogashchenie titanovykh shlakov s tsel'yu polucheniya syr'ya dlya proizvodstva metallichesкого titana i ego pigmentnogo dioksida. In: *Tezisy dokladov III Kongressa obogatitelei stran SNG* [En-

- richment of titanium slag in order to obtain the raw material for production titanium metal and pigment dioxide. In: *Abstracts of the III Congress of CIS countries by enrichers*. Moscow: Altex, 2001. P. 121–122.
8. Austrac Resours N.L. ERMS SR technology. URL: <http://www.austpacresources.com/demo.php> (accessed: 21.09.2016).
  9. *Manhique A.J., Focke W.W., Madivate C.* Carvalho Madivate. Titania recovery from low-grate titaniferrous minerals. *Hydrometallurgy*. 2011. No. 109. P. 230–236.
  10. *Wang Dong, Chu Jinglong, Lijie Qi Tao, Wang Weijing.* Anti-caking in the production of titanium dioxide using low-grade titanium slag via the NaOH molten salt method. *Powder technology*. 2012. No. 232. P. 99–105.
  11. *Scott Middlemas, Z. Zak Fang, Peng Fan.* A new method for production of titanium dioxide pigment. *Hydrometallurgy*. 2013. No. 131-132. P. 107–113.
  12. *Desheng Chen, Longsheng Zhao, Yahui Liu, Tao Qi, Jianchong Wang, Lina Wang.* A novel process for recovery of iron, titanium, and vanadium from titanomagnetite concentrates: NaOH molten salt roasting and water leaching processes. *J. Hazard. Mater.* 2013. No. 244-245. P. 588–595.
  13. *Lasheen T.A.* Soda ash roasting of titania slag product from Rosetta ilmenite. *Hydrometallurgy*. 2008. No. 93. P. 124–128.
  14. *Vodop'yanov A.G., Kozhevnikov G.N.* Sposob pererabotki titanovykh shlakov [Method of titanium slag processing]: Pat. 2518042 (RF). 2014.
  15. *Naimanbayev M.A., Jurkanov J. K., Abisheva A. E., Baltabekova Zh.A.* Titanium magnetite concentrates reduction smelting technology. In: *Sustainable industrial processing summit*. Antalya, Turkey, 2015. P. 146–149.
  16. *Zelenova M.M., Morozov A.A., Sadykhov G.B.* Obogashchenie titanomagnetitovykh shlakov gidrometallurgicheskim sposobom [Enrichment titanomagnetite sands of hydrometallurgical method] *Technologiya metallov*. 2012. No. 8. P. 3–8.
  17. *Reznichenko V.A., Averin V.V., Olyunina T.V.* Titanaty. Nauchnye osnovy, tekhnologiya, proizvodstvo [Titanates. Scientific bases, technological process, production]. Moscow: Nauka, 2010.
  18. *Batygin V.G.* Ob obrazovanii i nekotorykh svoistvakh titanatov natriya [On the formation, and some properties of sodium titanate]. *Zhurnal neorganicheskoi khimii*. 1967. Vol. 12. No. 6. P. 1442–1452.