



DOI 10.51885/1561-4212_2025_4_117
FTAXP 53.37.35

ТИТАН ҚОЖЫН ЖӘНЕ ТИТАН ТЕТРАХЛОРИДІН ӨНДІРУ ҮДЕРІСТЕРІНІҢ ТЕРМОДИНАМИКАЛЫҚ ТАЛДАУЫ

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССОВ ПРОИЗВОДСТВА ТИТАНОВОГО ШЛАКА И ТЕТРАХЛОРИДА ТИТАНА

THERMODYNAMIC ANALYSIS OF TITANIUM SLAG AND TITANIUM TETRACHLORIDE PRODUCTION PROCESSES

Т.К. Сарсембеков ^{1*}, Т.А. Чепуштанова ¹, Е.С. Меркибаев ¹, Т.Б. Янко ²

¹Қ.И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық зерттеу техникалық университеті, Алматы қ., Қазақстан

²UNDERSLAB LTD OOD, Бургас, Болгария

*Жауапты-автор: Сарсембеков Турар Кусманович, e-mail: t.sarsembekov@satbayev.university

Түйінді сөздер:

титан, титан қожы, титан тетрахлориді, термодинамика, хлорлау, ниобий, ниобий хлориді, фазалық диаграммалар, титан оксиді, қожды өңдеу, HSC Chemistry, қоспа элементтер.

ТҮЙІНДЕМЕ

Мақалада титан қожын және титан тетрахлоридін алу мақсатында титан құрамды шикізатты рудотермиялық балқыту және хлорлау үдерістері термодинамикалық тұрғыдан талданады. HSC Chemistry 6 бағдарламалық кешені көмегімен TiO_2 , Nb_2O_5 және қоспа элементтерінің (Fe, Si, Al, Mg, Mn, Cr, V) оксидтерімен жүретін негізгі реакциялар үшін Гиббс энергиясының стандартты өзгерістері (ΔG°) есептелді. Титанның $TiCl_4$ түрінде тиімді хлорлану шарттары және ниобийдің ұшпа қосылыстарға ($NbCl_5$) немесе оттекті хлоридтерге өту мүмкіндігі анықталды. Fe–Ti–O, Nb–C–O, Ti–O–Al және басқа жүйелер үшін Tpp және Lpp диаграммалары құрастырылып, фазалық тұрақтылық пен қож құрамының әсері зерттелді. Зерттеу көрсеткендей, қоспа элементтері тұрақты қатты фазалық қосылыстар түзеді, бұл хлорлау тиімділігін төмендетеді. Температура, хлордың парциалдық қысымы және қож құрамына қатысты ұсыныстар жасалды, олар титанды және ниобийді барынша тиімді алу мүмкіндігін қамтамасыз етеді. Алынған нәтижелер $TiCl_4$ өндірісінің өнеркәсіптік технологиясын оңтайландыруға және титан қождарын кешенді өңдеудің тиімді схемаларын әзірлеуге кеңінен қолданылуы мүмкін.

Ключевые слова:

Титан, титановый шлак, тетрахлорид титана, термодинамика, хлорирование, ниобий, хлорид ниобия, фазовые диаграммы, оксид титана, переработка шлаков, HSC Chemistry, примесные элементы.

АННОТАЦИЯ

В статье представлен термодинамический анализ процессов рудотермической плавки и хлорирования титаносодержащего сырья, направленных на получение титанового шлака и тетрахлорида титана. С использованием программного комплекса HSC Chemistry 6 рассчитаны изменения стандартной энергии Гиббса (ΔG°) для ключевых реакций с участием TiO_2 , Nb_2O_5 и оксидов примесных элементов (Fe, Si, Al, Mg, Mn, Cr, V). Установлены условия, при которых титан эффективно хлорируется в $TiCl_4$, а ниобий переходит в летучие формы ($NbCl_5$) или кислородсодержащие хлориды. Построены диаграммы Tpp и Lpp для систем Fe–Ti–O, Nb–C–O, Ti–O–Al и других, отражающие устойчивость фаз и влияние состава шлака. Показано, что



примесные компоненты формируют устойчивые твердофазные соединения, снижающие эффективность хлорирования. Сформулированы рекомендации по температуре, парциальному давлению хлора и составу шлака, обеспечивающие максимальное извлечение титана и попутное извлечение ниобия. Результаты могут быть использованы при оптимизации промышленной технологии получения $TiCl_4$ и разработке схем комплексной переработки титановых шлаков.

Keywords:

titanium, titanium slag, titanium tetrachloride, thermodynamics, chlorination, niobium, niobium chloride, phase diagrams, titanium oxide, slag processing, HSC Chemistry, impurity elements.

ABSTRACT

This article presents a thermodynamic analysis of ilmenite smelting and chlorination processes aimed at the production of titanium slag and titanium tetrachloride. Using the HSC Chemistry 6 software package, standard Gibbs free energy changes (ΔG°) were calculated for key reactions involving TiO_2 , Nb_2O_5 , and oxides of impurity elements such as Fe, Si, Al, Mg, Mn, Cr, and V. The conditions under which titanium is efficiently converted into volatile $TiCl_4$ and niobium into volatile species ($NbCl_5$) or oxygen-containing chlorides were determined. Tpp and Lpp diagrams were constructed for multicomponent systems including Fe–Ti–O, Nb–C–O, Ti–O–Al, among others, to assess phase stability and the influence of slag composition. It was shown that impurity elements tend to form stable solid phases that reduce the efficiency of chlorination. Technological recommendations were formulated regarding temperature, chlorine partial pressure, and slag composition to ensure maximum recovery of titanium and associated extraction of niobium. The results can be applied to optimize industrial titanium tetrachloride production and develop integrated processing schemes for titanium slags.

КІРІСПЕ

Ильменит концентратынан өндірілетін титан материалдары аэрокосмостық, химиялық, атом энергетикасы және медициналық өнеркәсіп сияқты жоғары технологиялы салаларда стратегиялық рөл атқарады. Ильмениттік шикізатты өңдеудің негізгі өнеркәсіптік тәсілі – рудотермиялық балқыту мен хлорлау процесінің үйлесімі болып табылады. Бұл процестің нәтижесінде титан қожы мен Кролл технологиясында бастапқы зат ретінде қолданылатын тетрахлорид титан ($TiCl_4$) алынады (Zhang et al., 2020; Khan & Ali, 2021).

Рудотермиялық балқыту барысында 1400–1700 °C температура аралығында темір тотықсыздандырылып, металл фазасына өтеді, ал нәтижесінде TiO_2 -мен байытылған қож түзіледі. Бұл кезеңнің тиімділігі ильмениттің минералогиялық құрамына, Fe/Ti қатынасына, тотықсыздандыру шарттарына және Fe–Ti–O–C жүйесіндегі термодинамикалық тепе-теңдікке тәуелді (Duyvesteyn et al., 2011; Zietsman & Pistorius, 2004). Осы процесте Nb, Al, Si, Ca және Mg сияқты қоспа элементтердің тұрақты оксидтер немесе аралас қосылыстар түрінде қож фазасына көшуі – технологиялық күрделілігі жоғары мәселелердің бірі болып табылады (Muzzakulov et al., 2024; Akhmetova et al., 2024).

Келесі кезеңде титан құрамды қож хлорлау процесіне ұшырайды, мұнда Cl_2 газы және тотықсыздандырғыш (көбіне көміртек) қатысады. Бұл процесс 700–900 °C температурада өтеді. Осы шарттарда TiO_2 -нің негізгі бөлігі $TiCl_4$ -ке айналады, ал қоспалардан түзілетін хлоридтердің термодинамикалық тұрақтылығы мен ұшпалығына байланысты олардың қасиеттері әртүрлі болады (Tian et al., 2020). Әсіресе ниобий ерекше қызығушылық тудырады, себебі ол әртүрлі тұрақтылыққа ие $NbCl_5$, $NbCl_3$, $NbOCl_3$ секілді кең ауқымды хлоридтер түзеді, бұл олардың алынуына және әрі қарай пайдалану мүмкіндігіне әсер етеді (Zhu et al., 2014; Shainyan et al., 2008).



Көптеген зерттеулерде ильменитті балқыту және хлорлау процестеріндегі фазалық тепе-теңдік жағдайларын болжау үшін термодинамикалық модельдеу тиімді құрал ретінде көрсетілген. Бұл мақсатта HSC Chemistry сияқты бағдарламалық кешендерде хлоридтердің түзілуінің стандартты Гиббс энергиясының өзгерістері (ΔG°), фазалық диаграммалар және энергетикалық профильдер есептеледі (Yin et al., 2020; Moosavi-Khoonsari et al., 2024). Мұндай есептеулер $TiCl_4$ шығымын арттырумен қатар, ниобийді қосымша алуға қолайлы өңдеу шарттарын анықтауға мүмкіндік береді.

Осы зерттеудің мақсаты – ильменит концентратын рудотермиялық балқыту және хлорлау процестерінің термодинамикалық талдауын жүргізу, фазалық түрленулер мен ниобийдің қасиеттерін зерттеу, сондай-ақ бағалы компоненттерді тиімді алу үшін оңтайлы технологиялық жағдайларды анықтау болып табылады.

Ильмениттік шикізатты рудотермиялық өңдеу және хлорлау процестері – титан мен ілеспе компоненттерді алу тиімділігін арттыруға бағытталған ғылыми-зерттеу және инженерлік жұмыстардың маңызды нысаны болып табылады. Зерттеулерде негізгі назар Fe–Ti–O–C жүйесіндегі фазалық тепе-теңдіктер мен тотықсыздану термодинамикасына аударылады. Жоғары температурада (1400–1700 °C) жүргізілетін балқыту процесінде темір тотықсызданып, металл фазасына өтеді, нәтижесінде TiO_2 -мен байытылған қож түзіледі. Эксперименттік деректерге сәйкес, көміртек пен титан оксидтерінің белгілі бір қатынасын сақтаған жағдайда қож фазасындағы TiO_2 мөлшері 80–85% дейін жетеді (Zietsman & Pistorius, 2004; Myrzakulov et al., 2024).

Кейбір зерттеулер ильмениттің көміртекпен тотықсыздандыру процесіндегі фазалық түрленістер мен тепе-теңдіктерге ерекше назар аударады. Бұл зерттеулерде температура мен оттегінің парциалдық қысымына байланысты Fe, Fe_3C , Ti_3O_5 , Ti_2O_3 , TiO және қалдық TiO_2 фазаларының тұрақтылығы бағаланады (Duyvesteyn et al., 2011). Қазақстандағы Сатпаев кен орнындағы ильменитті өңдеу жұмыстары қождағы TiO_2 мөлшерін 85,4% дейін арттыруға мүмкіндік беретінін көрсетті, бұл көрсеткіш Канадалық және Қытайлық тәжірибелермен сәйкес келеді (Myrzakulov et al., 2024; Akhmetova et al., 2024).

Келесі маңызды кезең – 700–850 °C температурада Cl_2 және тотықсыздандырғыштар (C, CO) қатысында титан қожын хлорлау арқылы өңдеу. Бұл процесс барысында қождағы титанның негізгі бөлігі ұшпа $TiCl_4$ -ке айналады, ал қоспалар ұшпа немесе конденсацияланатын хлоридтер түрінде бөлінеді (Zhang et al., 2020; Khan & Ali, 2021). HSC Chemistry бағдарламалық кешенін пайдалана отырып жүргізілген модельдеу нәтижелері бойынша Ti және ілеспе сирек элементтер (мысалы, Nb, Zr) үшін ең тиімді алу шарттары анықталды (Yin et al., 2020).

Ниобий – жоғары хлорлау температурасы бар элемент болғандықтан, титан қожының стандартты хлорлау шарттарында салыстырмалы түрде инерттілік көрсетеді. Бірқатар термодинамикалық зерттеулерде ниобий хлоридтерінің (әсіресе $NbCl_5$, $NbCl_3$, $NbOCl_3$) тұрақтылығы газ фазасының құрамы, температура және орта қышқылдығына тәуелді екені анықталған (Tian et al., 2020). Егер реакциялық орта ретінде сілтілі металдардың хлоридтері қолданылса, ниобий хлоридтерінің түзілуі үшін қажетті термодинамикалық жағдайлар жақсарады, бұл ΔG° есептеулері мен тәжірибелік мәліметтермен расталады (Zhu et al., 2014).

Сонымен қатар, ниобийдің бастапқы шикізаттағы минералогиялық формасы да маңызды рөл атқарады. Егер ниобий феррониобат ($FeNb_2O_6$), кальций ниобаты ($CaNb_2O_6$) немесе Nb_2O_5 түрінде болса, бұл қосылыстардың фазалық тұрақтылығы хлорлауға тосқауыл болады. Дегенмен, тотықсыздандыру атмосферасы мен температураны арттыру арқылы $NbCl_5$ және $NbOCl_3$ хлоридтерінің түзілуі мүмкін болады (Shainyan et al., 2008; Tran et al., 2021).



Жинақталған мәліметтерге сәйкес, ильменит шикізатын өңдеу барысында тек титанға ғана емес, ілеспе компоненттерге де кешенді термодинамикалық модельдеуді жүргізу маңызды болып табылады. HSC Chemistry, FactSage және Thermo-Calc бағдарламалары негізінде орындалған модельдеулер нақты өндірістік жағдайларда компоненттерді бөлу кезеңдерін жобалау үшін жоғары болжамдық тиімділік танытады (Moosavi-Khoonsari et al., 2024; Duongrong et al., 2022).

ЗЕРТТЕУ МАТЕРИАЛДАРЫ МЕН ӨДІСТЕРІ

Бұл зерттеу титан қожы мен тетрахлорид титанды өндіру технологиялық сызбасындағы негізгі сатыларды термодинамикалық модельдеу нәтижелеріне негіздейді. Қарастырылған негізгі кезеңдер:

1. Ильменит концентратын руда-термиялық балқыту;
2. $TiCl_4$ алу және Nb алу мақсатында алынған қожды хлорлау.

Модельдеу Outotec компаниясының HSC Chemistry бағдарламалық кешенінің 6-нұсқасы көмегімен жүргізілді, бұл жүйе Гиббс энергиясының стандартты өзгерістерін (ΔG°) есептеуге, тепе-теңдік диаграммаларын және фазалық диаграммаларды құруға, сондай-ақ көп компонентті жүйелердегі фазалардың тұрақтылығын визуализациялауға мүмкіндік береді [Yin et al., 2020; Moosavi-Khoonsari et al., 2024]. HSC Chemistry бағдарламалық кешенінің мүмкіндіктері мен есептеу алгоритмі [Мальцева и Тимофеева, 2023] дерек көзінде толықтай сипатталған.

1. Ильменит концентратын руда-термиялық балқыту

Бастапқы шикізат ретінде Сәтпаев кен орнының ильмениті қарастырылады, оның орташа құрамы: TiO_2 – 50–52 %, FeO – 30–32 %, Fe_2O_3 – 5 %-ға дейін, Nb_2O_5 – 0,8–1,5 %, сондай-ақ Al_2O_3 , SiO_2 , MgO , CaO , MnO , ZrO_2 сияқты қоспалар.

Балқытудың мақсаты:

- Темірді металл фазасына дейін тотықсыздандыру;
- TiO_2 -ге бай қож алу (85%-ға дейін);
- Қоспаларды (соның ішінде Nb) қож фазасына шоғырландыру.

Қарастырылған реакциялар:

- $Fe_2O_3 + 3C \rightarrow 2Fe + 3CO\uparrow$
- $TiO_2 + C \rightarrow Ti_2O_3/Ti_3O_5 + CO\uparrow$ (жартылай тотықсыздандыру)
- $Nb_2O_5 + C \rightarrow NbO_2$ немесе Nb_2O_5 (балқыту жағдайында тұрақты күйде қалады)

Балқыту температурасы: 1450–1700 °C. Есептеулер нәтижесінде темірдің қалпына келуі бүкіл температура диапазонында $\Delta G^\circ < 0$ болған жағдайда жүреді, ал титан мен әсіресе ниобийді тотықсыздандыру жоғары температура мен арнайы шарттарды талап етеді [Zietsman & Pistorius, 2004; Muzzakulov et al., 2024].

Fe–Ti–O–C және Ti–Nb–O жүйелерінде әртүрлі тотықсыздандыру дәрежесіне байланысты фазалық диаграммалар жасалды. $FeNb_2O_6$, $CaNb_2O_6$, Nb_2O_5 фазаларының тұрақтылығына ерекше назар аударылды – олар балқыту жағдайында қож фазасына өтеді және тек жартылай ғана қалпына келеді [Akhmetova et al., 2024].

2. Титан қожын хлорлау

Балқытудан кейінгі қож құрамында TiO_2 (80–85 %), Nb_2O_5 (0,8–1,2 %) және басқа да қоспалар болады. Қожды өңдеу $NaCl$, $MgCl_2$, $CaCl_2$ тұздарының балқымасы қатысында Cl_2 және тотықсыздандырғыш (ұсақталған антрацит) көмегімен жүргізіледі, бұл реакция үшін қажетті иондық өткізгіштікті қамтамасыз етеді және жергілікті реакция температурасын төмендетеді.

Температура диапазоны: 700–850 °C, бұл $TiCl_4$ өндіретін өнеркәсіптік қондырғыларға сәйкес келеді [Zhang et al., 2020; Khan & Ali, 2021].

Модельденген реакциялар:



- $\text{TiO}_2 + 2\text{Cl}_2 + \text{C} \rightarrow \text{TiCl}_4\uparrow + \text{CO}_2\uparrow$
- $\text{Nb}_2\text{O}_5 + 5\text{Cl}_2 + 5\text{C} \rightarrow 2\text{NbCl}_5\uparrow + 5\text{CO}\uparrow$
- $\text{Nb}_2\text{O}_5 + 3\text{Cl}_2 + 3\text{C} \rightarrow 2\text{NbCl}_3\uparrow + 3\text{CO}\uparrow + \frac{1}{2}\text{O}_2\uparrow$
- Және басқа қоспалармен (Fe, Si, Al, Zr, Ca) реакциялар

Әрбір реакция үшін ΔG° мәндері толық температуралық диапазонда есептелді, хлоридтердің тұрақтылық шекаралары анықталды. Ниобий мен титан үшін Пурбе диаграммалары ($p\text{Cl}_2$ -Т және $p\text{O}_2$ -Т) енгізілді.

Сонымен қатар, жеткіліксіз тотықсыздандыру немесе оттегі артық болған жағдайда пайда болатын NbOCl_3 және NbO_2Cl сияқты оттегі бар ниобий хлоридтерінің түзілуі модельденді [Tian et al., 2020; Zhu et al., 2014].

НӘТИЖЕЛЕР ЖӘНЕ ОЛАРДЫ ТАЛДАУ

1. Ильменит концентратын руда-термиялық балқытудың термодинамикасы

Термодинамикалық талдау нәтижелері темірдің оксидтерден (Fe_2O_3 , FeO) тотықсыздануы 1000 °C-тан бастап термодинамикалық тұрғыдан мүмкін екенін көрсетті. Бұл температурадан бастап Гиббс энергиясының стандартты өзгерісі (ΔG°) барлық зерттелген диапазонда (1700 °C-қа дейін) теріс мәнге ие болады, бұл темірді металл фазасында бөліп алуға және оны титан құрамды қождан тиімді ажыратуға мүмкіндік бар екенін растайды (Zietsman & Pistorius, 2004).

TiO_2 -нің төменгі оксидтерге (Ti_3O_5 , Ti_2O_3 , TiO) ішінара тотықсыздануы 1450 °C-тан жоғары температурада термодинамикалық тұрғыда мүмкін. Алайда металл титанның түзілуі балқыту жағдайында термодинамикалық тұрғыдан тиімсіз болып табылады (Muzzakulov et al., 2024). Осыған байланысты, TiO_2 -ні қож фазасында сақтау үшін температураны және тотықсыздандырғыш мөлшерін бақылау қажет.

Ниобий бастапқы концентратта Nb_2O_5 және күрделі минералдық фазалар (FeNb_2O_6 , CaNb_2O_6) түрінде кездеседі, олар рудотермиялық балқыту жағдайларында жоғары термодинамикалық тұрақтылық көрсетіп, тотықсыздануға төзімді болып табылады. HSC Chemistry бағдарламасы негізіндегі есептеулерге сәйкес, ниобийдің металл Nb немесе NbO түрінде түзілуі тек 1800 °C-тан жоғары температурада және тотықсыздандырғыштың артық мөлшерінде ғана термодинамикалық тұрғыдан мүмкін, алайда мұндай жағдайлар өндірістік электробалқыту процесінде қолжетімсіз болып келеді (Akhmetova et al., 2024). Осы себепті ниобий қож фазасында шоғырланады.

2. Титан қожын хлорлаудың термодинамикасы

Негізгі хлорлау реакциялары үшін Гиббс энергиясының өзгерісін (ΔG°) есептеу нәтижелері:

- $\text{TiO}_2 + 2\text{Cl}_2 + \text{C} \rightarrow \text{TiCl}_4 + \text{CO}_2$

$\Delta G^\circ = -370 \dots -340$ кДж/моль (700–850 °C) – реакция барлық температура диапазонында тиімді [Zhang et al., 2020].

- $\text{Nb}_2\text{O}_5 + 5\text{Cl}_2 + 5\text{C} \rightarrow 2\text{NbCl}_5 + 5\text{CO}$

$\Delta G^\circ = -180 \dots -140$ кДж/моль – реакция термодинамикалық түрде мүмкін, алайда титанды хлорлаумен салыстырғанда неғұрлым қатаң шарттарды талап етеді [Tian et al., 2020].

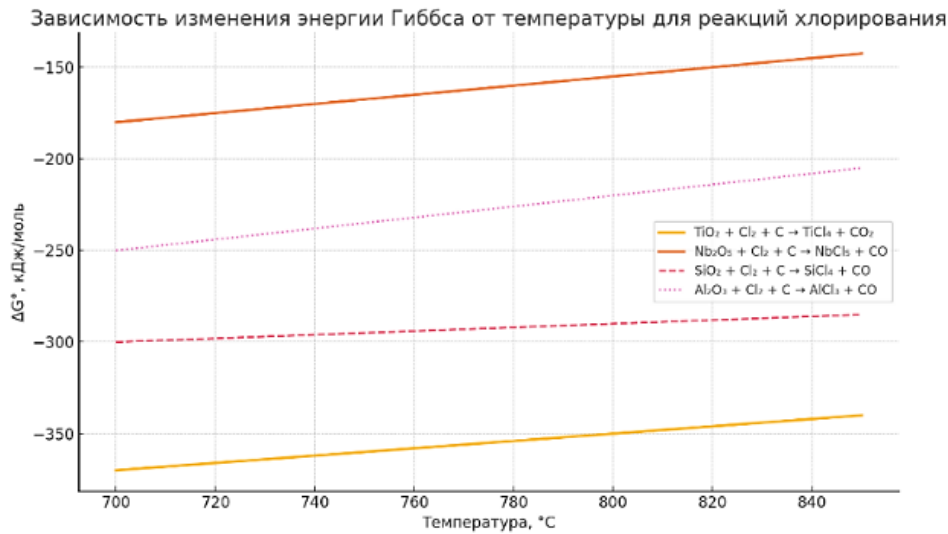
- $\text{SiO}_2 + 2\text{Cl}_2 + 2\text{C} \rightarrow \text{SiCl}_4 + 2\text{CO}$

$\Delta G^\circ \approx -300$ кДж/моль – Si жоғары ұшқырлығын түсіндіреді.

- $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{Cl}_2 + 3\text{C} \rightarrow 2\text{AlCl}_3 + 3\text{CO}$

Реакция оң нәтиже береді, бірақ энергия кедергісі жоғары.

ΔG° -температура графигі (HSC Chemistry 6, 1-сурет) көрсеткендей, титанды хлорлау ~650 °C-тан басталады, ал NbCl_5 түзілуі тиімді түрде 800–850 °C-да жүреді. Бұл компоненттердің газ фазасына көшу ретін анықтайды: $\text{Ti} \rightarrow \text{Si} \rightarrow \text{Nb} \rightarrow \text{Al} \rightarrow$ қалдықтар.



1-сурет. Ti, Nb, Si және Al хлорлау реакциялары үшін ΔG° температураға тәуелділігі
Ескерту – HSC Chemistry 6 бағдарламасындағы есептеулер негізінде автор құрастырған.

3. Хлорлау кезіндегі ниобийдің әрекеті

Ниобий хлорлау жағдайында Nb₂O₅ және FeNb₂O₆ түрінде жоғары термодинамикалық тұрақтылық көрсетеді. Оны хлоридтік фазаға көшіру үшін:

- Температура ≥ 800 °C;
- Тотықсыздандырғыш (C немесе CO) болуы;
- Cl₂ артық мөлшері (NbCl₅ түзу үшін);
- Қалдық оттегі қысымы төмен болуы керек ($p_{O_2} < 10^{-5}$ атм).

Тотықсыздандырғыштың жетіспеушілігі мен оттегінің артықтығы кезінде NbOCl₃ және NbO₂Cl сияқты оттегі бар хлоридтер түзілуі мүмкін. Бұл қосылыстар 750–850 °C диапазонында тұрақты, бірақ нашар ұшқырлыққа ие, сондықтан газ жүретін бөліктерде конденсацияланып, технология үшін жағымсыз құбылыс туғызады (Tian et al., 2020).

4. Ұсынылған технологиялық параметрлер

Ti және Nb-ді хлоридтер түрінде алу үшін оңтайлы жағдайлар:

- Температура: 800–850 °C;
- Газ құрамы: ≥ 90 % Cl₂, қалғаны – инертті газ/CO;
- Тотықсыздандырғыш: ұнтақталған антрацит;
- Қождағы Nb₂O₅ мөлшері $\geq 0,8$ %;
- Реакциялық орта: NaCl–MgCl₂ немесе CaCl₂ тұздарының балқымасы.

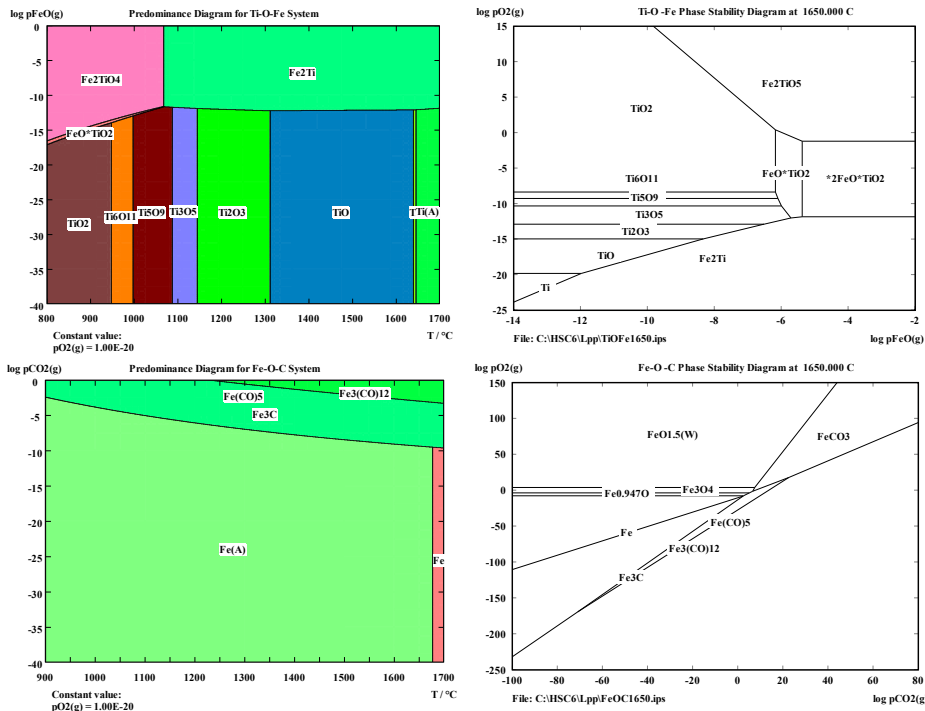
Бұл нәтижелер эксперименттік және өндірістік деректермен сәйкес келеді (Zhang et al., 2020; Tran et al., 2021; Moosavi-Khoonsari et al., 2024).

5. Trp және Lpp диаграммалары (HSC Chemistry 6)

Титан, ниобий және қоспалардың балқыту және хлорлау кезіндегі физикалық-химиялық ерекшеліктерін (немесе: процестегі жүріс-тұрыс ерекшеліктерін) бағалау үшін келесі көпкомпонентті жүйелерде Trp және Lpp диаграммалары құрылды.

• Fe–Ti–O және Fe–C–O (2-сурет): темірді оксидтерден тотықсыздандыру және сұйық металл түзілуі;

• Fe–Ti–O жүйесі темір және титан оксидтерінің өзара әрекеттесуін көрсетеді. Trp диаграммасы бойынша, төменгі температураларда Fe₂O₃ және TiO₂ тұрақты фазалар болып табылады, ал температура артқан сайын FeTiO₃ (ильменит) және FeO фазаларының тұрақтылығы артады. Бұл фазалар хлорлау кезінде әртүрлі реакциялық қабілетке ие, әсіресе FeTiO₃ фазасы хлорлы ортада баяу хлорланады.



2-сурет. Fe–Ti–O және Fe–C–O жүйелерінің Трр және Лрр диаграммалары
Ескерту – HSC Chemistry 6 бағдарламасында автор құрастырған

Лрр диаграммасы Fe және Ti компоненттері бар қатты ерітінділердің тотықтырғыш және тотықсыздандырушы ортадағы тепе-теңдік жағдайларын сипаттайды. Бұл диаграмма шлак түзілу жағдайларын термодинамикалық бағалауға мүмкіндік береді, әсіресе титанның хлорға ауысу алдындағы фазалық жағдайы маңызды.

Fe–C–O жүйесі хлорлау процесінде қолданылатын көміртекті тотықсыздандырығыштардың әсерін бағалау үшін маңызды. Трр диаграммасы көміртек пен темір оксидтері арасындағы фазалық ауысуларды көрсетеді. Жоғары температурада FeO → Fe, CO → CO₂ реакциялары басым болады, бұл жүйенің хлорлау алдындағы тотықсыздану процесін сипаттайды.

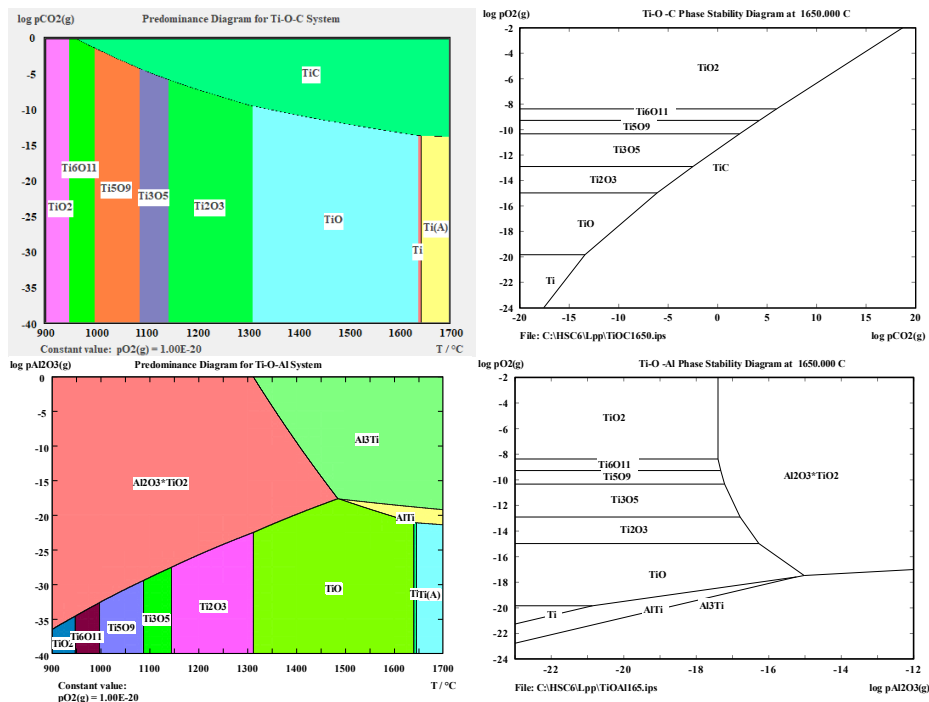
Лрр диаграммасы көміртек пен оттек қатынасындағы парциальды қысымдарға тәуелді фазалық тұрақтылықты көрсетеді. Бұл мәліметтер металл фазасының түзілу ықтималдығын және хлорлауға дейінгі алдын ала тотықсыздандырудың термодинамикалық тиімділігін бағалауға көмектеседі.

Ti–O–C және Ti–O–Al (3-сурет): TiO₂ тұрақтылығы мен Al₂TiO₅ түзілуі;

Ti–C–O жүйесі титан оксидтерінің көміртекпен әрекеттесуін көрсетеді. Трр диаграммасы көміртектің қатысуымен TiO₂ фазасының төменгі тотығу дәрежесіне дейін тотықсыздануын көрсетеді — TiO және металдық титан фазасына дейін. Бұл фазалар хлорлау кезінде жоғары реакциялық қабілетке ие.

Лрр диаграммасы титан оксидтері мен көміртек арасындағы тепе-теңдік жағдайларын сипаттайды. Тотықсыздандырушы ортада титанның төменгі валентті фазаларының тұрақтылығы жоғары, бұл хлорлау тиімділігін арттырады. Тиімді хлорлау үшін TiO₂ → TiO → Ti бағытындағы фазалық ауысулар маңызды.

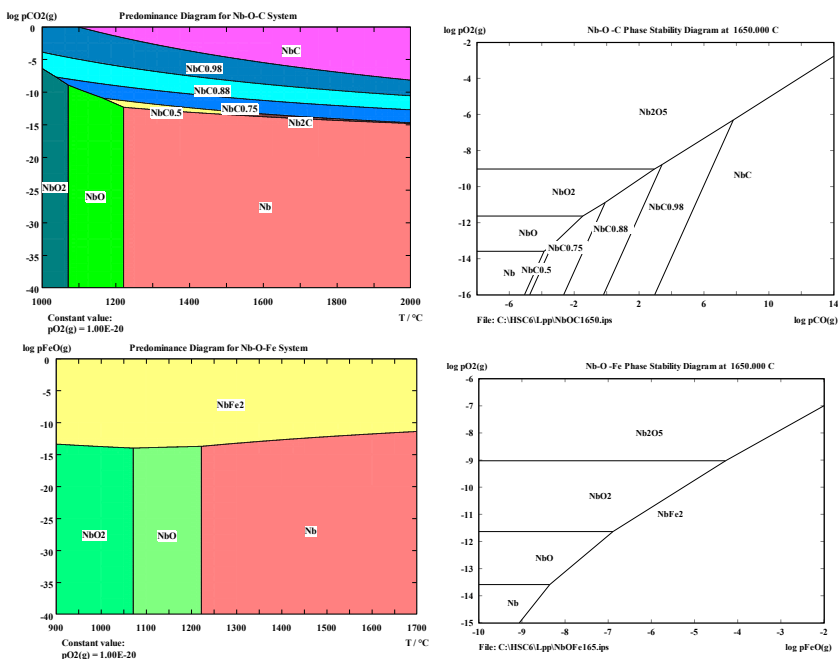
Ti–O–Al жүйесі титан мен алюминийдің оксидтік фазаларының өзара әрекеттесуін зерттеу үшін қолданылады. Трр диаграммасында TiO₂ және Al₂O₃ фазаларының кең температуралық аралықта тұрақты екендігі көрінеді, бірақ жоғары температурада аралас фазалар (мысалы, Al₂TiO₅) түзілуі мүмкін.



3-сурет. Ti-C-O және Ti-O-Al жүйелерінің Трр және Lрр диаграммалары
Ескерту – HSC Chemistry 6 бағдарламасында автор құрастырған

Lрр диаграммасы титан және алюминий оксидтерінің тотығу-қалпына келу шарттарындағы фазалық тұрақтылығын көрсетеді. Бұл жүйе қожтүзілу үрдістері мен хлорлау алдындағы фазалық күйді болжауға мүмкіндік береді.

• Nb-C-O және Nb-O-Fe (4-сурет): Nb-ді FeNb_2O_6 түрінде тұрақтандыру, $p\text{O}_2 < 10^{-5}$ қажеттілігі.



4-сурет. Nb-C-O және Nb-O-Fe жүйелерінің Трр және Lрр диаграммалары
Ескерту – HSC Chemistry 6 бағдарламасында автор құрастырған



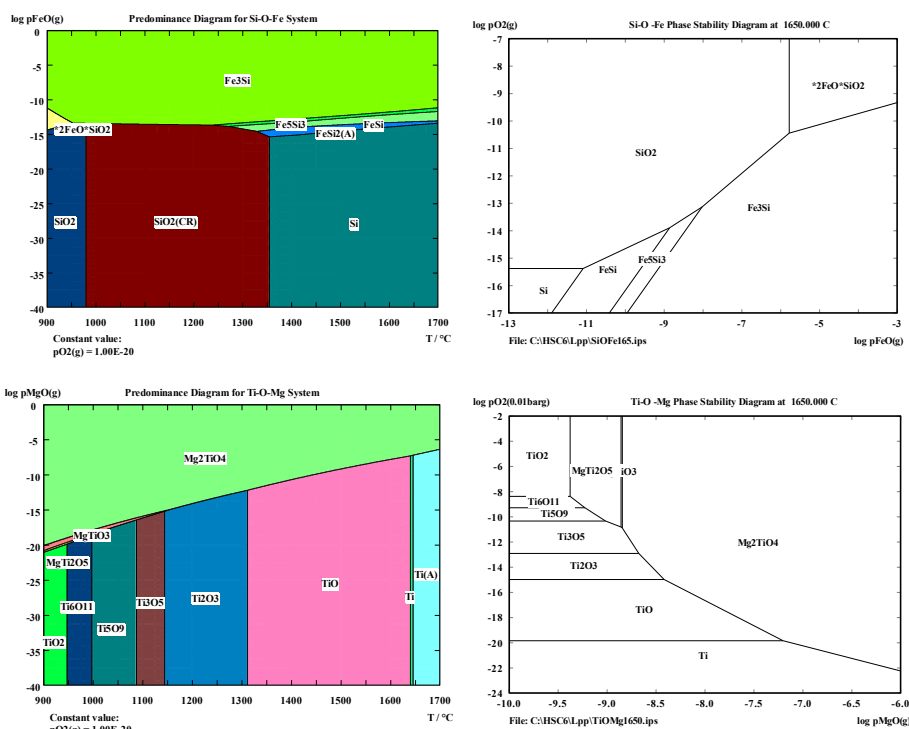
Nb–C–O жүйесі ниобий оксидтерінің көміртекпен әрекеттесуін және тотықсыздану процесін сипаттайды. Трр диаграммасында Nb₂O₅ фазасынан бастап төменгі оксидтерге (NbO₂, NbO) және карбидтерге (NbC) дейінгі ауысу аймақтары көрсетілген. Бұл хлорлау алдындағы тотықсыздану сатыларын түсінуге мүмкіндік береді.

Лрр диаграммасы көміртек қатысқан жағдайда ниобийдің төменгі валентті қосылыстарының термодинамикалық тұрақтылығын көрсетеді. Бұл жүйе ниобийдің хлорлау алдындағы фазалық күйін дәл болжауға мүмкіндік береді.

Nb–O–Fe жүйесі ниобий мен темір оксидтерінің өзара әрекеттесуін және фазалық тұрақтылығын зерттеуге арналған. Трр диаграммасы ниобий оксидтерінің (Nb₂O₅, NbO₂) және темір оксидтерінің (Fe₂O₃, Fe₃O₄, FeO) өзара тұрақтылығын көрсетеді.

Лрр диаграммасы тотықсыздану жағдайында Nb және Fe фазаларының өзгерісін көрсетеді. Бұл диаграмма шлак түзілу үдерісіндегі ниобийдің потенциалды ауысу жолдарын және оның қалдық қож бен шламда шоғырлану мүмкіндігін болжауға көмектеседі.

• Fe–Si–O және Ti–O–Mg (5-сурет): тұрақты фазалар ретінде Fe₂SiO₄ және MgTiO₃ түзілуі.



5-сурет. Fe-Si-O және Ti-O-Mg жүйелерінің Трр және Лрр диаграммалары
Ескерту – HSC Chemistry 6 бағдарламасында автор құрастырған

Fe–Si–O жүйесі темір мен кремний оксидтерінің өзара әрекеттесуін сипаттайды. Трр диаграммасы Fe₂O₃, Fe₃O₄, FeO, SiO₂ және Fe₂SiO₄ фазаларының тепе-теңдік аймақтарын көрсетеді. Бұл жүйе темір мен кремнийдің шлак фазасында қандай күйде болатынын болжауға көмектеседі.

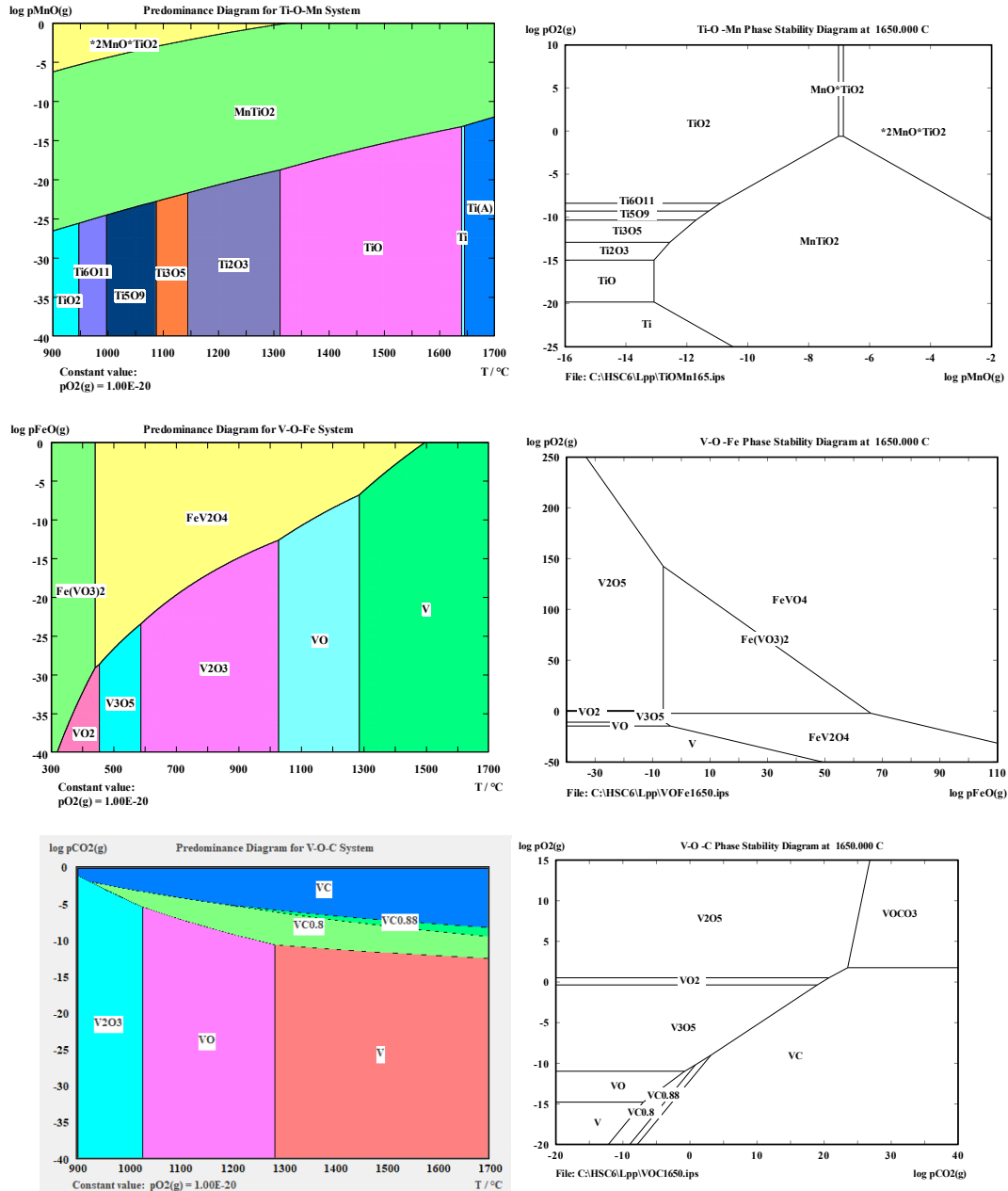
Лрр диаграммасы кремнийдің қатысуымен темірдің тотықсыздану процесіне әсерін көрсетеді. Мұндай диаграмма қождың құрамындағы SiO₂ мөлшерінің темір фазаларына әсерін бағалауға мүмкіндік береді.

Ti–O–Mg жүйесі титан оксидтері мен магнийдің өзара әрекеттесуін бейнелейді. Трр диаграммасында TiO₂ → Ti₂O₃ → TiO → Ti фазаларының тотықсыздану реттілігі және магнийдің осы процесітегі рөлі анық көрсетілген.



Lpp диаграммасы титан мен магнийдің тотықсыздану реакциялық аймақтарын қамтиды. Бұл жүйе магнийдің титан оксидтерін тотықсыздандырушы ретінде қолдану мүмкіндігін термодинамикалық тұрғыдан бағалауға негіз береді.

• Ti-O-Mn, V-O-Fe және Fe-V-C (6-сурет): V және Mn тұрақты қосылыстарының түзілу шарттары;



6-сурет. Ti-O-Mn, V-O-Fe және Fe-V-C жүйелерінің Трр және Lpp диаграммалары
Ескерту – HSC Chemistry 6 бағдарламасында автор құрастырған

Ti-O-Mn жүйесінде титан оксидтерінің марганецпен әрекеттесуінің термодинамикалық ерекшеліктері қарастырылады. Трр диаграммасы TiO₂, Ti₂O₃, TiO және MnO, Mn₃O₄ фазалары арасындағы тепе-теңдікті сипаттайды. Бұл диаграммада марганецтің титан оксидтерінің тотықсыздануына әсері анық көрсетілген.



Lpp диаграммасы жүйедегі Mn/Ti қатынасының өзгерісіне байланысты термодинамикалық тұрақтылық аймақтарын бейнелейді. Бұл мәліметтер титан қожындағы Mn қалдықтарының ықтимал түрлерін болжауға мүмкіндік береді.

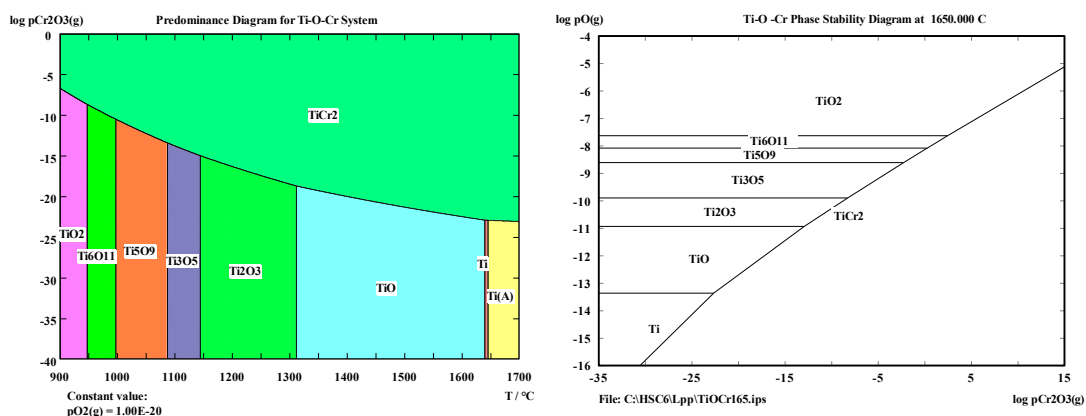
V–O–Fe жүйесі ванадий мен темірдің тотығу-тотықсыздану тепе-теңдігін көрсетеді. Tpp диаграммасы V_2O_5 , VO_2 , V_2O_3 , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , FeO және металл фазаларының өзара тепе-теңдік аймақтарын қамтиды. Бұл жүйе ванадийдің шлак фазасында немесе металл фазасында болуын болжауға мүмкіндік береді.

Lpp диаграммасында ванадий мен темірдің өзара әсері нәтижесінде пайда болатын фазалардың термодинамикалық тұрақтылығы көрініс табады. Бұл деректер ванадийдің қожбен немесе темірмен бірге шығу мүмкіндігін анықтауда маңызды.

Fe–V–C жүйесі темір, ванадий және көміртектің карбидтер түзуін қамтиды. Tpp диаграммасында Fe_3C , VC, V_4C_3 және FeV интерметалдық қосылыстарының түзілу аймақтары берілген. Бұл диаграммада көміртек мөлшерінің өзгеруіне байланысты фазалардың ауысуы көрінеді.

Lpp диаграммасы темір мен ванадий карбидтерінің термодинамикалық тұрақтылық аймақтарын бейнелейді. Бұл жүйе көміртек қатысуымен ванадийдің шығарылу механизмін бағалауға мүмкіндік береді.

- Cr–Ti–O (7-сурет): хромтитанаттар түзілуі, титанды тұрақсыздандыру.



7-сурет. Cr–Ti–O жүйесінің Tpp және Lpp диаграммалары

Ескерту – HSC Chemistry 6 бағдарламасында автор құрастырған

Cr–Ti–O жүйесінде хром мен титан оксидтерінің өзара әрекеттесу термодинамикасы қарастырылады. Tpp диаграммасында Cr_2O_3 , CrO, TiO_2 , Ti_2O_3 , TiO сияқты фазалардың тепе-теңдігі мен тотығу дәрежесі бойынша бөлінуі көрсетілген. Бұл диаграмма Cr мен Ti оксидтерінің тотықсыздану және тұрақтылық аймақтарын түсіндіреді.

Lpp диаграммасы Cr/Ti қатынасының өзгерісіне байланысты жүйедегі фазалардың термодинамикалық тұрақтылығын бейнелейді. Бұл жүйе хром қоспалары бар титан шикізатын өңдеу кезінде ықтимал фазалық құрамды болжауға мүмкіндік береді.

6. Диаграммалар бойынша қорытындылар:

1. Титанды хлорлау ниобийге қарағанда жеңіл жүзеге асады;
2. Mg, Al, Si, Cr және Fe сияқты қоспалар Ti мен Nb фазалық тұрақтылығына әсер етеді;

3. Ниобийді бірге алу үшін тұрақты қатты фазалардың түзілуін болдырмау қажет.

Ұсынылған шарттар:

- Температура $T \geq 820$ °C
- Хлор қысымы $pCl_2 \geq 0,3-0,5$ атм



- Тотықсыздандырушы орта (CO, C)
- $p_{O_2} \leq 10^{-5}$ атм

Бұл нәтижелер титан қожын өңдеу және ниобий мен қоспаларды бірге алу технологияларын жобалау кезінде шешуші мәнге ие.

ҚОРЫТЫНДЫ

HSC Chemistry 6 бағдарламалық кешенін қолдана отырып, титан құрамды шикізатты рудотермиялық балқыту және хлорлау үдерістеріне жүргізілген термодинамикалық талдау нәтижелері көрсеткендей, әрбір компоненттің фазалық тұрақтылығы мен ықтимал реакциялық өнімдері нақты температура мен атмосфера жағдайларында анықталуы мүмкін. Осы зерттеулер негізінде ниобий мен титанды тиімді бөлуге мүмкіндік беретін оңтайлы технологиялық параметрлер белгіленді.

Ұсынылған оңтайлы технологиялық параметрлер термодинамикалық есептеулердің және HSC Chemistry бағдарламасындағы ΔG реакцияларының мәндері және Trp/Lpp диаграммаларын талдау нәтижелеріне сүйене отырып анықталды. Сонымен қатар, әдебиет көздеріндегі мәліметтер де ескерілді. Бұл параметрлер ниобийдің мақсатты қосылыстарға өту тиімділігін арттыратын ең қолайлы жағдайлар ретінде айқындалды.

Атап айтқанда, модельдеу нәтижелері темірдің ильменит концентратын балқыту кезінде ≥ 1200 °C температурада металл фазасына оңай қалпына келетінін, ал титанның қожда термиялық тұрақты TiO_2 және Ti_3O_5 фазалары түрінде шоғырланатынын көрсетті. Бұл фазалар оттегі артық ортада тұрақты болады және тікелей хлорлануға бейім емес. Сонымен қатар, ниобий $FeNb_2O_6$ және $CaNb_2O_6$ тәрізді отқа төзімді қосылыстарда шоғырланады, бұл оны тотықсыздандыратын ортада хлорлау қажеттігін негіздейді.

Хлорлау сатысында жүргізілген термодинамикалық есептеулер бойынша, титанды ұшқыр $TiCl_4$ түрінде бөлу ≥ 700 °C температурада және жеткілікті Cl_2 парциалды қысымында мүмкін болады. Ал ниобийді ұшқыр $NbCl_5$ түрінде алу үшін ≥ 820 °C температура және оттегісіз, тотықсыздандыратын орта (мысалы, CO және Cl_2 қоспасы) қажет. Олай болмаған жағдайда, $NbOCl_3$ және NbO_2Cl секілді оттекті хлоридтер түзіліп, қалдықта қалады.

Trp және Lpp диаграммаларын талдау (Fe–Ti–O, Nb–C–O, Ti–O–Al және т.б. жүйелер бойынша) Al, Si, Mg, Mn, Cr және V сияқты қоспа элементтердің мақсатты фазалардың термодинамикалық тұрақтылығына кері әсер ететінін көрсетті. Бұл элементтердің тұрақты кешендер ($MgTiO_3$, Al_2TiO_5 , Fe_2SiO_4) түзуі титан мен ниобийдің хлорлануын тежейді.

Осы себепті ұсынылып отырған технологиялық параметрлер нақты термодинамикалық модельдеу нәтижелеріне негізделіп таңдалды және олардың әрқайсысы мақсатты өнімдерді ($TiCl_4$ және $NbCl_5$) тиімді түрде алу үшін қажет шарттарды сипаттайды:

- температура ≥ 820 °C;
- тотықсыздандыратын атмосфера ($Cl_2 + CO$);
- оттегімен жанасуды болдырмау (герметикалық);
- қож құрамын бақылау (бөгде тұрақты фазалардың түзілуіне жол бермеу).

Бұл параметрлер нақты есептермен негізделген және титан тетрахлоридін өндірудің өнеркәсіптік технологиясын жетілдіру мен сирек металдарды, соның ішінде ниобийді, кешенді түрде бөліп алуға бағытталған.

ҚАҚТЫҒЫС МҮДДЕЛЕРІ: Авторлар мүдделер қақтығысының жоқ екенін мәлімдейді.

ҚАРЖЫЛАНДЫРУ: Бұл зерттеу Қазақстан Республикасы Ғылым және жоғары білім министрлігі Ғылым комитетінің гранты негізінде қаржыландырылды (№ AP22686490 – «Титан бар шикізатты хлормен өңдеу кезінде ниобий алу»).



ЖАСАНДЫ ИНТЕЛЛЕКТ ТЕХНОЛОГИЯЛАРЫН ҚОЛДАНУ ТУРАЛЫ ХАБАРЛАМА: Осы жұмысты дайындау барысында авторлар ChatGPT 4o моделін ғылыми нәтижелерді жинақтау және қолжазба мәтінін өңдеу мақсатында пайдаланған.

ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ

- Akhmetova, K., Tusupbayev, N., Kenzhaliyev, B., Gladyshev, S., Akhmadiyeva, N., & Imangaliyeva, L. (2024). Thermodynamic Justification for the Effectiveness of the Oxidation–Soda Conversion of Ilmenite Concentrates. *Processes*, 12(10), 2276. <https://doi.org/10.3390/pr12102276>;
- Duongrong, H., Vuong, Q., & Truong, N. (2022). Thermodynamic analysis and experiments on Ti-bearing blast furnace slag treatment. *RSC Advances*, 12, 25614–25622. <https://doi.org/10.1039/D2RA06237B>;
- Duyvesteyn, W. P. C., Nelson, L. R., & Reuter, M. A. (2011). Ilmenite smelting: Thermodynamic considerations and optimization. *JOM*, 63(10), 44–48. <https://doi.org/10.1007/s11837-011-0156-4>;
- Khan, T., & Ali, S. (2021). A comparative study on the chloride efficiency of synthetic rutile and ilmenite in $TiCl_4$ production. *Scientific Reports*, 11, 415. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-83485-6>;
- Moosavi-Khoonsari, M., Ahmadi Siahboumi, S., Kwon, E., Jones, B., & Mostaghel, S. (2024). Thermodynamic Modeling of Ilmenite Smelting and Impurity Distribution. *Journal of Cleaner Production* (in press).
- Мальцев Г.И., Тимофеев К.Л. Расчет и оптимизация технологий с использованием HSC Chemistry: учебное пособие. — М.; Вологда: Инфра-Инженерия, 2023. — 212 с.: ил., табл. — ISBN 978-5-9729-1227-8. // Maltsev G.I., Timofeev K.L. Raschet i optimizatsiya tekhnologiy s ispol'zovaniem HSC Chemistry: uchebnoe posobie. — М.; Vologda: Infra-Inzheneriya, 2023. — 212 s.: il., tabl. — ISBN 978-5-9729-1227-8. [Calculation and Optimization of Technologies Using HSC Chemistry: Textbook] (In Russ.)
- Myrzakulov, M. K., Jumankulova, S. K., Barmenshinova, M. B., Martyushev, N. V., Skeebe, V. Y., Kondratiev, V. V., & Karlina, A. I. (2024). Thermodynamic and Technological Studies of the Electric Smelting of Satpavevsk Ilmenite Concentrates. *Metals*, 14(11), 1211. <https://doi.org/10.3390/met14111211>;
- Shainyan, B. A., et al. (2008). Novel technology for chlorination of niobium and tantalum oxides and ore concentrates. *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering*, 7(2), 164–170.
- Tian, Y., Liu, J., Liu, Y., & Xu, H. (2020). Thermodynamic evaluation of niobium chlorides formation during chlorination of titanium slags. *Journal of Alloys and Compounds*, 831, 154842. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154842>;
- Tran, D. H., Le, M. V., & Phan, D. T. (2021). Modeling of titania slag carbochlorination. *Vietnam Journal of Chemistry*, 59(6), 781–789. <https://doi.org/10.1002/vjch.202100004>;
- Yin, W., Li, B., Xu, C., & Wang, J. (2020). Thermodynamic modeling of titanium and niobium recovery from complex slags using HSC Chemistry. *Journal of Cleaner Production*, 260, 121058. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121058>;
- Zhang, W., Li, X., Zhu, J., & Yang, C. (2020). Phase transformations and kinetics during the chlorination of titanium slag. *Minerals Engineering*, 150, 106265. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2020.106265>;
- Zietsman, J. H., & Pistorius, P. C. (2004). Process mechanisms in ilmenite smelting. *Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy*, 105(4), 229–236.



Zhu, J., Huang, K., & Hou, J.-G. (2014). Thermodynamics for chemical vapor synthesis of Nb nanopowder in NbCl₅-H₂-Ar system. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 24(12), 3667–3674. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(14\)63560-3](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(14)63560-3).

ChatGPT. (2025, July 21). Scientific text generation, bibliographic formatting, image processing [Large language model]. OpenAI ChatGPT. <https://chat.openai.com>.

Авторлар туралы мәліметтер
Информация об авторах
Information about authors



Сарсембеков Турар Кусманович – MBA, аға оқытушы, МЖПҚБ кафедрасы, Satbayev University, Алматы қ., Қазақстан

Сарсембеков Турар Кусманович – MBA, старший преподаватель, кафедра МиОПИ, Satbayev University, г. Алматы, Казахстан

Sarsembekov Turar Kusmanovich – MBA, Senior Lecturer, Department of Mineral Processing and Extractive Metallurgy, Satbayev University, Almaty, Kazakhstan

e-mail: t.sarsembekov@satbayev.university,

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9454-6335>



Чепуштанова Татьяна Александровна – PhD, т.ғ.к., қауымдастырылған профессор, МЖПҚБ кафедрасы, Satbayev University, Алматы қ., Қазақстан

Чепуштанова Татьяна Александровна – PhD, к.т.н., ассоц. профессор, кафедра МиОПИ, Satbayev University, г. Алматы, Казахстан

Chepushtanova Tatyana Alexandrovna – PhD, Associate Professor, Department of Mineral Processing and Extractive Metallurgy, Satbayev University, Almaty, Kazakhstan

e-mail: t.chepushtanova@satbayev.university,

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6526-0044>



Меркибаев Ерик Серикович – PhD, аға оқытушы, МЖПҚБ кафедрасы, Satbayev University, Алматы қ., Қазақстан

Меркибаев Ерик Серикович – PhD, старший преподаватель, кафедра МиОПИ, Satbayev University, г. Алматы, Казахстан

Merkibayev Erik Serikovich – PhD, Senior Lecturer, Department of Mineral Processing and Extractive Metallurgy, Satbayev University, Almaty, Kazakhstan

e-mail: e.merkibayev@satbayev.university,

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3869-6835>



Янко Тарас – PhD, бас ғылыми директор, UNDERSLAB LTD OOD, Бургас қ., Болгария

Янко Тарас – PhD, главный научный директор, UNDERSLAB LTD OOD, г. Бургас, Болгария

Yanko Taras – PhD, Chief Scientific Officer, UNDERSLAB LTD OOD, Burgas, Bulgaria

e-mail: titanlab3@ukr.net,

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2217-4290>