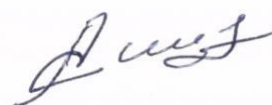


На правах рукописи



Анисонян Карен Григорьевич

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МАГНЕТИЗИРУЮЩЕГО ОБЖИГА
ЛЕЙКОКСЕНОВЫХ РУД И КОНЦЕНТРАТОВ ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ ЛЕЙКОКСЕНА И
КВАРЦА МАГНИТНОЙ СЕПАРАЦИЕЙ**

Специальность 05.16.02 – Metallургия черных, цветных и редких металлов

Специальность 05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких
неметаллических материалов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва – 2015

Работа выполнена в лаборатории «Проблем металлургии комплексных руд» Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН)

Научные руководители:

Леонтьев Леопольд Игоревич

доктор технических наук, академик РАН

Садыхов Гусейнгулу Бахлул оглы

доктор технических наук,
заведующий лабораторией

Официальные оппоненты:

Цымбулов Леонид Борисович

доктор технических наук, профессор,
ООО «Институт Гипроникель»,
заведующий лабораторией пирометаллургии

Левченко Елена Николаевна

доктор геолого-минералогических наук,
Федеральное государственное унитарное предприятие
Институт минералогии, геохимии и кристаллохимии
редких элементов (ФГУП «ИМГРЭ»),
заместитель директора по технологическим
исследованиям

Ведущая организация:

ОАО «Государственный научно-исследовательский и
проектный институт редкометаллической
промышленности «Гиредмет»

Защита диссертации состоится «**28**» мая **2015** года в 11:00 часов на заседании диссертационного совета Д 002.060.03 в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Института металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук по адресу: 119991, г. Москва, Ленинский проспект, д.49.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии науки и на сайте института www.imet.ac.ru. Автореферат диссертации размещен на сайте ИМЕТ РАН www.imet.ac.ru и на сайте ВАК <http://vak.ed.gov.ru>.

Автореферат разослан «__» _____ 20__ г.

Ученый секретарь

диссертационного совета Д 002.060.03

кандидат технических наук



Т.Н. Ветчинкина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Россия располагает крупными месторождениями титанового сырья. По объему разведанных запасов она занимает второе место в мире после Китая [1]. Однако месторождения титана в России отличаются от мировых эксплуатируемых месторождений особенностями минерального состава руды, не удовлетворяющими требованиям к титановому сырью.

Проблема сырья для производства титана и его пигментного диоксида является крайне актуальной для России. После распада СССР Россия полностью потеряла не только промышленные месторождения ильменита, но и производство пигментного диоксида титана, которое осталось на Украине. Лакокрасочная промышленность и крупнейшее в мире предприятие по выпуску титановой губки и металлического титана и его сплавов работают на импортном сырье, в частности, с Украины [2].

Наиболее перспективным для освоения является Ярегское месторождение нефтеносных лейкоксеновых песчаников (республика Коми), в котором сосредоточено около половины запасов титана России [2]. Месторождение представляет собой древнюю погребенную метаморфизированную россыпь, пропитанную нефтью. Руды – труднообогатимые, содержат 6-9% тяжелой нефти, 10-12% TiO_2 , и до 80% SiO_2 . В 60-е годы прошлого века в СССР был разработан и предложен флотационный метод обогащения, с помощью которого получается черновой лейкоксеновый концентрат, содержащий 45-50% TiO_2 и 40-45% SiO_2 [3, 4]. Около половины содержащегося в концентрате кварца приходится на свободные зерна, а также на крупные включения и сростки с рутилом. Другая половина кварца присутствует в зернах лейкоксена в виде структуры тонкого прорастания с рутилом. Высокое содержание кремнезема в концентрате не позволяет использовать его в качестве сырья для производства титана и его пигментного диоксида. Разработки по повышению содержания TiO_2 во флотационном концентрате не были реализованы из-за высокой себестоимости получаемых продуктов.

Исходя из вышесказанного, для решения проблемы использования лейкоксеновых песчаников в качестве титанового сырья требуется принципиально новый подход, позволяющий при обогащении получать богатый титановый концентрат с минимальными материальными и энергетическими затратами.

Проведенные предварительные исследования в ИМЕТ РАН по обогатимости лейкоксенового концентрата показали, что при восстановлении концентрата в определенных условиях зерна лейкоксена приобретают магнитные свойства, в результате чего становится возможным разделение лейкоксена и кварца методами электромагнитной сепарации.

Целью диссертационной работы является разработка физико-химических основ процесса магнетизирующего обжига лейкоксеновых руд и концентратов, позволяющего разделить лейкоксен и кварц методами магнитной сепарации.

Исходя из поставленной цели, в задачу исследований входило:

- исследование процесса восстановления лейкоксенового концентрата, направленного на придание магнитных свойств лейкоксену;
- изучение фазовых превращений, протекающих в условиях восстановительного обжига лейкоксенового концентрата газообразным и твердым восстановителями в широкой температурной области (600-1500°C);
- определение оптимальных параметров восстановительного магнетизирующего обжига лейкоксенового концентрата, позволяющих наиболее полно удалить свободный кварц из продуктов обжига с применением метода магнитной сепарации;
- разработка принципиальной технологической схемы обогащения лейкоксеновых руд с получением богатого титанового концентрата.

Научная новизна

- На основе физико-химических исследований восстановления лейкоксенового концентрата разработан научно обоснованный новый процесс разделения лейкоксена и кварца с применением магнетизирующего обжига и последующей магнитной сепарации.
- Выявлено, что железо в лейкоксене практически полностью связано с TiO_2 , что определило возможность получения титансодержащего продукта с магнитными свойствами в условиях магнетизирующего обжига.
- Установлена роль железа в придании магнитных свойств продуктам магнетизирующего обжига. Установлен механизм возникновения магнитных свойств титансодержащих фаз в процессе восстановления. Показано, что магнитные свойства обусловлены выделением ультрадисперсных частиц металлического железа в результате распада железосодержащих твердых растворов на основе фаз Магнели (Ti_nO_{2n-1} , где $n \geq 4$) при охлаждении продуктов обжига.
- Выявлены общие закономерности процессов, протекающих при магнетизирующем обжиге лейкоксенового концентрата твердым и газообразным восстановителями (углеродом и водородом) в широком температурном интервале (600-1500°C), а также влияние расхода твердого восстановителя и состава газовой фазы на формирование заданного фазового состава продуктов восстановления.
- Установлено, что при использовании твердого восстановителя образование фаз Магнели происходит при температуре 1150°C и выше, а применение газообразного восстановителя позволяет снизить температуру образования фаз Магнели до 900°C.

Практическая ценность работы

Разработана и прошла укрупненные испытания принципиально новая технологическая схема обогащения лейкоксеновых концентратов, основанная на их магнетизирующем обжиге и последующей магнитной сепарации продуктов обжига. Данная схема применима и для обогащения первичного рудного сырья после удаления из него нефти. Реализация разработанной технологии для труднообогатимых руд Ярегского месторождения позволит получить титановый концентрат (63-65 % TiO_2) с минимальными потерями титана и других ценных составляющих, в частности редких и редкоземельных элементов и существенно повысить сквозное извлечение титана.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Основные закономерности восстановления лейкоксенового концентрата в интервале температур 600-1500°C водородом и твердым углеродом.
2. Особенности фазовых превращений, протекающих при восстановительном обжиге лейкоксенового концентрата газообразным восстановителем и углеродом.
3. Механизм возникновения магнитных свойств титансодержащих фаз в процессе восстановительного обжига.
4. Особенности формирования твердых растворов на основе фаз Магнели, обладающих магнитными свойствами, при магнетизирующем обжиге лейкоксенового концентрата.
5. Результаты исследований по разделению лейкоксена и кварца при магнитной сепарации продуктов магнетизирующего обжига лейкоксенового концентрата, а также распределение TiO_2 по фракциям в зависимости от напряженности магнитного поля.
6. Новая принципиальная технологическая схема обогащения лейкоксеновых руд и концентратов с получением титанового концентрата, содержащего до 63-65% TiO_2 .

Апробация работы

Материалы диссертационной работы были доложены на следующих научных конференциях: «Всероссийская конференция аспирантов и молодых научных сотрудников» (Москва, 2006-2014); «XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии» (Москва, 2007); «Химия твердого тела и функциональные материалы» (Екатеринбург, 2008, 2012); «Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных Ломоносов – 2009» (Москва, 2009); «Проблемы и перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершённых фундаментальных исследований и НИОКР» (Екатеринбург 2011, 2013); «XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии» (Волгоград, 2011); «Новые подходы в химической технологии минерального сырья. Применение экстракции и сорбции» (Санкт-Петербург, 2013); «III Международная конференция по химии и химической технологии» (Ереван, 2013).

Диссертация выполнялась в рамках тематического плана Института, а также по программам РАН и по договору:

1. Программа Президиума РАН № 24 «Технологическое обеспечение переработки нефтеносных лейкоксеновых песчаников и ильменит-титаномагнетитовых руд Куранахского месторождения новыми высокоэффективными процессами» (2010-2011 гг.);
2. Программа Президиума РАН № 27 «Разработка научных основ и новой высокоэффективной технологии переработки комплексного кремнисто-титанового сырья с получением синтетических рутила и волластонита и попутным извлечением редких и редкоземельных элементов для вовлечения в эксплуатацию крупнейшего Ярегского месторождения» (2012-2014 гг.);
3. Программа ОХНМ-05 «Научные основы рационального использования природных и техногенных ресурсов». Проект: «Получение высокотитановых концентратов из лейкоксеновых песчаников» (2008-2011 гг.);

4. Программа ОХНМ-5 «Создание новых видов продукции из минерального и органического сырья». Проект: «Получение синтетического волластонита при переработке кремнисто-титановых концентратов лейкоксеновых песчаников» (2012 г.);

5. Договор № НТИО-ИМЕТ/03-11 от 5 октября 2011 года. «Разработка технологического процесса комбинированного обогащения кремнисто-титанового сырья, обеспечивающего производство синтетического рутила и волластонита». Работа проводилась в рамках Государственного контракта № 14.527.12.0006 от 3 октября 2011 года на выполнение работ по теме «Разработка высокоэффективной экологически безопасной технологии переработки кремнисто-титанового сырья, обеспечивающей производство рутильных и кремниевых продуктов» в рамках Федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2013 годы».

Публикации

Материалы диссертации отражены в 23 публикациях, в том числе: 5 статей в рецензируемых журналах, 4 статьи в сборниках, 14 тезисов докладов.

Объем и структура диссертации

Диссертация изложена на 143 страницах машинописного текста, состоит из введения, четырех глав, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка литературы и приложения, содержит 47 рисунков и 12 таблиц. Список литературы включает 149 наименований.

Автор выражает благодарность за постановку цели и задач исследований, а также помощь в обсуждении результатов своим научным руководителям академику Леонтьеву Л.И. и д.т.н. Садыхову Г.Б.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность проблемы использования лейкоксеновых руд Ярегского месторождения, сформулированы цель и задачи исследований, отражена научная новизна и практическая значимость работы.

В первой главе представлен обзор титанового сырья России, его особенности и перспективы использования. Россия обладает огромными запасами титанового сырья. Наиболее привлекательными для промышленного освоения являются нефтеносные песчаники Ярегского месторождения, так как они содержат около половины балансовых запасов титана страны.

Рассмотрены особенности титановой руды Ярегского месторождения, выражающиеся в том, что основным титаноносным минералом является лейкоксен, представляющий собой минеральную структуру тонкого прорастания рутила или анатаза и кварца. Кроме того песчаники пропитаны тяжелой высоковязкой нефтью, которая в свою очередь является ценным и дефицитным продуктом.

Проведен анализ литературных данных, посвященных обогащению лейкоксеновой руды, указаны преимущества и недостатки предлагаемых методов. Детально рассмотрен метод флотационного обогащения, который был опробован в опытно-промышленных условиях. Однако высокое содержание кварца (до 45%) в получаемом при обогащении флотационном концентрате не позволило использовать его в качестве сырья в производстве металлического титана и его пигментного диоксида. Попытки снижения содержания SiO_2 в концентрате приводят к существенному уменьшению извлечения TiO_2 в конечный продукт.

На основании выполненного анализа были обоснованы цель и задачи исследований.

Во второй главе приводится описание исходных материалов и методик исследований. В работе были использованы: проба нефтеносной руды, содержащая около 11% TiO_2 и 6-8% нефти; 2 пробы лейкоксенового концентрата (45-50% TiO_2 , 40-45% SiO_2 , 2,5-3,5% Fe_2O_3), отличающиеся по гранулометрическому составу. Использованные лейкоксеновые концентраты были получены в результате флотационного обогащения нефтеносных песчаников с последующим окислительным обжигом при 800-1000°C.

В работе были использованы следующие методы анализа: оптическая микроскопия (CarlZeiss AxioScope A1); рентгенофазовый анализ (ДРОН-3М, излучение $\text{CuK}\alpha$); спектральный и химический анализы.

Восстановление лейкоксенового концентрата проводили твердым (сажа) и газообразным (смесь $\text{H}_2 + \text{CO}_2$) восстановителями. Восстановительный обжиг углеродом проводился в лабораторной вертикальной трубчатой электропечи. Смесь концентрата с сажой помещали в алундовый тигель, который накрывали графитовой крышкой. Температурно-временной режим обжига был следующий: разогрев печи до температуры изотермической выдержки; изотермическая выдержка при температурах от 1000 до 1500°C с интервалом в 50°C в течение 0-60 мин; охлаждение в печи до 700-800°C, вне печи - до комнатной температуры. Восстановительный обжиг газообразным восстановителем проводился в лабораторной горизонтальной трубчатой электропечи марки «Термокерамика». Навеску концентрата в алундовой лодочке помещали в рабочую трубку печи, нагревали до необходимой температуры, перед подачей восстановительной смеси систему продували аргоном. Доля водорода в смеси задавалась в интервале 10-100 об.% H_2 . Температура процесса изменялась от 600 до 1350°C через каждые 50°C, а продолжительность составляла 15-60 мин. На выходе из кварцевой трубы производилось дожигание отходящего газа свечкой. Охлаждение образцов осуществлялось в двух вариантах – быстро (перемещением лодочки из горячей зоны печи в холодную) и медленно (охлаждение до 700-800°C в печи в атмосфере аргона со скоростью не более 8°C/мин, затем в холодной зоне).

После охлаждения восстановленных образцов определялось изменение их массы. Восстановленные образцы подвергались сухой электромагнитной сепарации, по результатам которой судили о магнитной восприимчивости титансодержащей фазы. Электромагнитная сепарация проводилась на лабораторном электромагнитном сепараторе марки ЭВС-10-5 при напряженности магнитного поля 1-16 кЭ. Для разделения материала крупностью менее 0,05 мм проводилась мокрая электромагнитная сепарация на лабораторном высокоградиентном

сепараторе марки СНЕМ-0,08/0,18х1-МФ при напряженности магнитного поля 1-18 кЭ. По результатам электромагнитной сепарации определили выход фракций с различной магнитной восприимчивостью.

Термодинамический анализ предполагаемых реакций в рассматриваемой системе, был выполнен на основании расчета свободной энергии Гиббса в зависимости от температуры с помощью программного комплекса FACT (Facility for the Analysis of Chemical Thermodynamics).

В третьей главе для определения условий формирования минеральных фаз с высокой магнитной восприимчивостью был исследован магнетизирующий обжиг лейкоксенового концентрата как газообразным восстановителем, так и твердым (углеродом) в широком интервале температур (600-1500°C).

По данным РФА в исходных зернах лейкоксена кроме TiO_2 и SiO_2 присутствует небольшое количество (2,5-3,5%) оксидов железа, связанных в основном с TiO_2 в виде псевдорутила ($Fe_2O_3 \cdot 3TiO_2$). При окислительном обжиге флотационного концентрата, проводимого при 800-1000°C для удаления остаточной нефти, псевдорутил превращается в псевдобрукит ($Fe_2O_3 \cdot TiO_2$). С ним связано до 98% железа, от всего находящегося в лейкоксеновом концентрате Fe. В процессе восстановительного обжига происходит восстановление именно этой железосодержащей титановой фазы, которая в результате приобретает магнитные свойства.

Для определения вероятности протекания тех и или иных процессов, влияющих на формирование фазового состава в условиях восстановительного обжига лейкоксенового концентрата как твердым, так и газообразными восстановителями был выполнен термодинамический расчет свободной энергии Гиббса предполагаемых в рассматриваемых условиях химических реакций.

Согласно результатам термодинамического анализа при относительно низких температурах (927-1127°C) наиболее вероятно образование фаз Магнели – Ti_nO_{2n-1} , где $n \geq 4$, причем с повышением температуры значение n уменьшается. В этих условиях образование оксидов Ti_3O_5 и Ti_2O_3 термодинамически маловероятно. Вероятность этих реакций возрастает при температурах выше 1123°C, что хорошо согласуется с экспериментальными данными известных работ. Восстановление железа из титансодержащих фаз происходит значительно труднее, чем восстановление его из свободных оксидов. При низких температурах (900-1000°C) возможно полное восстановление титанатов ($FeTiO_3$, Fe_2TiO_5) до металлического железа и с образованием рутила. Повышение температуры, с одной стороны, способствует ускорению процесса, однако, как отмечено выше, восстановление железа не идет до конца из-за образования термодинамически устойчивых твердых растворов в системе $FeO-Ti_2O_3-TiO_2$. При температуре ниже 1150°C вероятно образование фаз Магнели из смешанных оксидов титана и железа, а при температуре выше 1150°C – фазы со структурой дититаната железа. С другой стороны, в условиях восстановления, особенно при высоких температурах ($\geq 1150^\circ C$) протекание тех или других реакций с образованием твердых растворов, отличающихся структурой кристаллической решетки существенно

зависит от состава газовой фазы, точнее от ее восстановительной способности. В случае восстановительного обжига лейкоксенового концентрата совокупность отмеченных факторов может сильно влиять на магнитные свойства титансодержащих продуктов восстановления.

В случае промышленной реализации разрабатываемого технологического процесса предполагается осуществлять магнетирующий обжиг лейкоксенового концентрата во вращающейся трубчатой печи с применением твердого восстановителя. Как известно, в промышленных условиях при восстановительном обжиге железорудного сырья с использованием угля в процессе одновременно участвуют как углерод, так и продукты его газификации (CO и H_2) топочными газами при температуре выше 800°C (косвенное восстановление). В связи с этим, в работе был детально изучен процесс восстановления лейкоксенового концентрата газообразным восстановителем (водородом и его смесью с углекислым газом) в широком интервале температур ($600\text{-}1300^\circ\text{C}$) для получения титансодержащих продуктов с магнитными свойствами.

Для определения влияния температуры обжига на магнитные свойства восстановленного концентрата, его после охлаждения подвергали электромагнитной сепарации. На рис.1 представлена зависимость выхода магнитной фракции от напряженности магнитного поля при сепарации продуктов восстановления лейкоксенового концентрата водородом. С повышением температуры обжига с 600 до 850°C выход магнитной фракции увеличивается, что связано с усилением магнитных свойств восстановленных зерен лейкоксена. При 850°C и 3 кЭ выход магнитной фракции составляет около 80% , дальнейшее повышение температуры восстановления до 1000°C не приводит к заметному изменению результатов.

Так как изменение магнитных свойств титансодержащих продуктов зависит от содержания в них металлического железа, то были изучены фазовые превращения с участием железа при восстановлении лейкоксенового концентрата водородом. На рис.2. приведена температурная зависимость потери массы при восстановлении концентрата. На рисунке на кривой можно выделить два участка. Первый участок в области $600\text{-}800^\circ\text{C}$ соответствует восстановлению оксидов железа до металлического состояния и заканчивается при потере $0,7\%$ массы образца. Второй участок в области $800\text{-}1000^\circ\text{C}$ соответствует одновременному восстановлению оксидов железа и TiO_2 .

Известно, что восстановление рутила водородом протекает по следующей схеме: $\text{TiO}_2 \rightarrow \text{TiO}_{2-x} \rightarrow \text{Ti}_{n-1}\text{O}_{2n-1} \dots \text{Ti}_4\text{O}_7 \rightarrow \text{Ti}_3\text{O}_5$. На начальной стадии образуется «восстановленный рутил» (TiO_{2-x} , где $x=0\text{-}0,02$). При температуре до 1100°C наиболее вероятным становится образование фаз Магнели ($\text{Ti}_{n-1}\text{O}_{2n-1}$, где $n \geq 4$), при 1150°C и выше – образование Ti_3O_5 . В зависимости от температуры содержащиеся в концентрате оксиды железа могут восстанавливаться либо до металлического состояния (при $800\text{-}1000^\circ\text{C}$), либо до FeO (при температуре выше 1000°C) из-за образования твердых растворов на основе фаз Магнели $\text{FeTi}_n\text{O}_{2n-1}\text{-Ti}_n\text{O}_{2n-1}$, неустойчивых при низких температурах. Эти твердые растворы при охлаждении распадаются с выделением металлического железа.

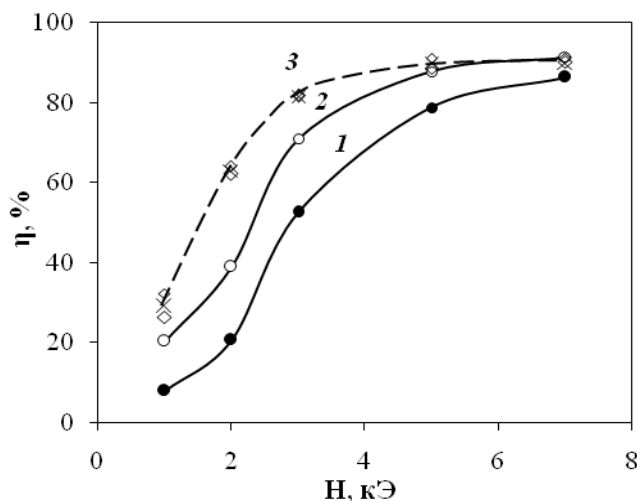


Рис.1. Зависимость выхода магнитной фракции (η) от напряженности магнитного поля (H) при сепарации продуктов восстановления лейкоксенового концентрата водородом при температуре: 1 – 600°C, 2 – 700°C; 3 – 850°C; τ – 30 мин.

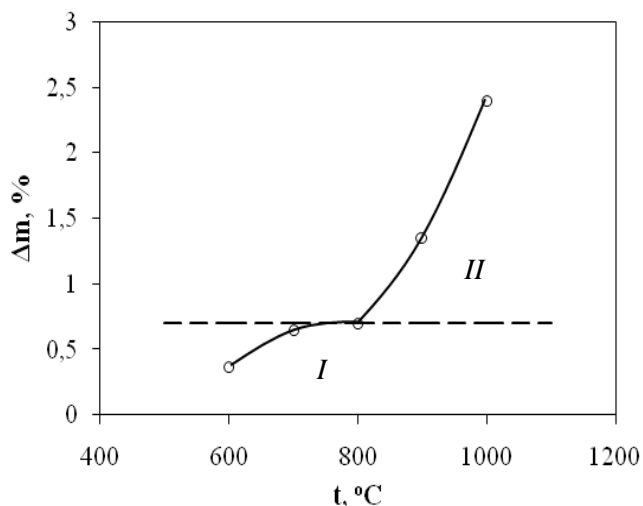


Рис.2. Зависимость потери массы (Δm) лейкоксенового концентрата от температуры восстановления водородом; τ – 30 мин.

В зависимости от содержания водорода в газовой смеси при различных температурах восстановления могут образовываться титансодержащие фазы, приводящие к снижению магнитных свойств продуктов восстановления. Согласно экспериментальным данным, в области температур 600-1000°C уменьшение содержания водорода в газовой смеси менее 100% приводит к значительному снижению магнитных свойств продуктов обжига, что связано с образованием метатитаната железа (FeTiO_3). При температуре 1150°C и выше при недостатке восстановителя наряду с образованием железосодержащих фаз Магнели, происходит выделение дититаната железа (FeTi_2O_5), а при избытке восстановителя – аносовита (твердого раствора FeTi_2O_5 в Ti_3O_5). Однако в случае образования аносовита при медленном охлаждении образца магнитные свойства существенно усиливаются. Это обусловлено распадом аносовита с выделением металлического железа, что подтверждается результатами РФА продуктов восстановления (рис.3).

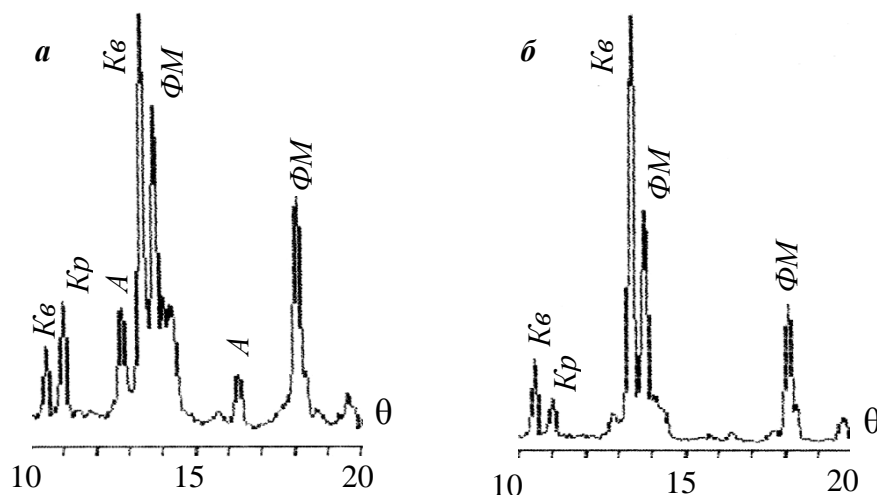


Рис.3. Дифрактограммы продуктов восстановления в газовой смеси 80 об.% H_2 при температуре 1300°C в зависимости от условий охлаждения: (а) – быстрое, (б) – медленное.

Для изучения влияния условий охлаждения на выход магнитной фракции лейкоксеновый концентрат восстанавливали при 1300°C газовой смесью с содержанием H_2 от 90 до 70%, а охлаждение проводили по двум вариантам: 1 – быстрое (образец сразу переводили в холодную зону), 2 – медленное (охлаждение продукта от 1300 до 800°C в течение 60 мин, затем переводили в холодную зону). Показано (рис.4), что во всех случаях при медленном охлаждении продуктов обжига существенно усиливаются их магнитные свойства. Наилучшие результаты достигаются при содержании водорода в газовой смеси 80-90%. При напряженности магнитного поля 3 кЭ обеспечивается максимальный выход магнитной фракции. Уменьшение и увеличение содержания водорода в газовой смеси от указанного интервала приводит к уменьшению выхода магнитной фракции. В первом случае это вызвано образованием слабомагнитного дититаната железа ($FeTi_2O_5$), а во втором – образованием аносовита, который является более устойчивым к распаду в сравнении с железосодержащими твердыми растворами на основе фаз Магнели.

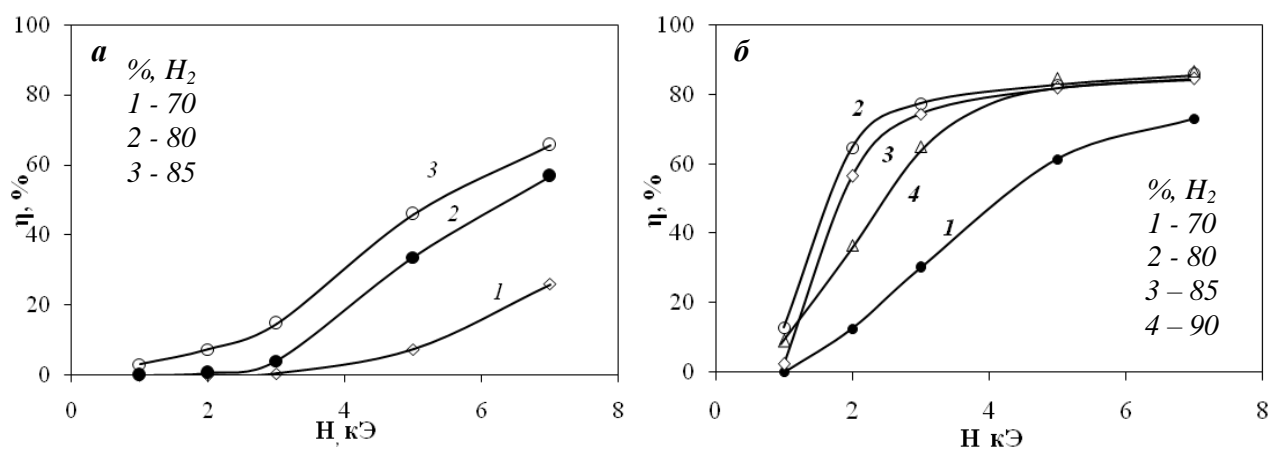


Рис.4. Зависимость выхода магнитной фракции (η) от напряженности магнитного поля (H) при сепарации продуктов восстановления лейкоксенового концентрата при 1300°C при разном содержании H_2 в газовой смеси: (а) - быстрое, (б) – медленное.

В результате исследований определены оптимальные условия магнетизирующего обжига лейкоксенового концентрата газообразными восстановителями. Установлено, что в области низких температур (800-1000°C) для получения продукта с высокими магнитными свойствами содержание водорода в газовой смеси должно находиться в пределах 100%. При этом восстановление TiO_2 ограничивается, а Fe^{2+} из титанатов восстанавливается до металлического состояния, в результате чего продукты восстановления приобретают магнитные свойства. При более высоких температурах образуются железосодержащие твердые растворы на основе фаз Магнели и аносовит. Эти твердые растворы при медленном охлаждении распадаются с выделением металлического железа. В области температур 1200-1300°C указанный выше фазовый состав можно получить при содержании водорода в газовой смеси 80-90%. При этом, чем выше температуры восстановления, тем меньше требуется водорода в газовой смеси.

После определения основных закономерностей процессов, протекающих в условиях восстановления лейкоксенового концентрата газовым восстановителем, был детально

исследован процесс магнетирующего обжига концентрата непосредственно твердым восстановителем. Изучено влияние расхода восстановителя и температуры на фазовые превращения и определены оптимальные параметры магнетирующего обжига лейкоксенового концентрата с получением титансодержащих продуктов с магнитными свойствами. В качестве твердого восстановителя в исследованиях была использована угольная сажа.

В продуктах, полученных при восстановлении концентрата в течение 60 мин и минимальном расходе восстановителя (0,15% сажи), появление магнитных свойств наблюдается при 1150°C (рис.5 а). Повышение температуры до 1275°C приводит к усилению магнитных свойств восстановленных зерен лейкоксена, что увеличивает выход магнитной фракции. Дальнейшее повышение температуры не существенно влияет на усиление магнитных свойств. Выход магнитной фракции материала, восстановленного при температурах 1275-1475°C при сепарации с напряженностью магнитного поля 3 кЭ и выше, составляет 80-85%. С увеличением выхода магнитной фракции также возрастает степень извлечения TiO_2 (рис.5 б). Так, при 85%-ном выходе степень извлечения титана достигает 98%.

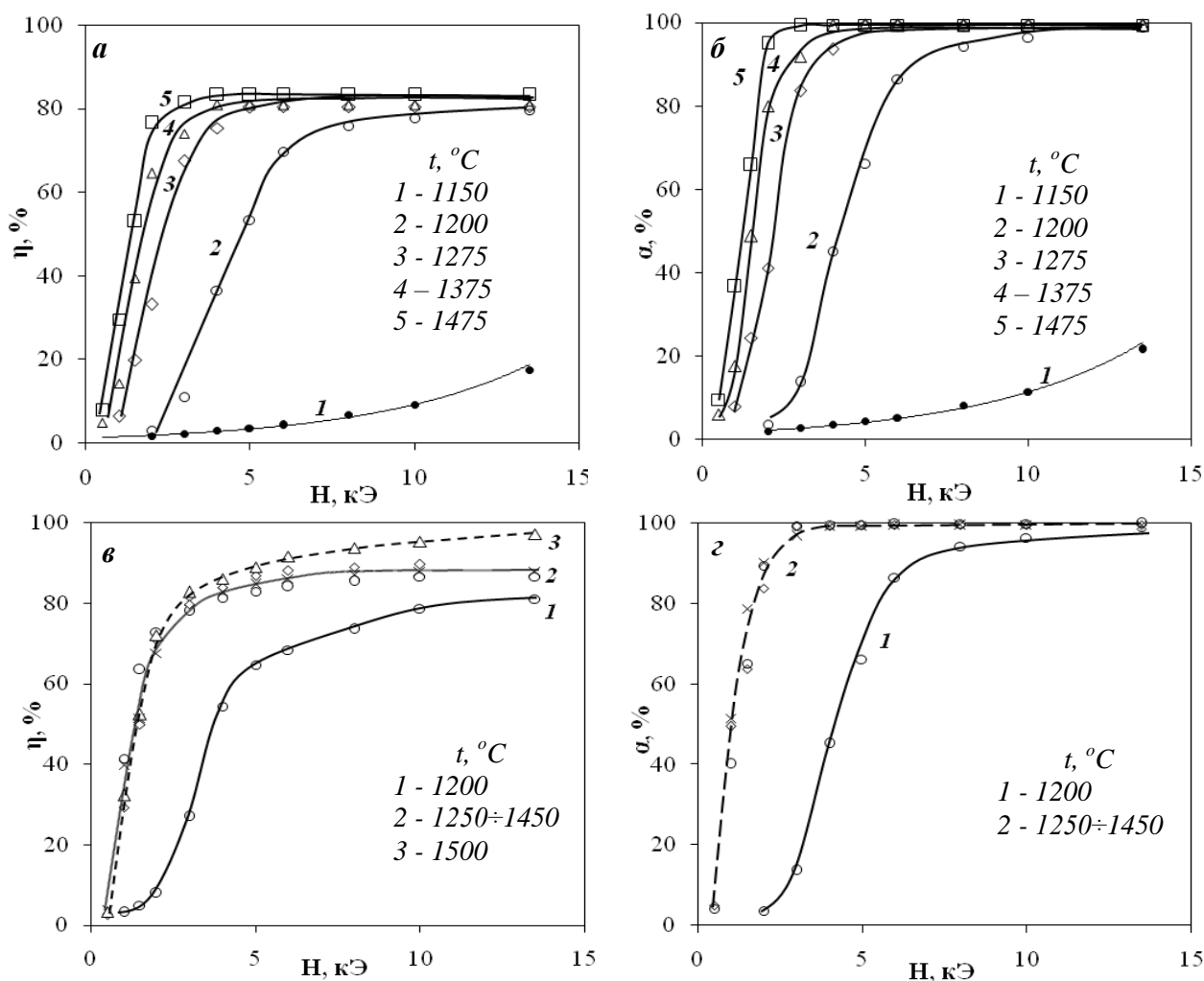


Рис.5. Зависимость выхода магнитной фракции (η) и степени извлечения TiO_2 (α) от напряженности магнитного поля (H) при сепарации продуктов восстановительного обжига лейкоксенового концентрата в области температур 1150-1500°C и с разным количеством сажи и продолжительности: (а, б) – 0,15% сажи, τ – 60 мин; (в, г) – 0,60% сажи, τ – 15 мин.

При введении 0,6% сажи продолжительность восстановительного обжига была уменьшена до 15 мин (рис.5 в, г). Магнитные свойства при обжиге в этом случае появляются при 1200°C и существенно усиливаются с ростом температуры до 1250°C. Дальнейшее повышение температуры (1250-1450°C) практически не влияет на магнитные свойства, что подтверждается результатами магнитной сепарации. При температуре 1475-1500°C происходит спекание материала, что отражается на некотором увеличении выхода магнитной фракции при сепарации продукта обжига (рис.5 б) и обусловлено увеличением в ней содержания кварца. Отсутствие выдержки в этой температурной области практически исключает спекание материала.

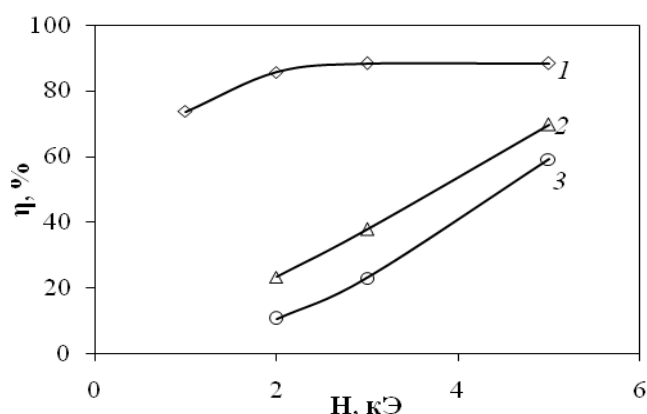


Рис.6. Зависимость выхода магнитной фракции (η) от напряженности магнитного поля (H) при сепарации продуктов восстановительного обжига лейкоксенового концентрата при температуре 1475°C и различном расходе сажи: 1 – 0,6%; 2 – 1,3%; 3 – 2,0%.

Увеличение расхода углерода при восстановительном обжиге до 1,3% и выше приводит к ухудшению магнитных свойств продуктов обжига (рис.6). При расходе углерода 1,3 и 2,0% выход магнитной фракции при 2 кЭ снижается до 23 и 12%, соответственно.

Для выявления механизма процессов, протекающих при восстановительном обжиге лейкоксенового концентрата, был изучен фазовый состав продуктов обжига, полученных в широком интервале температур (1200-1450°C) с применением РФА и оптической микроскопии. При температуре 1200°C продуктом восстановления лейкоксена является «восстановленный рутил». С повышением температуры обжига до 1300°C получает развитие восстановление TiO_2 до фаз Магнели переменного состава. При температурах 1300°C и выше образуется аносовит.

Известно, что восстановление железа при высоких температурах из оксидов титана сложного состава не идет до конца, часть его в виде двухвалентных катионов входит в титансодержащие фазы с образованием твердых растворов. В нашем случае при восстановительном обжиге лейкоксена в формирующихся фазах Магнели растворяются катионы Fe^{2+} с образованием твердых растворов состава $FeTi_{n-1}O_{2n-1}-Ti_nO_{2n-1}$, где $n=5\div 7$. Эти твердые растворы не устойчивы при температурах ниже 1000°C и поэтому при охлаждении распадаются с выделением металлического железа по реакции $Fe^{2+} + 2Ti^{3+} = Fe^0 + 2Ti^{4+}$, причем чем меньше скорость охлаждения тем больше степень выделения металлического железа из фаз Магнели.

При больших расходах твердого восстановителя (1,3 - 2,0%) при 1400°C на периферии зерен лейкоксена имеет место образование аносовита – $a\text{FeTi}_2\text{O}_5 \cdot b\text{Ti}_3\text{O}_5$, который неустойчив при низких температурах. Однако содержащиеся в лейкоксене в небольшом количестве катионы Al^{3+} , Mg^{2+} и Fe^{2+} , растворяясь в аносовите, стабилизируют его кристаллическую решетку, в результате чего ограничивается его распад при низких температурах с выделением металлического железа по вышеуказанной реакции, что отрицательно сказывается на магнитных свойствах продуктов восстановления. Поэтому при содержании сажи от 1,3 до 2,0% выход магнитных фракций при электромагнитной сепарации существенно уменьшается, особенно при низкой напряженности (2-3 кЭ) магнитного поля (рис.6).

Таким образом, для получения продукта с высокими магнитными свойствами восстановительный обжиг лейкоксенового концентрата необходимо проводить в условиях, в которых формируются неустойчивые при низких температурах железистые фазы Магнели $\text{FeTi}_{n-1}\text{O}_{2n-1} - \text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$, претерпевающие при охлаждении распад с выделением металлического железа.

Для определения влияния количества железа на магнитные свойства титансодержащих фаз при 1300°C был проведен синтез в системе $\text{FeO}-\text{Ti}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ в восстановительных условиях в присутствии сажи, количество которой рассчитанно на получение фаз Магнели составов $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ (где $n = 4; 5; 7; 10; 15; 20$). Содержание Fe_2O_3 в исходной смеси изменялось в пределах от 0,5 до 5,0%. Таблетки после спекания охлаждали в печи в атмосфере аргона. На полученных образцах измеряли относительную магнитную восприимчивость с применением магнитометрического метода. Результаты представлены на рис.7.

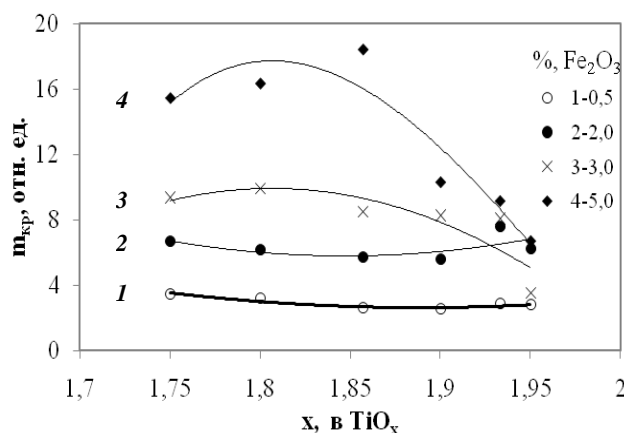


Рис.7. Зависимость относительной магнитной восприимчивости ($m_{кр}$) образцов с различным содержанием железа от степени восстановления TiO_2 .

На рис.7 видно, что увеличение содержания Fe_2O_3 в исходной смеси приводит к существенному усилению магнитных свойств продуктов обжига, особенно при восстановлении TiO_2 до $\text{TiO}_{1,85} - \text{TiO}_{1,80}$, т.е. до формирования фаз Магнели составов $\text{Ti}_7\text{O}_{13} - \text{Ti}_5\text{O}_9$ (максимум на кривой 4). Так же видно, что восстановление TiO_2 до $\text{TiO}_{1,95} - \text{TiO}_{1,90}$ с правой стороны кривой и до $\text{TiO}_{1,75}$ с левой стороны при 5% Fe_2O_3 приводит к уменьшению магнитных свойств в образцах. В первом случае это связано с образованием в системе

нежелательной фазы – слабомагнитного дититаната железа (FeTi_2O_5), во втором – с образованием Ti_4O_7 и относительно устойчивого аносовита ($a\text{FeTi}_2\text{O}_5 \cdot b\text{Ti}_3\text{O}_5$), в котором растворяется определенная часть железа.

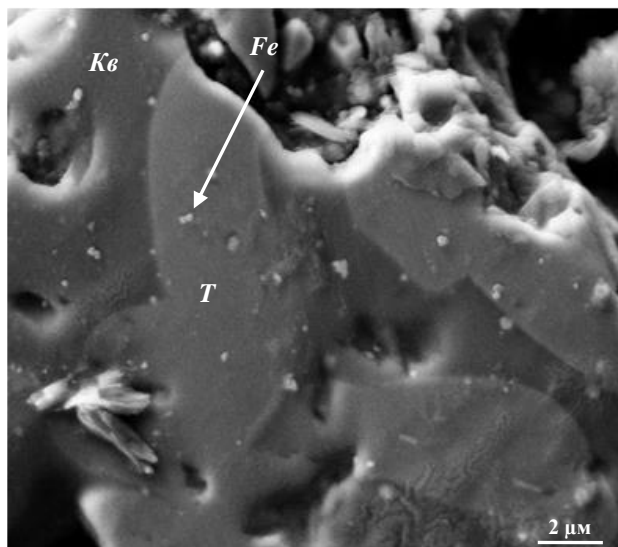


Рис.8. Микрофотография зерна лейкоксена после магнетизирующего обжига; Т – титансодержащая фаза, Кв – кварц.

Для определения влияния катионов Fe^{2+} на магнитные свойства синтезированных образцов проводилось измерение их магнитной восприимчивости на вибрационном магнитометре (VSM). Анализ показал, что все образцы при комнатной температуре обладают магнитными свойствами за счет присутствия в них ферромагнетика, поскольку имеют явные кривые циклического перемагничивания, представляющие собой зависимость намагниченности материала от напряженности внешнего магнитного поля. С помощью Мёссбауэровской спектроскопии было установлено, что присутствующие в твердых растворах катионы Fe^{2+} проявляют парамагнитные свойства. Основной вклад в общую намагниченность вносят ультрадисперсные частицы α -железа, находящегося в продуктах распада твердых растворов. Наличие ионов Fe^{2+} может быть обусловлено как не полным распадом железосодержащих фаз Магнели, так и образованием в определенных условиях аносовита или дититаната железа.

Присутствие ультрадисперсных частиц железа в зернах лейкоксена после магнетизирующего обжига подтверждается исследованиями образцов на электронном микроскопе (растовый электронный микроскоп CrossBeam 1540EsB) (рис.8). Эти частицы металлического железа размером менее 300 нм распределены по всему объему зерен лейкоксена.

В четвертой главе представлены результаты исследований по разделению лейкоксена и кварца электромагнитной сепарацией продуктов магнетизирующего обжига лейкоксеновых руд и концентратов, на основании которых разработаны принципиальные технологические схемы их обогащения.

Были изучены условия разделения лейкоксена и кварца при электромагнитной сепарации продуктов магнетизирующего обжига лейкоксенового концентрата, полученных в

оптимальных условиях (табл.1). Основная часть титана извлекается в магнитную фракцию (выход 78%) при напряженности магнитного поля 3 кЭ. При этом степень извлечения титана составляет 94,4%. Выход слабомагнитных фракций (при 5-10 кЭ) суммарно не превышают 10%. Немагнитная фракция содержит до 94% SiO_2 и до 3% TiO_2 . Потери титана с хвостами обогащения не превышают 0,7 %.

Таблица 1

Результаты химического анализа фракций магнитной сепарации

H, кЭ	η , %	Степень извлечения Ti, %	Содержание основных компонентов, %			
			TiO_2	SiO_2	$\text{Fe}_{\text{общ}}$	Al_2O_3
Магнитная фракция						
1	6	7,7	65,0	27,0	2,30	2,6
2	60	73,3	63,0	28,8	1,85	2,6
3	78	94,4	61,8	29,8	1,77	2,7
5	83	98,4	60,46	31,17	1,72	2,67
10	87,5	99,1	57,88	34,92	-	-
Немагнитная фракция						
10	12,5	0,7	3,00	94,00	0,33	1,28

Содержание TiO_2 в магнитной фракции составляет 60-65%, а содержание SiO_2 не превышает 30%. Кремнезем в основном в виде кварца в данной фракции находится в тонком проращении с фазами Магнели, иногда встречаются зерна в виде включений и сростков (рис.9 а, б).

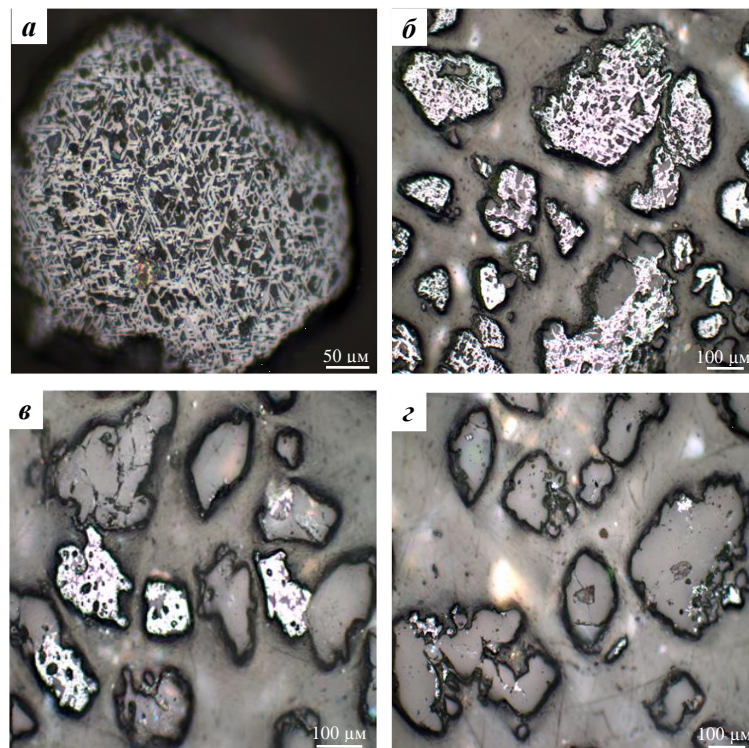


Рис.9. Микроструктуры выделенных при электромагнитной сепарации продуктов магнетизирующего обжига лейкоксенового концентрата: (а, б) – магнитная; (в) – промпродукт; (г) – немагнитная.

Полученный при сепарации промпродукт можно объединить с магнитной фракцией, либо, при необходимости, для повышения содержания TiO_2 после доизмельчения до крупности $-0,1$ мм направить на мокрую электромагнитную сепарацию (5-10 кЭ).

Таким образом, полученный после сепарации титановый концентрат (магнитная фракция) содержит (%): 63-65 TiO_2 , 27-30 SiO_2 , 2,0-2,5 $Fe_{общ}$, 2,5-3,5 Al_2O_3 . При этом содержащиеся в исходном лейкоксеновом концентрате ниобий, тантал, РЗЭ и большая часть циркония концентрируются в титановом концентрате, что существенно облегчает их дальнейшее извлечение.

В работе рассмотрена возможность применения разработанного процесса магнетирующего обжига с последующей электромагнитной сепарацией для обогащения первичной лейкоксеновой руды без предварительного флотационного обогащения. Изучение вещественного состава руды показало, что лейкоксен сосредоточен в относительно мелких фракциях ($-1,00$ мм), что составляет около 40% от массы руды. Крупная фракция, состоящая практически из одного кварца, была удалена грохочением. Полученный при этом черновой лейкоксеновый концентрат содержит около 20% TiO_2 и до 75% SiO_2 . Магнетирующий обжиг концентрата проводили как в низкотемпературной (900-1000°C), так и высокотемпературной (1300°C) областях газообразным восстановителем при необходимых содержаниях водорода в газовой смеси. Было показано, что низкотемпературный обжиг позволяет достичь максимального извлечения титана в магнитную фракцию, а при высокотемпературном магнетирующем обжиге извлечение титана в одинаковых условиях магнитной сепарации (при $H < 3-4$ кЭ) относительно меньше. Вероятно, это связано с присутствием в концентрате более крупных фракций ($-1+0,315$), на поверхности или внутри которых при магнетирующем обжиге образуются слабомагнитные титансодержащие фазы - аносовит или недовосстановленный рутил, соответственно. В этом случае для увеличения извлечения титана необходимо либо повысить напряженность магнитного поля до 5 кЭ, либо провести корректировку условий магнетирующего обжига, содержание водорода, продолжительность обжига. Выполнение этих условий позволит получить богатый титановый концентрат из первичной руды с минимальными потерями титана, а также редких и редкоземельных элементов.

На основании проведенных исследований разработана принципиальная технологическая схема обогащения лейкоксенового концентрата, представленная на рис.10. Разработанная схема может быть применена для обогащения и первичной лейкоксеновой руды при условии предварительного извлечения из нее нефти и удаления крупной фракции, состоящей из кварца. Это позволит уменьшить потери TiO_2 с отвальными хвостами, а также снизить экологическую нагрузку на окружающую среду.

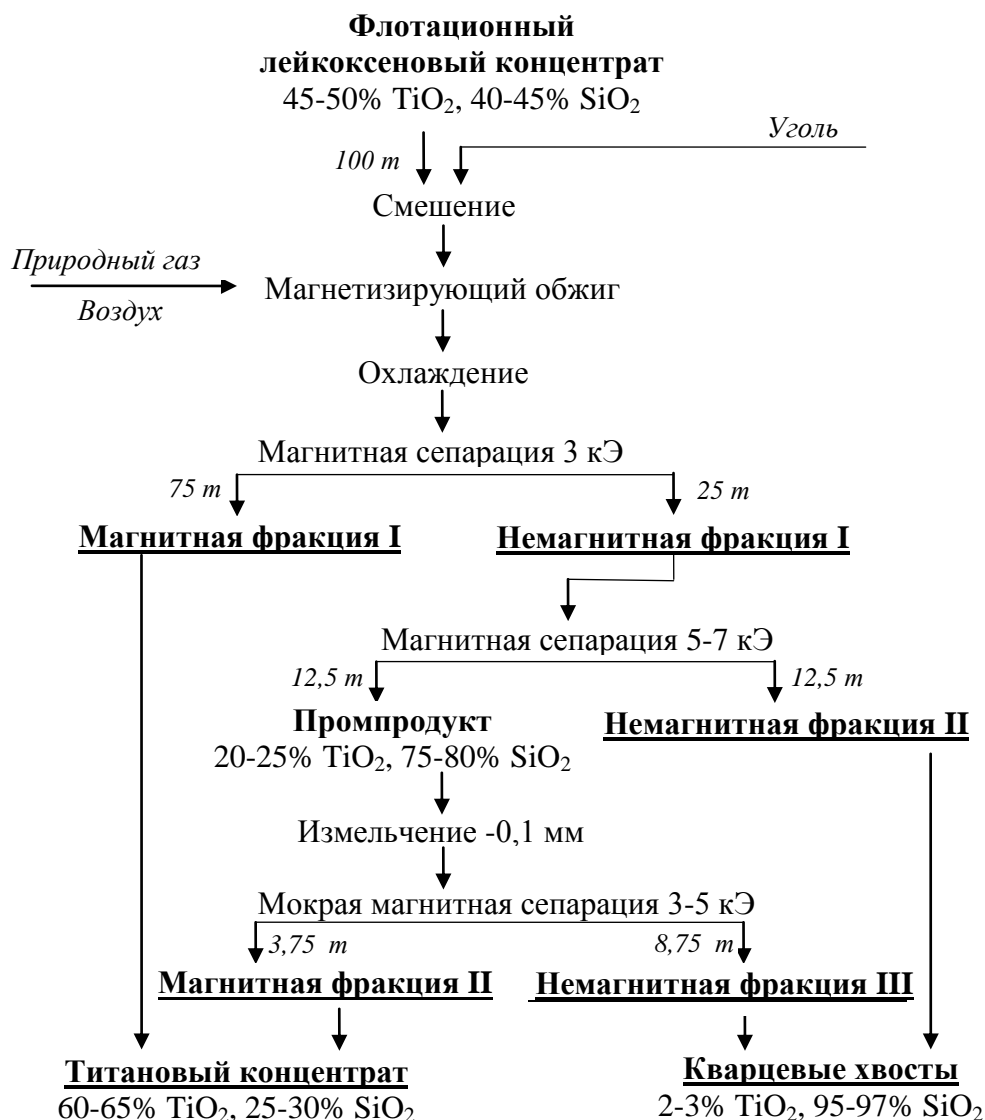


Рис.10. Принципиальная технологическая схема обогащения флотационного лейкоксенового концентрата с применением магнетизирующего обжига с указанием материальных потоков.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. На основании проведенных исследований разработан новый процесс магнетизирующего обжига лейкоксенового концентрата, позволяющий с применением метода магнитной сепарации практически полностью отделить лейкоксен от свободных зерен кварца.

2. Исследован процесс восстановления лейкоксенового концентрата твердым углеродом и водородом в широком интервале температур (600-1500°C). Установлены закономерности процесса восстановительного обжига концентрата и определены его параметры, позволяющие получить титансодержащие фазы с магнитными свойствами, благодаря присутствию в составе лейкоксена небольшого количества оксидов железа (2,5-3,5% Fe_2O_3).

3. Показано, что при использовании газообразного восстановителя в области 700-900°C восстановление железа в лейкоксеновом концентрате идет до металлического состояния. При

температуре 800-900°C также имеет место частичное восстановление рутила (TiO_2) с образованием фазы с дефектной структурой, условно называемой «восстановленным рутилом». В области 900-1150°C в системе формируются фазы Магнели, а выше 1150°C образуется аносовит. Повышение температуры до 1300°C и выше приводит к существенному ускорению восстановления рутила и позволяет вести процесс без дополнительной выдержки.

4. При использовании твердого восстановителя процесс начинается при температуре 1150-1200°C. Понижение температуры сильно ограничивает восстановление оксидов железа и титана. Выше 1200°C восстановление Ti^{4+} до Ti^{3+} ускоряется и при определенном содержании углерода в шихте происходит восстановление рутила с формированием железосодержащих фаз Магнели – $(\text{Fe}^{2+}\text{Ti}^{3+})_2\text{Ti}_{n-2}\text{O}_{2n-1}$, где $n=4\div 10$, которые при охлаждении распадаются с выделением в них ультрадисперсных частиц металлического железа. Увеличение расхода восстановителя способствует образованию нежелательной фазы аносовита ($a\text{FeTi}_2\text{O}_5 \cdot b\text{Ti}_3\text{O}_5$), который ослабляет магнитные свойства продукта.

5. Установлена роль железа в процессе восстановительного обжига лейкоксена, как основного фактора, определяющего магнитные свойства титансодержащих фаз. С помощью Мёссбауэровской спектроскопии было показано, что присутствующие в твердых растворах катионы Fe^{2+} проявляют парамагнитные свойства. Основной вклад в общую намагниченность вносит наличие ультрадисперсных частиц α -железа, находящихся в продуктах распада железосодержащих фаз Магнели. Полнота этого распада определяется скоростью охлаждения продуктов обжига до 700-800°C, причем чем меньше скорость охлаждения, тем выше степень распада.

6. Определены основные факторы, влияющие на показатели магнетирующего обжига лейкоксенового концентрата с получением титансодержащих продуктов с максимальной магнитной восприимчивостью. Показано, что температура и состав газовой фазы существенно влияют на фазовый состав продуктов восстановления. Так, при низких температурах требуется высокое содержание водорода (100%) в газовой фазе, что связано с тем, что железо из титанатов плохо восстанавливается в отличие от восстановления свободных оксидов железа. Повышение температуры до 1200-1300°C позволяет для образования железосодержащих фаз Магнели снизить содержание водорода в газовой фазе до 80-90%. Уменьшение или увеличение содержания водорода в газовой фазе может привести к образованию титансодержащих фаз, отрицательно влияющих на магнитные свойства продукта обжига.

7. Изучены условия разделения лейкоксена и кварца при электромагнитной сепарации продуктов магнетирующего обжига лейкоксенового концентрата и определены оптимальные параметры сепарации. Установлено, что удаление свободных зерен кварца из обожженного концентрата достигается при напряженности магнитного поля в пределах 3-5 кЭ. Полученный титановый концентрат содержит до 63-65% TiO_2 , 25-30% SiO_2 , 2-2,5% $\text{Fe}_{\text{общ}}$, 3-3,5% Al_2O_3 и небольшое количество других примесей. Содержащиеся в исходном лейкоксеновом концентрате ниобий, тантал, цирконий и редкоземельные элементы (иттрий, неодим, гадолиний, самарий, европий и др.) концентрируются в магнитной

фракции. Извлечение титана в магнитную фракцию составляет 98% и выше. Получаемые хвосты содержат 96% SiO₂ и до 3% TiO₂.

8. В результате исследований разработана и предложена новая принципиальная технологическая схема обогащения лейкоксеновых руд и концентратов с получением титанового концентрата с содержанием TiO₂ до 63-65%, которая проверена в укрупненном масштабе. Схема основана на магнетизирующем обжиге концентрата твердым восстановителем с последующей магнитной сепарацией. Она является экологически чистой, исключает использование агрессивных реагентов, отличается отсутствием не утилизируемых отходов, простотой в исполнении, и предусматривает использование стандартного оборудования. Разработанная схема применима как для обогащения флотационного лейкоксенового концентрата, так и для первичного рудного сырья при условии предварительного удаления из него нефти.

9. Реализация предложенной схемы при разработке лейкоксеновых руд Ярегского месторождения позволит создать устойчивую сырьевую базу для производства титана и пигментного TiO₂ в России с попутным извлечением редких и редкоземельных элементов.

Список цитируемой литературы

1. Архипова, Ю.А. Современное состояние рынка титаносодержащего сырья в мире и России / Ю.А. Архипова // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2007. – Т.10. – № 12. – С. 66-74.
2. Тигунов, Л.П., Титановые руды России: состояние и перспективы освоения / Л.П. Тигунов, Л.З. Быховский, Л.Б. Зубков. – М.: ВИМС, 2005. – 104 с.
3. Гернгардт, Н.Э. Лейкоксен – новый вид комплексного сырья / Н.Э. Гернгардт. – М.: Наука, 1969. – 76 с.
4. Швецова, И.В. Минералогия лейкоксена Ярегского месторождения / И.В. Швецова. – М.: Наука, 1975. – 47 с.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ИЗЛОЖЕНО В СЛЕДУЮЩИХ ПУБЛИКАЦИЯХ

1. Садыхов, Г.Б. Получение игольчатого волластонита при каталитическом автоклавном выщелачивании лейкоксенового концентрата известковым молоком / Садыхов Г.Б., Заблоцкая Ю.В., Анисонян К.Г., Копьев Д.Ю., Олюнина Т.В., Гончаренко Т.В. // Перспективные материалы. – 2015. – №1. – С. 65-71.
2. Анисонян, К.Г. Поведение железа при магнетизирующем обжиге лейкоксенового концентрата / К.Г. Анисонян // Физико-химия и технология неорганических материалов: сб. материалов XI Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов. – М.: ИМЕТ РАН, 2014. – С. 442-444.
3. Анисонян, К.Г. Применение магнетизирующего обжига при обогащении лейкоксеновых руд и концентратов / К.Г. Анисонян, Г.Б. Садыхов, Т.В. Олюнина, Т.В. Гончаренко, Л.И. Леонтьев // Перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершенных фундаментальных исследований и НИОКР: сб. тр. 2-й науч.-практич. конф. с международным

участием и элементами школы для молодых ученых. – Екатеринбург: ИздатНаукаСервис, 2013. – С. 397-400.

4. **Анисонян, К.Г.** Некоторые особенности процессов магнетизирующего обжига лейкоксенового концентрата / К.Г. Анисонян // Физико-химия и технология неорганических материалов: сб. материалов X Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов. – М.: ИМЕТ РАН, 2013. – С. 339-340.
5. **Анисонян, К.Г.** Фазовые превращения при магнетизирующем обжиге лейкоксенового концентрата / К.Г. Анисонян // Сборник материалов III Международной конференции по химии и химической технологии. – Ереван: Институт общей и неорганической химии НАН РА, 2013. – С. 227-229.
6. **Анисонян, К.Г.** Изучение процессов магнетизирующего обжига лейкоксенового концентрата / К.Г. Анисонян, Г.Б. Садыхов, Т.В. Олюнина, Т.В. Гончаренко, Л.И. Леонтьев // Новые подходы в химической технологии минерального сырья. Применение экстракции и сорбции: материалы 2-й Российской конференции с международным участием. – Апатиты: Изд. Кольского научного центра РАН, 2013. – С. 45-47.
7. **Анисонян, К.Г.** Распределение титана и кремния при электромагнитной сепарации продукта магнетизирующего обжига лейкоксенового концентрата / К.Г. Анисонян // Физико-химия и технология неорганических материалов: сб. материалов IX Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов. – М.: ИМЕТ РАН, 2012. – С. 415-416.
8. **Анисонян, К.Г.** Изучение процессов восстановления оксидов железа в лейкоксене водородом / К.Г. Анисонян, Г.Б. Садыхов, Т.В. Олюнина, Т.В. Гончаренко, Л.И. Леонтьев // Химия твердого тела и функциональные материалы: сб. тез. докл. Всероссийской конференции. – Екатеринбург: Уро РАН, 2012. – С. 5.
9. **Заблоцкая, Ю.В.** Особенности процессов автоклавного выщелачивания лейкоксенового концентрата с участием $\text{Ca}(\text{OH})_2$ / Ю.В. Заблоцкая, Г.Б. Садыхов, Т.В. Гончаренко, Т.В. Олюнина, **К.Г. Анисонян**, Р.К. Тагиров // *Металлы*. – 2011. – № 6. – С. 9-14.
10. **Анисонян, К.Г.** Очистка лейкоксена от кварца с применением магнетизирующего обжига / К.Г. Анисонян // Физико-химия и технология неорганических материалов: сб. материалов VIII Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов. – М.: ИМЕТ РАН, 2011. – С. 501.
11. **Анисонян, К.Г.** Фазовые превращения при восстановлении лейкоксенового концентрата водородом / К.Г. Анисонян, Г.Б. Садыхов, Т.В. Олюнина, Т.В. Гончаренко, Л.И. Леонтьев // Физико-химические основы металлургических процессов: тез. докл. XIX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. – Волгоград: ИУНЛ ВолгГТУ, 2011. – Т.3. – С. 286.
12. **Заблоцкая, Ю.В.** Термодинамические особенности процессов автоклавного выщелачивания лейкоксенового концентрата с участием гидроксида кальция / Ю.В. Заблоцкая, Г.Б. Садыхов, **К.Г. Анисонян**, Д.Ю. Копьев // Физико-химические основы металлургических процессов: тез. докл. XIX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. – Волгоград: ИУНЛ ВолгГТУ, 2011. – Т. 3. – С. 344.

13. **Анисонян, К.Г.** Исследование процесса магнетизирующего обжига лейкоксенового концентрата / К.Г. Анисонян, Г.Б. Садыхов, Т.В. Олюнина, Т.В. Гончаренко, Л.И. Леонтьев // *Металлы*. – 2011. – № 4. – С. 62-66.
14. **Анисонян, К.Г.** Обогащение нефтеносных лейкоксеновых руд и концентратов с применением магнетизирующего обжига / К.Г. Анисонян, Г.Б. Садыхов, Т.В. Олюнина, Т.В. Гончаренко, Л.И. Леонтьев // *Проблемы и перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершенных фундаментальных исследований и НИОКР: тр. науч.-технич. конф.* – Екатеринбург: ИздатНаукаСервис, 2011. – Т. 1. – С. 163-167.
15. **Анисонян, К.Г.** Исследование процессов восстановления лейкоксенового концентрата водородом / К.Г. Анисонян // *Физико-химия и технология неорганических материалов: сб. материалов VII Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов*. – М.: Интерконтакт Наука, 2010. – С. 405-406.
16. **Анисонян, К.Г.** Синтез и изучение магнитных свойств твердых растворов в системе $\text{FeO-Ti}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ / К.Г. Анисонян // *Сб. ст. VI Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов*. – М.: Интерконтакт Наука, 2009. – С. 416-420.
17. Пиле, С.Э. Магнитные свойства оксида титана с примесью окиси железа / С.Э. Пиле, **К.Г. Анисонян**, Д.Ю. Копьев // *Физика магнитных явлений: тез. докл. междунар. науч. конф. студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2009»*. – М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2009. – С. 15-16.
18. **Анисонян, К.Г.** Влияние магнетизирующего обжига на получение титанового концентрата методом электромагнитной сепарации / К.Г. Анисонян, Г.Б. Садыхов // *Химия твердого тела и функциональные материалы – 2008: сб. тез. докл. Всероссийской научной конференции*. – Екатеринбург: ИХТТ Уро РАН, 2008. – С. 16.
19. **Анисонян, К.Г.** О явлении ферромагнетизма в фазах Магнели, образующихся при магнетизирующем обжиге лейкоксенового концентрата / К.Г. Анисонян // *Перспективные материалы. Спец. выпуск (5)*. – 2008. – С. 527-531.
20. Садыхов, Г.Б. Химические аспекты обогащения нефтеносных лейкоксеновых руд с получением синтетического рутила / Г.Б. Садыхов, **К.Г. Анисонян**, Д.Ю. Копьев, Ю.В. Заблочкая // *Химия материалов, наноструктуры и нанотехнологии: тез. докл. XVIII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии*. – М.: Граница, 2007. – Т. 2. – С. 496.
21. **Анисонян, К.Г.** Термическая обработка лейкоксенового концентрата с получением титансодержащих фаз с магнитными свойствами / К.Г. Анисонян // *Перспективные материалы. Спец. выпуск*. – 2007. – С. 355-359.
22. Садыхов, Г.Б. Нефтеносные титановые пески Ярегского месторождения – решение проблемы Титанового сырья в России / Г.Б. Садыхов, В.А. Резниченко, Ю.В. Заблочкая, Т.В. Олюнина, Н.Ю. Кирюшкина, **К.Г. Анисонян**, Д.Ю. Копьев, И.М. Зеленова // *Титан*. – 2006. – № 1 (18). – С. 12-19.
23. **Анисонян, К.Г.** Исследование влияния температуры обжига на изменение магнитных свойств лейкоксена / К.Г. Анисонян // *Материалы III ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов*. – М.: Интерконтакт Наука, 2006. – С. 80-83.