

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. ОСОБЕННОСТИ ТИТАНОВОГО СЫРЬЯ РОССИИ И ПРОБЛЕМЫ ЕГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ	11
1.1. Месторождения титана	11
1.2. Основные направления использования титанового сырья	16
1.3. Нефтеносные лейкоксеновые песчаники Ярегского месторождения	19
1.4. Состояние и перспективы использования нефтеносных лейкоксеновых песчаников Ярегского месторождения	25
1.5. Выводы по главе 1	35
ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	36
2.1. Материалы и реагенты	36
2.2. Методика проведения эксперимента	36
2.3. Восстановительный обжиг лейкоксенового концентрата	37
2.3.1. Восстановительный обжиг твердым восстановителем	37
2.3.2. Восстановительный обжиг газообразным восстановителем	38
2.4. Сухая электромагнитная сепарация	38
2.5. Мокрая электромагнитная сепарация	39
2.6. Методы анализа	40
ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА МАГНЕТИЗИРУЮЩЕГО ОБЖИГА ЛЕЙКОКСЕНОВОГО КОНЦЕНТРАТА	41
3.1. Изучение вещественного состава лейкоксенового концентрата и форма нахождения в нем железа	41
3.2. Термодинамическая оценка реакций, протекающих при восстановлении лейкоксенового концентрата	46
3.3. Изучение условий магнетизирующего обжига лейкоксенового концентрата газообразным восстановителем	52

3.4. Изучение условий магнетизирующего обжига лейкоксенового концентрата углеродом	64
3.5. Фазовые превращения при магнетизирующем обжиге лейкоксенового концентрата углеродом и их влияние на магнитные свойства продуктов обжига	69
3.6. Природа возникновения магнитных свойств в продуктах магнетизирующего обжига лейкоксенового концентрата	78
3.7. Выводы по главе 3	86
ГЛАВА 4. ИЗУЧЕНИЕ УСЛОВИЙ РАЗДЕЛЕНИЯ ЛЕЙКОКСЕНА И КВАРЦА МАГНИТНОЙ СЕПАРАЦИЕЙ ПРОДУКТА МАГНЕТИЗИРУЮЩЕГО ОБЖИГА ЛЕЙКОКСЕНОВОГО КОНЦЕНТРАТА	88
4.1. Изучение влияния напряженности магнитного поля на распределение лейкоксена и кварца по продуктам электромагнитной сепарации	88
4.2. Разработка принципиальной технологической схемы обогащения флотационного лейкоксенового концентрата	93
4.3. Изучение возможности применения магнетизирующего обжига для обогащения лейкоксеновой руды	96
4.4. Выводы по главе 4	105
Заключение (ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ по диссертации)	106
Список сокращений и условных обозначений	109
Список литературы	110
ПРИЛОЖЕНИЯ	127
Приложение 1	128
Приложение 2	133
Приложение 3	143

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

Основными потребителями титанового сырья являются производители металлического титана и пигментного TiO_2 . Более 90% титанового сырья используется при получении пигментного диоксида титана, который применяется в производстве титановых белил, бумаги, пластиков, керамики и др. Основными потребителями диоксида титана являются Китай, Индия, США, Япония, Германия [1]. Вторым потребителем титанового сырья является производство титановой губки – продукта, из которого производят металлический титан и его сплавы. Металлический титан находит применение в достаточно широких областях промышленности. Особую потребность в нем испытывает авиакосмическая область, а также военно-технический комплекс. Развитие титановой промышленности способствует повышению уровня научно-технического и экономического уровня государства.

Производство титановых концентратов базируется на использовании руд коренных и россыпных месторождений. В основном, исходным сырьем для получения титана и его основных соединений являются рутиловые концентраты, получаемые из россыпей, и ильменитовые концентраты, получаемые как из россыпей, так и из коренных руд. Обогащение россыпей традиционно осуществляют с применением простых гравитационных методов (электрическая, магнитная сепарации). При обогащении коренных руд в схему обогащения включают дробление, измельчение, магнитную сепарацию и флотацию. В связи с ограниченностью запасов рутиловых месторождений с целью обеспечения сырьевой базы титана и его пигментного диоксида за рубежом организовано производство искусственного (синтетического) рутила из ильменитовых концентратов с применением восстановительного обжига и последующим выщелачиванием продуктов обжига, в частности автоклавным выщелачиванием при высоких температурах кислотными растворами [2, 3].

Для производства пигментного диоксида титана из титановых концентратов используется два способа – серноокислотный и хлорный. Оба способа позволяют

получать высококачественный продукт одинакового марочного состава. В настоящее время наиболее распространенным является хлорный способ. Основными производителями пигментного TiO_2 хлорным способом являются США, Германия и Япония.

Получение металлического титана основано на восстановлении тетрахлорида титана магнием или натрием с последующим отделением металлической губки от продуктов реакции термовакuumной сепарацией или выщелачиванием, соответственно [4]. Ведущими в мире производителями металлического титана помимо России являются Казахстан, Украина, США, Китай и Япония [5, 6].

После распада СССР проблема титанового сырья в России заявила о себе особенно остро. Все титановое сырье (ильменитовое), на котором основаны производства металлического титана и пигментного TiO_2 , осталось за рубежом (в Украине), в связи с чем Россия оказалась в полной зависимости от зарубежных поставок.

По запасам титанового сырья Россия занимает второе место в мире после Китая [1]. Однако, сырье российских месторождений отличается более сложным минеральным составом и является труднообогатимым. Поэтому в России не разрабатывается ни одного титанового месторождения. В связи с этим, при использовании отечественного сырья требуются новые технологические решения для организации рентабельного производства титановой продукции.

Из всех имеющихся в России месторождений наиболее перспективным является Ярегское нефтетитановое месторождение лейкоксеновых песчаников (республика Коми), в котором сосредоточено около половины запасов титана страны [6]. Месторождение является уникальным по высокому содержанию титана в руде и оригинальным по ее минеральному составу. Лейкоксеновые песчаники содержат до 6-9% тяжелой нефти, 10-12% TiO_2 , и до 80% SiO_2 . Однако эти руды труднообогатимы. Поэтому исследования, проводимые в течение полувека не дали положительных результатов.

В 60-е годы прошлого века был разработан и предложен флотационный

метод обогащения этих руд с получением черного лейкоксового концентрата, содержащего 45-50% TiO_2 и 40-45% SiO_2 [7, 8]. Около половины содержащегося в концентрате кварца находится в виде свободных зерен, а другая половина – в зернах лейкоксона в виде тонкого прорастания с рутилом. Высокое содержание кремнезема в концентрате не позволяет использовать его в качестве сырья для производства титана и его пигментного диоксида. Ранее различными научными организациями проводились работы по удалению кварца из флотационного концентрата. Существующие разработки методов обогащения и переработки лейкоксового сырья отличаются низкими показателями как по выходу, так и по качеству конечных продуктов, использованием агрессивных и дорогостоящих реагентов, загрязняющих окружающую среду, образованием большого количества не утилизируемых отходов, многостадийностью и сложностью аппаратного оформления процесса. При достаточном разнообразии разработанных методов по обогащению руды и доводке лейкоксового концентрата в настоящее время не существует эффективных способов для промышленного использования нефтеносных лейкоксовых песчаников. В связи с этим, разработка нового технологического процесса переработки лейкоксовых руд с получением богатого титанового концентрата является очень актуальной задачей.

Проведенные предварительные исследования в ИМЕТ РАН на лейкоксовом концентрате показали, что при восстановлении в определенных условиях зерна лейкоксона приобретают магнитные свойства, что в дальнейшем позволяет произвести разделение лейкоксона и кварца методами электромагнитной сепарации. Исследование магнетизирующего обжига и установление закономерностей протекающих при этом процессов позволит создать технологию, содержащую новые технические решения для переработки кремнисто-титанового сырья с получением богатого титанового концентрата.

Целью диссертационной работы является разработка физико-химических основ процесса магнетизирующего обжига лейкоксовых 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 магнетирующего 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 магнетирующего 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 магнетирующего обжига.

— Установлена роль железа в придании магнитных свойств продуктам магнетирующего 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 магнетирующем 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 % TiO₂) с минимальными потерями титана и других ценных составляющих, в частности редких и редкоземельных элементов и существенно повысить сквозное извлечение титана.

Апробация работы

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

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» (2012г.);

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.

Структура и объем работы

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.

ГЛАВА 1. ОСОБЕННОСТИ ТИТАНОВОГО СЫРЬЯ РОССИИ И ПРОБЛЕМЫ ЕГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ

Разведанные в России запасы диоксида титана представлены магматическими и россыпными месторождениями [9]. Почти все российские месторождения титана являются комплексными. Руды магматических месторождений содержат железо, ванадий, хром, марганец, фосфор, в россыпях наиболее часто встречающимся попутным компонентом является циркон [6]. Минерально-сырьевые ресурсы титана в России являются комплексными и труднообогатимыми. Месторождения рутила в России отсутствуют, а ильменит в основном встречается совместно с титаномагнетитом (в коренных месторождениях) или в составе комплексных россыпных руд. Огромные запасы титана России сосредоточены в труднообогатимых нефтеносных лейкоксеновых песчаниках (Ярегское месторождение) в Республике Коми. Эти обстоятельства требуют инновационного подхода к решению проблемы использования руд нетрадиционного состава отечественных месторождений для создания надежной сырьевой базы для производства титана и пигментного TiO_2 в России.

1.1. Месторождения титана

Важнейшими минералами титана являются рутил, анатаз, лейкоксен, ильменит, перовскит, лопарит и сфен. Более 70% подтвержденных запасов титана в зарубежных странах представлены ильменитом, 13% - рутилом и 15% – анатазом и перовскитом. Разведанные мировые запасы титана представлены месторождениями трех промышленных типов: россыпными – 63,3%; рудными ильменит-магнетитовыми, ильменит-гематитовыми и ильменит-рутиловыми – 22,7%; анатаз-перовскит-апатитовыми – 14% [10]. По преобладающим запасам различают ильменитовые, рутиловые, лейкоксеновые и комплексные ильменит-рутил-цирконовые россыпи. Магматические месторождения считаются рентабельными, если в их рудах содержится не менее 10% ильменита или не менее 1% рутила.

Крупные месторождения титановых руд находятся в Китае, России, Австралии, Бразилии, Канаде, США, ЮАР, Норвегии, Украине, Индии, Шри-Ланке. Наиболее крупные магматические месторождения титана расположены в Китае (ильменит-титаномагнетитовые, Панчжихуа), Норвегии (ильменит-гематитовые, Телнес) и Канаде (ильменит-гематитовые, Айлард-Лейк). Большие запасы титана в виде прибрежно-морских россыпей и частично погребенных комплексных ильменит-рутил-цирконовых месторождений находятся в Австралии, Индии, Бангладеш, Шри-Ланке, Вьетнаме, Новой Зеландии. В Бразилии более 80% разведанных запасов титана относится к экзогенным месторождениям (анатаз-апатит-пироксеновые месторождения Тапира и Каталан-1). ЮАР занимает третье место в мире по промышленным запасам титана, большая их часть сконцентрирована в россыпном (прибрежно-морском) ильменит-лейкоксен-рутиловом месторождении Ричардс-Бей. На территории Украины располагается крупное комплексное россыпное Малышевское месторождение, являвшееся сырьевой базой титановой промышленности СССР. В Казахстане имеются три месторождения, крупнейшим из которых является ильменитовое месторождение Бехтимир.

По прогнозным ресурсам диоксида титана (TiO_2) Россия занимает второе место в мире после Китая [1]. На территории страны ресурсы размещены достаточно равномерно; наиболее богаты ими юг Сибири и Дальнего Востока, европейский Север, центральные и южные районы европейской части России. Ни одно из месторождений страны не освоено [6]. В первую очередь это связано с тем, что титановые руды России являются комплексными и каждое из них является индивидуальным по своему минералогическому составу. Все это не позволяет их перерабатывать по существующим промышленным технологиям. Согласно данным на 2007 г. по учтенным балансовым и забалансовым запасам основная часть запасов титана связана с рудами коренных месторождений. Утверждены запасы 23 месторождений, из них 18 – с балансовыми и 5 – только с забалансовыми запасами. На долю 11 коренных месторождений приходится 97% балансовых запасов, на долю семи россыпных – около 3% [11].

Основу коренных промышленных руд титана составляют руды магматического и метаморфогенного генетических типов. Выявленные и наиболее крупные месторождения магматического типа подразделяются на группы ильменит-титаномагнетитовых месторождений (Кручининское, Гремяха-Вырмес, Большой Сейим, Куранахское, Медведевское и т.д.), титаномагнетитовых с ильменитом месторождений (Чинейское, Пудожгорское, Койкарское и т.д.), титаномагнетит-сфенсодержащие с апатитом, титаномагнетит-перовскитовые (хибинская группа апатит-нефелиновых месторождений), лопаритовые (Ловозерское) [12].

Руды Кручининского месторождения в основном относятся к вкрапленным и характеризуются сравнительно невысоким содержанием полезных компонентов. Руды, связанные с пироксенитами, содержат 7-10% TiO_2 , приуроченные к габбро – 4-8% TiO_2 [6]. Основными промышленными минералами месторождения Гремяха-Вырмес являются апатит, ильменит и титаномагнетит. По результатам геолого-разведочных работ определены общие запасы титанфосфорных руд с содержанием до 5,53% TiO_2 [11, 13, 14]. Руды месторождения – бедные. Наиболее перспективными являются выявленные в его юго-восточной части ильменит-титаномагнетитовые руды, содержащие порядка 10-20% TiO_2 [14]. Месторождение апатит-ильменит-титаномагнетитовых руд Большой Сейим имеет среднее содержание TiO_2 около 11% [6, 13]. Осложняет освоение месторождения присутствие в рудах апатита, что требует дополнительной флотации для его выделения. Массивные руды месторождения могут без обогащения использоваться в качестве компонентов электродных покрытий и перерабатываться в электропечах с получением ванадиевого чугуна и титансодержащих шлаков [15]. В рудах Куранахского месторождения среднее содержание TiO_2 составляет 9,6%. Месторождение в настоящее время разрабатывается открытым способом. Руды легкообогатимы. Получаемый ильменитовый концентрат считается высококачественным для производства пигментного TiO_2 по сульфатной технологии [6, 13, 16]. Титаномагнетитовый концентрат, содержащий до 63% $Fe_{общ}$ и более 1% V_2O_5 , отправляется в Китай в

качестве железованадиевого сырья для производства ванадиевого чугуна. Руды Медведевского месторождения содержат в среднем 7,1% TiO_2 [6, 17]. Титан связан в основном с ильменитом и в меньшей степени с титаномагнетитом. Руды Чинейского месторождения содержат 33,2% титаномагнетита и 0,83% ильменита. По запасам ванадия оно является самым крупным месторождением мира, при этом около 75% руды может быть добыто открытым способом [18]. Однако эффективной технологии переработки чинейских руд пока не разработано. Решение этой проблемы требует серьезных исследований [6]. Титаномагнетитовые руды Пудожгорского месторождения (Карелия) относятся к одним из самых богатых в России по содержанию ванадия, кроме того они содержат благородные металлы. Месторождения не учтены Госбалансом, но в будущем представляют непосредственный интерес, в связи с чем, требуют дополнительного изучения [11, 14].

На апатит-нефелиновые руды со сфеном и титаномагнетитом (Юкспор, Кукисвумчорр, Партамчорр в Мурманской обл.) приходится около 6% запасов титана. Однако добываемые на Хибинском ГОКе «Апатит» в виде попутных продуктов сфеновые и титаномагнетитовые концентраты в настоящее время не перерабатываются, т.к. не существует эффективных промышленных технологий по их переработке. В связи с этим эти концентраты складировуются в спецотвалах ГОКа. По этой же причине в резерве находятся титаномагнетитовые руды Подлысанского месторождения в Красноярском крае (3,3% запасов титана) [6].

Руды Ловозерского месторождения относятся к лопаритовому типу титановых руд. Месторождение является единственным в России эксплуатируемым минерально-сырьевым источником получения титановой продукции из руд коренных месторождений с получением титансодержащего редкометального концентрата. Концентрат представляет комплексное сырье (Ta_2O_5 , Nb_2O_5 , TiO_2) [19, 20] и перерабатывается на Соликамском заводе в Пермской области, где из него получают тетрахлорид титана. Здесь же производятся пентоксиды ниобия и тантала. Из плавхлоридов извлекаются редкоземельные элементы [21]. Часть титанового сырья направляется на

Березниковский титано-магниевого комбинат (БТМК) АО «АВИСМА») [6]. Также на самом Соликамском магниевом заводе (СМЗ) организовано небольшое производство титановой губки.

Разведанные месторождения титановых руд метаморфогенного типа заключены в метаморфических месторождениях основных пород (Шубинское) и метаморфических месторождениях осадочных пород (Ярегское, Тулунское). В Ярегском месторождении лейкоксеновых песчаников содержится по Государственному балансу порядка 40% запасов TiO_2 [6]. Месторождение характеризуется уникальным генетическим типом. Руды содержат тяжелую нефть и труднообогатимы, что сильно затрудняет их переработку с получением титановых концентратов и других продуктов. Эффективная технология обогащения на сегодняшний день отсутствует.

Россыпные месторождения представлены экзогенным генетическим типом, которые подразделяются на ильменитоносные глинистые породы (Мадашенское), ильменитоносные кварцевые пески (Айское, Ариадненское), циркон-рутил-ильменитовые кварцевые пески (Центральное, Лукояновское, Бешпагирское, Туганское, Тарское и др.), а также титаномагнетит содержащие кварцевые пески (Халактырское, Ручарское и др.). Ресурсы россыпей России оцениваются в сотни миллионов тонн TiO_2 и десятки миллионов тонн ZrO_2 [6, 21].

В мировой практике обогащение руд россыпных месторождений традиционно осуществляют с применением простых гравитационных методов. Гравитационное обогащение обычно осуществляется в две стадии: первая – первичное обогащение с получением черного коллективного концентрата; вторая – доводка коллективного концентрата магнитной и электрической сепарацией с получением рутилового, ильменитового, цирконового, монацитового и других концентратов. При преобладании в коллективном концентрате рутила, циркона и алюмосиликатов процесс доводки начинается с электростатической сепарации, при преобладании ильменита – с магнитной. Для лучшей селективности часто используют процесс оттирки (обработку коллективного концентрата растворами щелочи или плавиковой кислоты для

удаления с поверхности минералов различных пленок глинистых и железистых минералов, затрудняющих процесс селекции).

При обогащении руд магматического происхождения получение концентрата осложняется предварительным применением процессов дробления и измельчения, что приводит к большим затратам. К рудам коренных руд иногда применяют флотационные методы обогащения. После этого методом сепарации выделяется ильменитовый концентрат.

1.2. Основные направления использования титанового сырья

Основными потребителями титанового сырья являются производства пигментного диоксида титана, металлического титана и электродная промышленность. Более 90% добываемого сырья используется для производства пигментного диоксида титана. Мировые мощности производства этой продукции составляют более 7 млн. тонн в год. Около 5% титанового сырья используется для производства металлического титана и небольшое его количество – в производстве ферротитана и в электродной промышленности. Основным природным сырьем титана являются ильменитовые концентраты и рутил [19, 22].

Пигментный диоксид титана производится двумя способами: серноокислотным и хлорным. Оба способа позволяют получать высококачественный продукт. Несмотря на использование агрессивного и вредного реагента хлора, хлорный способ по сравнению с серноокислотным считается более экологически чистым и совершенным, благодаря возможности осуществления процесса в непрерывном замкнутом цикле.

При использовании серноокислотного способа в качестве сырья используют ильменитовые концентраты и титановые шлаки, полученные из ильменитовых концентратов. Хлорный способ производства диоксида титана, как и производство металлического титана, требует использования высококачественного сырья – рутиловых концентратов (92-95% TiO_2) и титановых шлаков (85-95% TiO_2), полученных из ильменитовых концентратов.

В связи с ограниченностью мировых запасов рутила в ряде зарубежных стран с целью обеспечения сырьевой базы титана и его пигментного диоксида хлорным способом организовано производство искусственного (синтетического) рутила из ильменитовых концентратов [2, 3]. С этой целью разработаны и применяются различные технологические процессы [3, 23]: Becher процесс (Outokumpu Technology – Финляндия); Benilite процесс (США); процесс компании Western Titanium (Австралия); Oceanic-процесс (Канада); Chlorine-процесс (Австралия); NewGenSR процесс (Финляндия-Австралия); Процесс Mintek (Южная Африка); Murso процесс (Австралия-Япония); Tiomin (TSR) процесс (Канада); Neubach процесс (Германия); AustracERMS/EARS процесс (Австралия) и т.д. Все эти технологии основаны на процессах «восстановительный обжиг-выщелачивание» ильменитовых концентратов. Концентраты либо после окислительного обжига, либо без него подвергают восстановительному обжигу, а затем выщелачиванию для удаления железа и других примесных компонентов. В качестве выщелачивающих агентов используют серную или соляную кислоты, хлорное железо, хлористый аммоний, тетрахлорид титана и другие агенты. Конечный продукт после сушки и прокаливания содержит 90-98% TiO_2 . На базе этих способов работают заводы в Австралии, Японии, Малайзии, на острове Тайвань, в Индии, США и т.д. Большую часть синтетического рутила получают в основном по двум технологиям: Becher процесс и Benilite процесс. Решающее значение для осуществления эффективного промышленного производства синтетического рутила имеет использование в этом процессе дешевых реагентов, а также возможность их регенерации при низких издержках производства.

Основными производителями пигментного TiO_2 хлорным способом являются США, Германия и Япония, а металлического титана – Китай, Россия, Казахстан, Украина, США, и Япония. В небольшом объеме его получают в Великобритании [5]. В России производство пигментного TiO_2 отсутствует. Лакокрасочная, бумажная и другие области промышленности страны, использующие пигментный TiO_2 , работают на импортном сырье.

С другой стороны Российская Федерация является довольно крупным производителем титановой губки, металлического титана и его сплавов (28% общемирового производства) [6]. Крупнейшим производителем титана является Корпорация ВСМПО – АВИСМА (г. Березники), которая глубоко интегрирована в мировую авиакосмическую индустрию и является для многих компаний основным стратегическим поставщиком изделий из титана. Партнеры корпорации - ведущие мировые авиастроительные компании: Boeing, Airbus, SNECMA, General Electric, Rolls Royce, Pratt & Whitney и др. Всего - более 300 фирм в 48 странах мира. ВСМПО поставляет на экспорт 70 % своей титановой продукции, 30 % идет на внутренний рынок [1]. Основным российским потребителем титана является авиакосмическая отрасль.

Березниковский титаномагнийевый комбинат использует для производства титановой губки в качестве сырья ильменитовые концентраты Вольногорского ГМК (Украина), содержащие около 63,5% TiO_2 . Кроме того, ильменитовый концентрат на российском рынке может быть использован для производства пигментного диоксида титана. Для предприятий электродной индустрии рутил является одним из главных компонентов обмазки сварочных электродов. Все эти предприятия страны вынуждены импортировать титановое сырье, что делает Россию зависимой от зарубежных государств [6].

Несмотря на наличие в недрах России значительного количества разведанных месторождений титана, степень их промышленного освоения довольно низкая. В России в отличие от мировых практически полностью отсутствуют рутиловые месторождения и в тоже время имеется большое количество других типов месторождений, не имеющих аналогов за рубежом. Практически все руды обладают сложным минералогическим составом и труднообогатимы. Добыча титаносодержащих концентратов ведется пока только попутно, ни одно собственно титановое месторождение не разрабатывается на полную мощность.

С целью создания собственной сырьевой базы для производств титана и его пигментного диоксида в России требуется разработка новых способов

переработки российского нетрадиционного титанового сырья. В сложившихся условиях Ярегское месторождение является наиболее привлекательным, так как на его долю приходится около половины промышленных запасов титанового сырья России.

1.3. Нефтеносные лейкоксеновые песчаники Ярегского месторождения

В области Среднего и Южного Тимана находится три метаморфизованных россыпи с промышленными титановыми рудами: Ярегская, Пижемская и Ичетьюрская. Минеральный состав данных месторождений довольно сложный, но преобладающими минералами являются лейкоксен, ильменит, рутил и анатаз [24]. Наиболее богатыми из них по запасам титана являются лейкоксеновые песчаники Ярегского месторождения.

Ярегское месторождение нефтеносных песчаников на Тимане (республика Коми) было открыто в 1932 году учеными-геологами Н.Н.Тихоновичем и И.Н. Стрижовым. С 1939 года, как только на Тимане впервые был обнаружен лейкоксен, месторождение перешло к стадии разработки [7, 25, 26]. По государственному балансу России это месторождение содержит порядка 40% запасов титана [6]. Месторождение является многоэтажной метаморфизованной россыпью прибрежно-морского типа, погребенной на глубинах 150-280 м [27, 28].

Титановое оруденение и нефтеносность встречаются во всех песчаных отложениях. Рудоносный пласт представляет собой сцементированные нефтеносные кварцевые песчаники с лейкоксеном протяженностью 19 км и шириной – 3-5 км. Выделяются три рудных горизонта: верхний, средний и нижний. Все основные балансовые запасы приурочены к нижнему горизонту, представляющему собой пологозалегающую в северо-западном направлении (под углом 15°) залежь [21]. Средняя мощность балансовых пластов составляет 13 м. Балансовые руды месторождения представлены несколькими типами, различающимися по своей зернистости (мелкозернистые, разнозернистые и грубозернистые), а также по степени водо- и нефтенасыщенности. Рудные пески

Ярегского месторождения отличаются наиболее высоким по сравнению с другими россыпными месторождениями содержанием TiO_2 . Главным титансодержащим минералом песчаников является лейкоксен. Он представляет собой рутил-анатазную матрицу, заполненную микродисперсными включениями кремнезема [27].

Для месторождений Южного Тимана, включая Ярегское, установлены четыре разновидности лейкоксена: лейкоксенизированный ильменит, рутиловый, анатазный и рутил-анатазный лейкоксены. Плотность разновидностей лейкоксена изменяется в пределах 2,6-3,3 г/см³. В среднем в Ярегском месторождении в нефтеносных песчаниках содержится 73% рутилового лейкоксена, 16% рутил-анатазного, 9% анатазного и 2% лейкоксенизированного ильменита. В водонасыщенных песчаниках увеличивается количество анатазного лейкоксена (14,5%) и измененного ильменита (6%) и уменьшается содержание рутилового лейкоксена (59,4%) [27].

Лейкоксен представляет собой промежуточную минеральную форму выветривания между ильменитом и рутилом или анатазом, образующуюся в процессе выноса железа из ильменита [7, 8]. На последней стадии лейкоксенизации в благоприятных условиях происходит перекристаллизация различных полиморфных модификаций TiO_2 с образованием крупных зерен рутила. В случае Ярегского лейкоксена перекристаллизации в крупнозернистый рутил не произошло, вероятно, из-за заполнения пустот от вынесенного Fe_2O_3 вторичным кварцем. Лейкоксен так же может образоваться в результате выветривания других титановых минералов: сфена, перовскита и титанотанталониобатов [29]. Для лейкоксена, образующегося в результате изменения сфена, характерно более низкое содержание титана по сравнению с лейкоксеном по ильмениту.

Таким образом, лейкоксен Ярегского месторождения представляет собой не отдельную минеральную фазу, а полиминеральный кристаллический агрегат, представленный рутилом, анатазом, ильменитом, кварцем и хлоритом, находящимися в тонком проращении. Кроме титана и кремния в лейкоксене

присутствуют железо, алюминий, а также примеси хрома, тантала, ниобия и редких земель. Под микроскопом видно, что лейкоксен представляет собой сагенитовые сростки, в которых рутил (псевдоморфоза по ильмениту) сохраняет ориентацию кристаллографических направлений ильменита. Кварц при этом занимает пустоты сагенитовой решетки. На рис.1.1 представлены микрофотографии различных зерен лейкоксена.

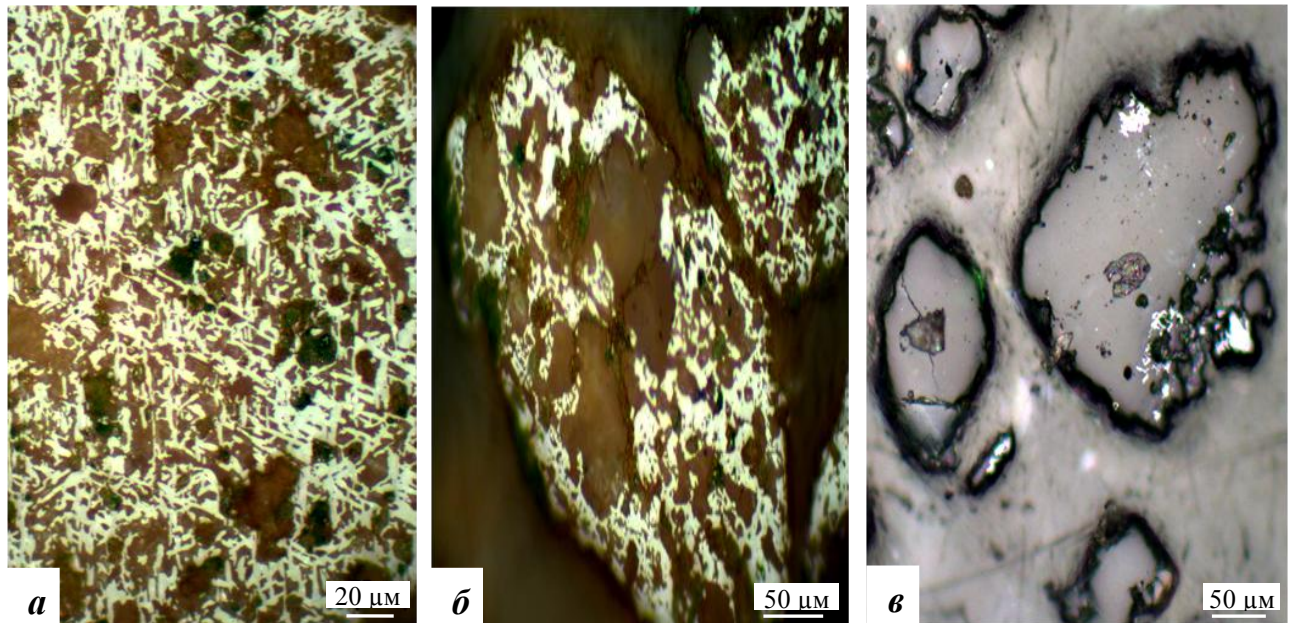


Рис.1.1. Микрофотографии зерен лейкоксена: (а) – сагенитовая структура лейкоксена, (б) – с крупными включениями кварца, (в) – свободные зерна кварца; светлое – рутил, темное – кварц.

Лейкоксен в сравнении с ильменитом отличается более высоким содержанием TiO_2 . Кроме того, в нем иногда содержатся повышенные концентрации ниобия, тантала и редких земель, что позволяет рассматривать его как комплексное сырье [7, 8, 30].

Минералогия титановых россыпей на Тимане и закономерности их образования изучались многими исследователями [6, 7, 25, 31-38]. Ярегские песчаники содержат следующие минералы: кварц, лейкоксен, анатаз, брукит, магнетит, пирит, халькопирит, хлорит, сидерит, циркон, ильменит, рутил, монацит, ставролит, кианит, гранат, ксенотим, монацит, гетит, лимонит и глинистый материал неопределенного состава.

Изучение распределения лейкоксена по классам крупности, проведенное рядом исследователей, показало, что основная масса его сосредоточена в классе $-0,3+0,15$ мм (табл. 1.1). Максимальный размер зерен лейкоксена может достигать 1мм. В классах крупности $-5+1$ мм некоторое количество лейкоксена присутствует в сростках с кварцем. Содержание TiO_2 в лейкоксене колеблется от 50 до 70%, SiO_2 – от 30 до 50% (табл. 1.2).

Таблица 1.1

Распределение лейкоксена по классам крупности [8]

Фракции, мм	Содержание, %
$-0,3 + 0,2$	22,4
$-0,2 + 0,15$	22,5
$-0,15 + 0,10$	15,7
$-0,10+0,074$	7,3
$-0,074+0,044$	8,4
$-0,044+0,03$	10,0
$-0,03$	13,7

Основным носителем циркония в рудах является минерал циркон. Концентрируется он в тонкозернистых и среднезернистых песчаниках в виде мелких зерен. Среднее содержание ZrO_2 по подсчету запасов составляет порядка 0,061% [7, 8], в том числе по промышленным категориям – 0,077%. Часть оксида циркония связана с неизвлекаемым классом крупности циркона и его рассеянностью в легкой фракции в виде мельчайших образований. С самим цирконом связано 40-50% ZrO_2 , с лейкоксомом – 5-8% ZrO_2 . Таким образом не менее 40-45% ZrO_2 находится в неизвлекаемой форме и уходит в шламовую фракцию.

Химический состав лейкоксена Ярегского месторождения [34-35, 37]

Компоненты	Среднее содержание, %
TiO ₂	50-70
SiO ₂	30-50
Al ₂ O ₃	2,6 – 7,73
Fe ₂ O ₃	до 2,8
FeO	до 0,3
MnO	до 0,14
MgO	до 0,16
CaO	до 0,2
Na ₂ O	до 1,35
K ₂ O	до 0,16

На Ярегском месторождении балансом запасов учтено по промышленным категориям 219,4 тыс.т редкоземельных элементов (1,2% от общероссийских) и по категориям С₂ – 811,7 тыс.т при среднем содержании 0,04%. В государственном резерве находятся 203,2 тыс. т запасов кат. А+В+С₁ и все запасы категории С₂. Руды месторождения содержат в среднем порядка 0,04% РЗЭ. Установлено, что с лейкоксомом и цирконом связано около 30% редких земель, остальная их часть рассеяна в других минералах.

В Ярегской руде собственные минералы ниобия и тантала не обнаружены. Основное количество этих элементов находится в лейкоксене, где они изоморфно замещают железо и, возможно, титан. Содержание в рудах Nb₂O₅ – 0,0119%, Ta₂O₅ – 0,0005% [7, 8]. Незначительное количество тантала и ниобия связано с сидеритом. Ниобий более рассеян в породообразующих минералах, чем тантал, поэтому относительная концентрация в шламовых фракциях ниобия в 1,5 раза выше, чем тантала.

В Ярегских песчаниках обнаружены минералы, содержащие уран и торий. Источником радиоактивности могут быть барит, ксенотим, монацит, флюорит и

циркон. В Ярегских рудах встречается монацит в количестве единичных знаков. Он присутствует в виде агрегатов и мелких кристаллов размером менее 0,006 мм. Ксенотим и флюорит обнаружены в электромагнитных фракциях классов $\pm 0,06$ мм [7].

Залежь тяжелой высоковязкой нефти в песчаниках нижнего пласта на глубинах 120-210 м по размерам и запасам является одним из основных объектов, определяющих промышленное значение Ярегского месторождения. Протяженность залежи в региональном направлении с северо-запада на юго-восток около 37 км, общая площадь нефтеносности около 127 км. Максимальная высота залежи на Ярегской структуре около 85 м. Залежь классифицируется как пластовая сводовая, литологически ограниченная и местами тектонически-экранированная с юго-запада. Нефтеносные слои титаносодержащих песчаников Ярегского месторождения содержат 6-9% тяжелой нефти, 10-12% TiO_2 и около 80% SiO_2 [6]. Нефть представлена в виде тяжелых фракций. Тяжелая нефть Яреги позволяет производить высококачественные нефтепродукты: медицинские масла, битумы, газойли и многое другое.

При разработке Ярегского месторождения возникают проблемы, связанные с тем, что нижняя часть продуктивного горизонта находится на глубине 150-200 м. На сегодняшний день имеется ряд технологий добычи нефтеносного песка термошахтным методом. Данный способ представляет собой сочетание дренажной шахтной разработки с методами искусственного воздействия на пласт теплоносителями [39-43].

В Канаде имеется опыт отработки подобных объектов. Канада обладает обширными запасами вязкой нефти и битумов. Месторождения находятся в северной части Западно-Канадского осадочного бассейна, оцениваемые геологические запасы которого составляют 1,7 трлн баррелей, и размещаются в основном на трех месторождениях – Атабаска, Колд-Лейк и Пис-Ривер. По данным на 2010 год [44], Канада добывает более 1,2 млн баррелей битумов в день. Выбор технологии при их добыче обуславливается глубиной залегания песчаного слоя.

Хвосты переработки битуминозных песков после извлечения из них битума содержат около 30% тяжёлых минералов. В основном они представлены такими минералами как ильменит, лейкоксен и циркон. Базирующаяся в Торонто компания Titanium Corporation разрабатывает проект по извлечению титаносодержащих минералов и циркона из хвостов переработки битуминозных песчаников, добываемых на месторождении Атабаска на севере провинции Альберта. Процесс переработки хвостов включает два основных этапа: выделение в концентрат тяжелых минералов битумных хвостов, разделение концентрата в конечные продукты: циркон, ильменит и лейкоксен. Ильменитовый концентрат содержит до 64-66% TiO_2 , лейкоксеновый – 70-84% TiO_2 [44]. Получаемые титаносодержащие конечные продукты направляются на производство пигментного TiO_2 .

В отличие от лейкоксена месторождения Атабаска лейкоксен Ярегского месторождения является более бедным по титану (57-65% TiO_2) и содержит до 30% SiO_2 , находящегося в тонком проращении с рутилом в зернах рудного вещества. Это обстоятельство требует применения дополнительного химического метода обескремнивания лейкоксена для получения качественного титанового сырья - искусственного рутила или подобного богатого по титану продукта.

1.4. Состояние и перспективы использования нефтеносных лейкоксеновых песчаников Ярегского месторождения

Начиная с 1958 года, исследованиями по обогатимости нефтеносных лейкоксеновых песчаников занимались ведущие организации СССР – Институт металлургии (ИМЕТ) АН СССР, Всесоюзный научно-исследовательский институт природных газов (ВНИИПГ), Институт Уралмеханобр, Государственный институт редких металлов (Гиредмет), ПечорНИПИнефть, Центральный научно-исследовательский горно-разведочный институт (ЦНИГРИ), отдел химии Коми научного центра и другие организации. Работы проводились на песчаниках верхнего и нижнего горизонтов. Песчаники верхнего горизонта отличаются более высоким содержанием железистых минералов – в частности сидерита. Песчаники

нижнего горизонта исследовались только в небольшом объеме в лабораторных условиях.

ЦНИГРИ подразделяет нефте-лейкоксовые песчаники месторождения на четыре технологические разновидности: лейкоксовую, нефтеносно-лейкоксовую, лейкоксено-сидеритовую и нефте-лейкоксено-сидеритовую. К нефтеносным относятся песчаники с содержанием нефти 5% и выше, к сидеритовой – песчаники с содержанием сидерита выше 2%. Две последние разновидности наименее распространены и в основном находятся в песчаниках верхнего горизонта. Исследования, относящиеся к ним, включают следующие разработки [7]:

- В ИМЕТ РАН была предложена электромагнитная схема обогащения, которая включает отмывку от нефти с помощью CCl_4 или H_2O , предварительный магнетизирующий обжиг песчаников при температуре 1160-1200°C и последующее двухстадийное электромагнитное обогащение. В результате обогащения получается два продукта: железный концентрат, состоящий из оксидов железа (до 76%), который выделяется при 4 кЭ; титановый концентрат (сод. TiO_2 до 42%), выделенный при перемешивании в слабом магнитном поле при 1 кЭ [45-47].

- Урахмеханобром была предложена агломерационная флотация смесью олеиновой кислоты и керосина (1:1), с предварительным удалением нефти гидромеханическим отмывом. Полученный концентрат доводится с применением обжига и автоклавного выщелачивания. В результате на выходе получают концентрат, содержащий 62,2% TiO_2 при извлечении до 65%.

- По результатам исследований песчаников во ВНИИПГ были предложены две схемы обогащения, включающие коллективную лейкоксено-сидеритовую либо их селективную флотацию. В качестве реагентов-собирателей рекомендованы: олеиновая кислота, окисленный и осветительный керосин. По предложенным схемам в лабораторных условиях были получены концентраты с содержанием 40-44% TiO_2 при извлечении титана 51-67%. При обогащении лейкоксено-сидеритового типа песчаников, содержащих до 1% нефти, ВНИИПГ

рекомендовал флотацию в щелочной среде таловым маслом и керосином (1:2). Флотационный концентрат подвергался магнетизирующему обжигу (700°C) и последующей электромагнитной сепарации для удаления сидерита. При этом в лабораторных условиях был получен концентрат с содержанием $50,1\%$ TiO_2 при извлечении $75,5\%$. Кроме того, во ВНИИПГ проводились работы по повышению качества нефтетитанового концентрата и по выделению из него нефти [48].

Лейкоксеновые концентраты, получаемые описанными способами, отличаются низким содержанием TiO_2 при довольно больших потерях титана с хвостами.

Лейкоксеновая и нефтеносно-лейкоксеновая разновидности ярегских песчаников наиболее часто встречаются на месторождении. Именно они составляют основу промышленных запасов титана. Наибольшее число более ранних исследований выполнено на пробах песчаников этого типа. В основу технологии обогащения песчаников нижнего горизонта было положено флотационное обогащение.

Для нефтеносно-лейкоксеновых песчаников были разработаны следующие флотационные схемы обогащения, в которых используются собирательные свойства нефти [48-49]:

- технология обогащения с использованием только собирательных свойств нефти (Гиредмет и ВНИИПГ);
- обогащение с добавлением собирателя для доизвлечения из хвостов лейкоксена, нефлотированного нефтью (ВНИИПГ и ЦНИГРИ);
- схема с подачей собирателя в голову процесса (Уралмеханобр, ЦНИГРИ и ВНИИПГ).

В результате проведенных исследований для обогащения нефтеносных песчаников была принята флотационная схема [7, 50-51], которая представлена на рис.1.2. После измельчения нефтетитановой руды до $0,3$ мм и её флотации с тремя-четырьмя перемешиваниями получают флотационный коллективный концентрат с содержанием 50% TiO_2 . Извлечение титана в концентрат составляет $85-88\%$. Засчет естественной нефтенасыщенности руды был предложен способ

безреагентной флотации, согласно которому в качестве собирателя используется сама нефть [52]. Флотация проводится при pH 8-9, который устанавливается за счет введения карбоната натрия (кальцинированная сода техническая). Извлечение нефти в коллективный нефтеминеральный концентрат составляет 95% [7].

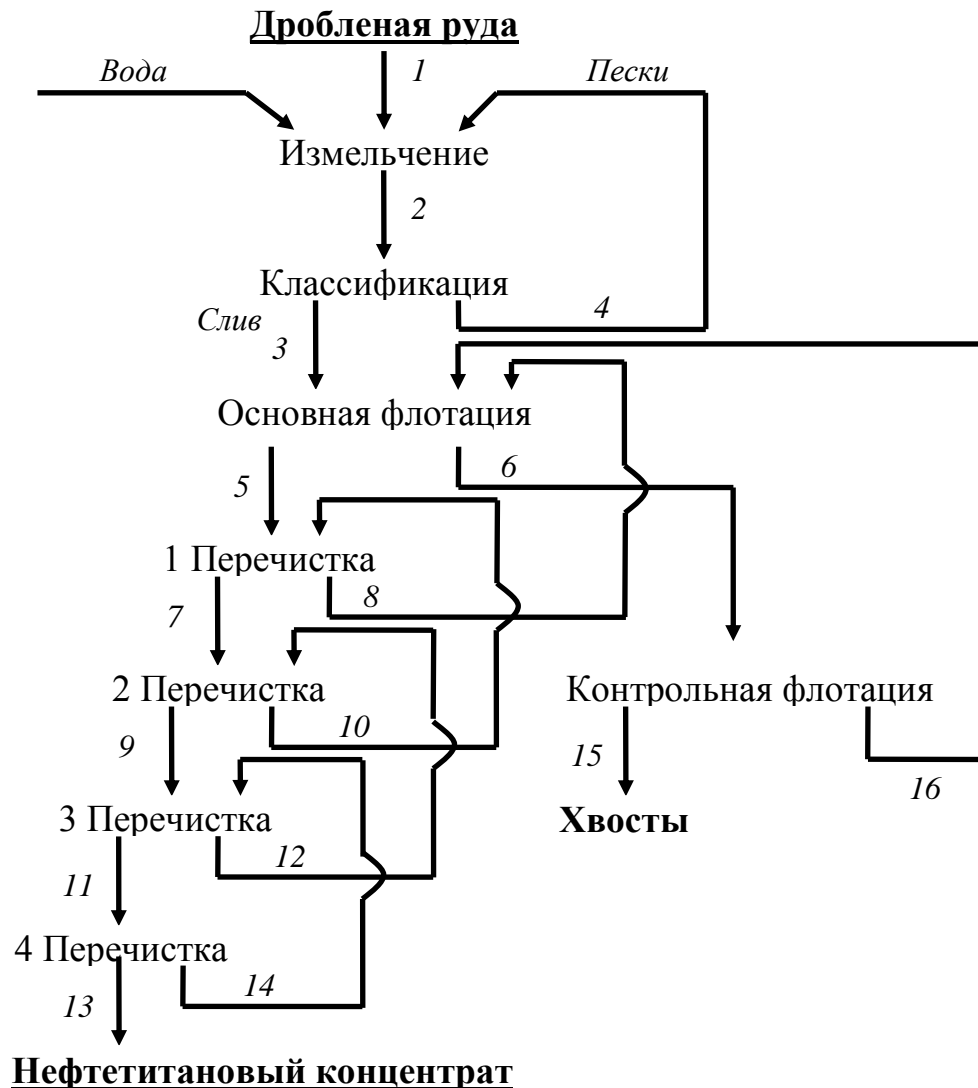


Рис.1.2. Технологическая схема флотации нефтеносной руды. [7]

Следующим этапом в процессе технологической переработки руды является отделение нефти от минеральной фазы. Ранние разработки по данному этапу предлагали обжиг флотоконцентрата с использованием тепла от сжигания нефти для технологических и бытовых нужд [50, 51]. Позднее была разработана более эффективная в экономическом и экологическом отношении технология – извлечение нефти методом экстракции органическим растворителем (в частности

бензином) с его регенерацией [51]. Извлечение нефти из концентрата при этом составляет 90%, а содержание ее в флотационном концентрате снижается до 2-3%. Таким образом, на данном этапе получают первый товарный продукт – высокоценную (нафтенно-асфальтного типа) нефть.

Выделение нефти с ее доводкой до товарных кондиций позволяет снизить себестоимость флотационного концентрата на 20%. Ярегская нефть как уже было отмечено выше обладает рядом специфических свойств и потому является ценным сырьем для нефтеперерабатывающей промышленности, из которой можно производить незамерзающие при низких температурах осевые смазки, шлакобитумы и другие продукты [39]. Поэтому ее желательно получать в естественном состоянии.

Получающиеся в результате обогащения нефтеносных песчаников кварцевые хвосты также представляют промышленную ценность. Как показали исследования, они могут использоваться в качестве строительных песков, силикальцита и для других целей [7].

После отделения нефти флотационный концентрат подвергают окислительному обжигу во вращающейся печи при 800-1000°C с целью удаления остатков органической фазы, летучих карбонатов, пиритной серы, а также воды. В качестве топлива используют природный газ. Полученный лейкоксеновый (кремнисто-титановый) концентрат отличается высоким содержанием кремнезема (40-45% SiO_2). Извлечение титана в концентрат составляет 75-85%. Лейкоксеновый концентрат имеет следующий химический состав, %: TiO_2 47-52; SiO_2 41-45; Fe_2O_3 2-3; Al_2O_3 2-2,5; CaO 0,3; MgO 0,5; $(\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O})$ 0,2-0,4; P_2O_5 0,1-0,15; V_2O_5 0,1; ZrO_2 0,23; Nb_2O_5 0,063; Ta_2O_5 0,005; РЗЭ 0,2 [54]. Носителем Al_2O_3 в концентрате являются, в основном, глинистые шламы, часть его входит в состав лейкоксена. Железо содержится во всех классах концентрата. В шламах его больше, чем в концентрате.

Из 40-45% содержащегося в концентрате кремнезема около половины приходится на тонкодисперсный кварц, сросшийся с рутилом внутри зерен лейкоксена. Другая половина кремнезема представлена отдельными зернами

кварца примерно той же крупности, что и лейкоксен (рис.1.1). Показано, что этот кварц имеет флотационную активность, близкую к активности лейкоксена, и поэтому не удаляется при флотации.

Попытка снижения содержания диоксида кремния в концентрате с применением дешламации позволяет повысить содержание TiO_2 до 60%. Однако при этом в хвостах содержание TiO_2 достигает 40-42% и только около 75% извлекаемого титана переходит в богатый концентрат. Помимо этого в случае получения богатого концентрата схема флотации значительно усложняется.

Полученный с применением флотации лейкоксеновый концентрат является низкокачественным нестандартным титановым сырьем, который, как по содержанию титана, так и по технологическим свойствам не удовлетворяет требованиям производства металлического титана и пигментного TiO_2 любым способом.

Известно, что чем больше титановые концентраты лейкоксенизированы и рутилированы, тем труднее они разлагаются серной кислотой [53, 54]. Использованию измененных и рутилированных титансодержащих концентратов в производстве диоксида титана сернокислотным способом препятствуют трудности осуществления процесса разложения, заключающиеся в том, что взаимодействие этих концентратов с H_2SO_4 протекает при более высоких температурах и концентрации серной кислоты и сопровождается низким экзотермическим эффектом. Разложение возможно только при условии подвода тепла в зону реакции от внешнего источника, что трудно реализуемо в промышленных условиях. Подвод тепла к реакционной массе в процессе реакции представляет сложную техническую задачу, так как по мере протекания реакции масса постепенно загустевает и превращается в твердый «спек», что затрудняет ее перемешивание и тем самым резко снижает интенсивность теплообмена. Поэтому многочисленные исследования по сернокислотному разложению лейкоксенового концентрата не увенчались успехом [46, 55-56].

Для повышения химической активности лейкоксеновых концентратов ИМЕТ УрО РАН и Челябинским филиалом НИПРОИНС предложен способ

высокотемпературного (1000-1350°C) восстановительного обжига их с целью перевода рутила в легко растворимую в серной кислоте титансодержащую фазу – аносовит (Ti_3O_5). Проведенные исследования показали принципиальную возможность термической активации лейкоксеновых концентратов, но осуществление процесса восстановительного обжига концентрата с переводом TiO_2 в более активную фазу – аносовит (Ti_3O_5) в промышленных условиях из-за высокого кислородного потенциала парогазовой атмосферы в отапливаемых обжиговых печах связано с определенными трудностями [57-60].

В ИМЕТ УрО РАН также разработан и предложен другой способ переработки лейкоксенового концентрата с получением пигментного TiO_2 [57]. В этом способе для снижения температуры сернокислотного вскрытия сырья лейкоксеновый концентрат с кальцийсодержащими добавками (перовскитовый концентрат или известняк) и коксиком в начале плавят в электропечи, затем полученный шлак перерабатывают по сернокислотной технологии. Применение электроплавки концентрата значительно увеличивает энергетические затраты процесса и удорожает себестоимость получаемой продукции.

Как было отмечено выше, производство титана и пигментного TiO_2 хлорным способом требует использования высококачественного титанового сырья. Поэтому возникает необходимость повышения содержания титана в лейкоксеновом концентрате. В связи с этим, проводились в различных направлениях исследования по химическому обогащению лейкоксенового концентрата щелочными методами с получением богатых по титану продуктов: спекание или сплавление концентрата с содой [47, 61-62] или едким натром с последующей гидрометаллургической обработкой спека [63, 64]; автоклавное выщелачивание обожженного флотационного лейкоксенового концентрата растворами едкого натра. Эти щелочные способы требуют большого расхода дефицитных реагентов - соды, едкого натра и др.

В результате проведенных исследований были разработаны два проекта в 1961 и 2002 гг. по созданию производства пигментного TiO_2 хлорным способом.

Однако из-за низких технико-экономических показателей эти проекты не были реализованы.

Помимо этого, проводились работы и в других направлениях:

— переработка кремнисто-титанового концентрата путем хлорирования с углеродистым восстановителем. Предварительно шихту с концентратом и углеродистым восстановителем подвергают термической обработке, проводя процесс до начальной стадии карбидизации оксида кремния, а затем шихту подвергают коллективному хлорированию (700-1200°C) с последующим разделением и очисткой тетрахлоридов титана и кремния [65];

— фторирование лейкоксенового концентрата различными фторсодержащими реагентами [66-69] с последующей обработкой для получения искусственного рутила;

— карботермическое восстановление в вакууме с возгонкой SiO и его последующим осаждением на подложку [53-54, 70-71];

— карботермическое восстановление с последующей обработкой измельченного спека карбидов водным раствором азотной кислоты для отделения карбида кремния и осаждения из раствора гидрооксидов [72];

— карбонитридизация лейкоксенового концентрата, кислотное разложение тусина с получением технического карбида кремния и пигментного диоксида титана для создания радиопоглощающей и огнеупорной керамики [73-75].

Помимо этого, лейкоксеновый концентрат предлагалось использовать в качестве подшихтовки при получении: абразивных материалов [76, 77], пенокерамических материалов [78, 79], сырьевой смеси для производства блоков и кирпичей [80], электродных покрытий для сварки сталей и нагревателей для микроволновых печей [81].

Однако эти работы могут быть реализованы только в небольших масштабах и они не решают проблемы использования огромных запасов лейкоксеновых руд Ярегского месторождения.

Таким образом, несмотря на проведение в течение около полувека многочисленных исследований, проблема использования труднообогатимых

титановых руд Ярегского месторождения как титанового сырья в настоящее время остается еще нерешенной. Для эффективного использования ярегских лейкоксеновых руд в качестве крупного источника титанового сырья требуется принципиально новый подход к решению данной проблемы.

Учитывая большую актуальность сырьевой проблемы титана для России, в последние годы в ИМЕТ РАН были проведены исследования по разработке нового эффективного направления использования нефтеносных лейкоксеновых песчаников Ярегского месторождения с получением искусственного рутила и синтетического волластонита – универсального многофункционального материала для производств высокотемпературной керамики, тепло- и электроизоляционных материалов и т.д. [82-98].

Согласно этому направлению лейкоксеновый концентрат после удаления нефти подвергается магнетизирующему обжигу в восстановительных условиях для повышения магнитных свойств титансодержащих минеральных фаз. Обоженный концентрат после охлаждения направляют на электромагнитную сепарацию для удаления свободных зерен кварца. То есть, окислительный обжиг лейкоксенового концентрата по ранее принятой схеме заменяется восстановительным обжигом. В дальнейшем титановый концентрат подвергается обескремниванию химическими способами с получением двух продуктов – синтетического рутила и синтетического волластонита. Разрабатываемая технологическая схема процесса экологически чистая и замкнута по растворам. Твердым отходом процесса является кварц, который может быть использован для производства строительных материалов, жидкого стекла и в металлургической промышленности. При этом достижения высоких показателей разрабатываемого технологического процесса сильно зависят от условий магнетизирующего обжига лейкоксенового концентрата. Детальные исследования по разработке физико-химических основ магнетизирующего обжига лейкоксенового концентрата явились целью данной диссертационной работы.

В рамках работы проводились фундаментальные исследования восстановления лейкоксенового концентрата твердым углеродом и водородом,

установлены общие закономерности процессов, протекающих при восстановлении; определены основные параметры восстановления, обеспечивающие повышение магнитных свойств рудного вещества; выявлены факторы, влияющие на магнитную восприимчивость продуктов восстановления лейкоксенового концентрата. В результате разработан новый процесс и физико-химические основы магнетизирующего обжига лейкоксенового концентрата, позволяющие полную очистку рудного вещества от пустой породы (свободного кварца) с применением метода электромагнитной сепарации. Разработанный процесс применим как к лейкоксеновому концентрату, так и первичному рудному сырью после извлечения нефти и удаления крупных фракций пустой породы грохочением.

Выводы по главе 1

1. На основе анализа литературных источников показано, что Ярегское месторождение нефтеносных лейкоксеновых песчаников характеризуется уникальным генетическим типом и высоким содержанием титана (10-12% TiO_2) в руде. В нем сосредоточено 40% промышленных запасов титана. Такой огромный масштаб Ярегского месторождения может стать основой для создания устойчивой сырьевой базы титана в России.

2. Песчаники Ярегского месторождения содержат 6-9% тяжелой нефти, 10-12% TiO_2 и около 80% SiO_2 . Основным титаносодержащим минералом месторождения является лейкоксен, представляющий собой тонкое прорастание рутила (анатаза) и кварца, содержание которых колеблется в пределах 50-70% и 45-25%, соответственно.

3. При обогащении ярегских песчаников по ранее предложенному флотационному методу получается черновой лейкоксеновый концентрат (45-50% TiO_2) с высоким содержанием кремния (40-45% SiO_2), что не позволяет его использовать в качестве сырья для производства металлического титана и пигментного TiO_2 .

4. Для решения проблемы использования лейкоксеновых руд Ярегского месторождения требуется разработка принципиально новых решений по разделению рутила и кварца, входящих в состав лейкоксенового концентрата.

ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Материалы и реагенты

В работе использовались следующие материалы и реагенты:

1. Пробы лейкоксенового концентрата Ярегского нефтетитанового месторождения (45-50% TiO_2 , 40-45% SiO_2 , 2,5-3,5% Fe_2O_3), полученные при обогащении нефтеносных песчаников флотационным методом с последующим окислительным обжигом при 800-1000°C.
2. Проба исходной нефтеносной руды.
3. Углерод технический высокодисперсный (сажа).
4. Аргон высокочистый.
5. Водород марки Ч.
6. Углекислый газ марки Ч.

2.2. Методика проведения эксперимента

Последовательность проведения эксперимента схематично изображена на рис.2.1.

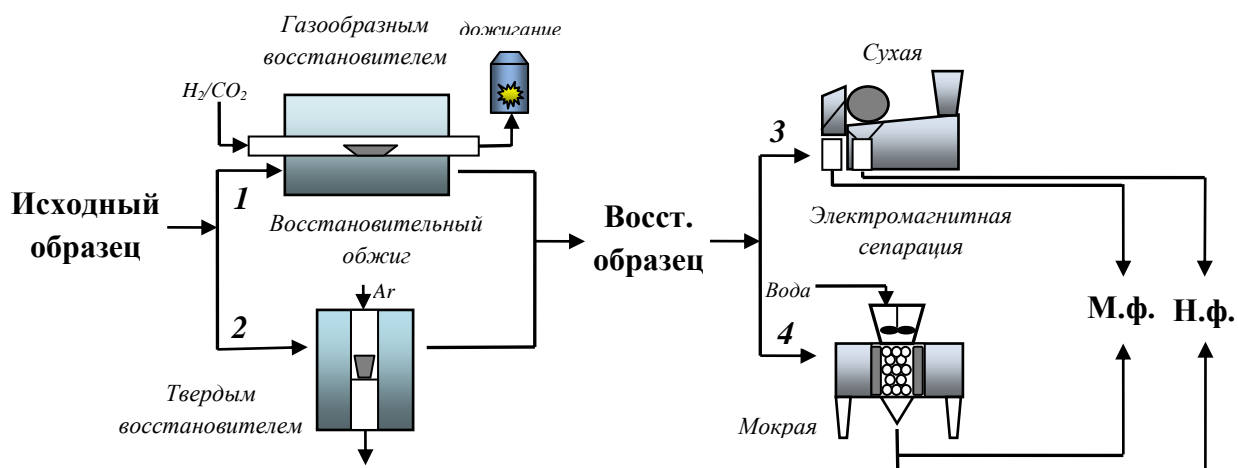


Рис.2.1. Схема последовательных операций при проведении эксперимента.

Исследуемый материал подвергали восстановительному обжигу. При этом в зависимости от типа используемого восстановителя, обжиг осуществлялся в двух

типах электропечей. Исследуемыми параметрами в процессе обжига являлись температура, продолжительность, количество твердого восстановителя или состав восстановительной газовой фазы. После обжига, восстановленный образец подвергался электромагнитной сепарации в широком интервале магнитного поля (0-16 кЭ) с целью исследования изменения магнитных свойств после восстановления. Материал крупностью более 0,05 мм разделялся сухим методом. При сепарации более мелких классов крупности использовался электромагнитный сепаратор для разделения мокрым методом. Продуктами сепарации являлись магнитная и немагнитная фракции.

2.3. Восстановительный обжиг лейкоксенового концентрата

2.3.1. Восстановительный обжиг твердым восстановителем

Обжиг лейкоксенового концентрата проводился в лабораторной вертикальной трубчатой электропечи. Электропечь представляет собой стальной цилиндрический кожух, футерованный изнутри огнеупорным материалом из оксида алюминия. Разогрев печи проходит в автоматическом режиме, при достижении необходимой температуры его переводили в автоматический. Контроль температуры осуществлялся автоматически измерительным прибором Р-111 с использованием платино-платинородиевой термопары.

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. После обжига фиксировалось изменение массы образцов на электронных весах. Материал извлекался из тигля, пропускался через сито 0,05 мм для отделения пыли.

Состав шихты с твердым восстановителем определялся по необходимой степени восстановления концентрата и отличался количеством сажи (масс.%). Минимальное количество сажи (x_{\min}) было рассчитано на восстановление

содержащегося в концентрате Fe_2O_3 до FeO и составило 0,15% от массы концентрата. Для восстановления TiO_2 до низших оксидов дополнительно вводили определенное количество сажи. Сажу предварительно сушили при 100-105°C для удаления влаги. Смесь тщательно перемешивали и помещали в алундовый тигель. Тигель с навеской после взвешивания накрывали графитовой крышкой (для предотвращения доступа воздуха) и помещали в лабораторную электропечь.

2.3.2. Восстановительный обжиг газообразным восстановителем

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 с углекислотой 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 10°C/мин, затем в холодной зоне). После охлаждения восстановленных образцов определялось изменение их массы.

2.4. Сухая электромагнитная сепарация

Сухая электромагнитная сепарация проводилась на лабораторном электромагнитном сепараторе марки ЭВС-10-5. Сепаратор предназначен для сухого разделения слабомагнитных руд и нерудных материалов крупностью 0,1–2 мм на магнитные и немагнитные фракции в диапазоне магнитного поля 0-16 кЭ. В лабораторных условиях может использоваться как анализатор.

Электромагнитная сепарация продуктов восстановления проводилась при напряженностях магнитного поля в диапазоне от 1 до 10 кЭ. Остальные

параметры сепарации были фиксированы. После сепарации, рассчитывался выход магнитной фракции по формуле:

$$\frac{M_{\text{маг}}}{M_{\text{общ}}} * 100\% ,$$

где $M_{\text{маг}}$ – масса магнитной фракции, г;

$M_{\text{общ}}$ – масса исходного образца до сепарации, г.

Затем строились графические зависимости выхода магнитной фракции от температуры обжига концентрата.

2.5. Мокрая электромагнитная сепарация

Для разделения материала крупностью менее 0,05 мм проводилась мокрая сепарация на лабораторном высокополиградиентном сепараторе марки СНЕМ-0,08/0,18x1-МФ методом разделения потока материала на магнитный и немагнитный продукты при напряженности магнитного поля 1-18 кЭ.

В качестве ферромагнитного контактного наполнителя использовалась стальная дробь. В зависимости от крупности материала выбиралась крупность наполнителя по соотношению $d_{\text{ш}}=d_{\text{м}}*100$, где $d_{\text{ш}}$ – диаметр стальной дроби, $d_{\text{м}}$ – крупность сепарируемого материала. В работе использовались шары с $d_{\text{ш}}$ равным 4; 9; 12 мм.

Перед мокрой сепарацией готовилась водная суспензия из исследуемого материала. Затем в магнитном тракте создавалось постоянное магнитное поле и суспензия подавалась в кассету. Для исключения механического застревания немагнитных зерен в наполнителе кассета промывалась водой. Разгрузка накопленного магнитного продукта осуществлялась в результате выполнения двух последовательных действий: снятия внешнего поля до минимального и осуществление импульсного воздействия (подача импульсного потока воды), направленного на разрыв контактов между элементами наполнителя, в результате чего снимается остаточная намагниченность и удерживаемые частицы разгружаются в магнитный продукт.

Полученные продукты после мокрой магнитной сепарации промывали дистиллированной водой, фильтровали, сушили, взвешивали и затем определяли выход магнитной фракции.

2.6. Методы анализа

Рентгенофазовый анализ образцов проводился на дифрактометре ДРОН-3М (Cu K α -излучение). Расшифровка дифрактограмм осуществлялась с помощью программы XRAYAN и базы данных PDF (POWDER DIFFRACTION FILE).

Химический анализ образцов на содержание титана, кремния, железа, магния, натрия, марганца, ванадия, тантала и ниобия были выполнены в ИМЕТ РАН им. А.А. Байкова с помощью классических, спектрофотометрических и рентгеноспектральных методов.

Термодинамический анализ реакций, протекающих в неравновесных условиях восстановления лейкоксенового концентрата, выполняли на основе расчета термодинамического потенциала (свободной энергии Гиббса) в области температур 500-1800К. Для расчета были использованы данные из работы [99]. Термодинамическое моделирование проводили с помощью программного комплекса FACT (Facility for the Analysis of Chemical Thermodynamics). Комплекс оборудован программными средствами для работы с термодинамическими данными и решением задач для металлургии.

Микроскопические исследования исходных и восстановленных образцов проводились на аншлифах на оптическом микроскопе марки Carl Zeiss Axio Scope A1 с программным обеспечением.

Магнитные свойства образцов, синтезируемых в системе FeO-TiO $_2$ -Ti $_2$ O $_3$, измерялись на вибрационном магнитометре VSM (Vibrating Sample Magnetometer) в магнитных полях до 16кЭ в диапазоне температур от 80К до 450К. Были получены температурные зависимости магнитного момента в различных полях. Кроме того, при температурах 80К, 300К и 450К были измерены петли гистерезиса образцов.

ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА МАГНЕТИЗИРУЮЩЕГО ОБЖИГА ЛЕЙКОКСЕНОВОГО КОНЦЕНТРАТА

Как было отмечено в первой главе, в разрабатываемом в ИМЕТ РАН новом направлении комплексного использования лейкоксеновых руд для получения качественного титанового сырья, одним из основных переделов является магнетизирующий обжиг концентрата в восстановительных условиях. В результате этого происходит усиление магнитных свойств рудного вещества, что позволяет легко очистить его от пустой породы с применением электромагнитной сепарации. Изменение магнитных свойств минеральных фаз концентрата в условиях восстановительного обжига связано с присутствием в нем в небольшом количестве оксидов железа (до 3% в пересчете на Fe_2O_3), которые в определенных условиях обжига могут восстанавливаться либо до металлического железа, либо образовывать сложные титансодержащие фазы со слабыми или сильными магнитными свойствами. Чтобы выявить общие закономерности процессов, протекающих в условиях обжига, установить основные факторы, влияющие на магнитную восприимчивость титансодержащих фаз, и определить оптимальные параметры самого обжига возникает необходимость детального изучения восстановительного обжига лейкоксенового концентрата.

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

3.1. Изучение вещественного состава лейкоксенового концентрата и форма нахождения в нем железа

Пробы лейкоксенового концентрата, используемые в исследованиях отличались в основном по гранулометрическому составу. Крупность первой пробы концентрата составляла -0,3мм (85%), а второй пробы -1,0 мм.

Гранулометрический состав обеих проб приведен в таблице 3.1. Средний химический состав проб концентрата следующий (%): TiO_2 – 51; SiO_2 – 40; Fe_2O_3 – 2,5; Al_2O_3 – 4; $\text{CaO} + \text{MgO}$ – 0,7; ZrO_2 – 0,23; P_2O_5 – 0,1; РЗЭ – 0,1; Ni_2O_5 – 0,0186.

Таблица 3.1

Гранулометрический состав проб лейкоксенового концентрата

Класс крупности	Проба 1	Проба 2
+1	-	0,8
-1+0,8	-	0,5
-0,8+0,63	-	1,5
-0,63+0,315	16,5	23,6
-0,315+0,2	35,3	33,5
-0,2+0,1	38,9	29,9
-0,1+0,05	7,3	6,7
-0,05	0,95	0,8

Фазовый анализ исходных проб лейкоксенового концентрата показал, что основными фазами в них являются рутил и кварц (рис.3.1). При изучении концентрата под микроскопом показано, что около половины кварца присутствует в зернах лейкоксена, в виде тонкого прорастания с рутилом (рис.3.2а), а остальная его часть находится в виде свободных зерен или сростков с лейкоксеном (рис.3.2б).

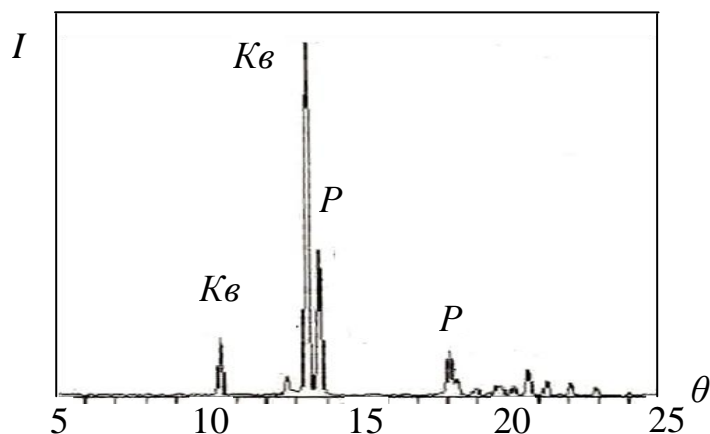


Рис.3.1. Дифрактограмма лейкоксенового концентрата; Р – рутил, Кв – кварц.

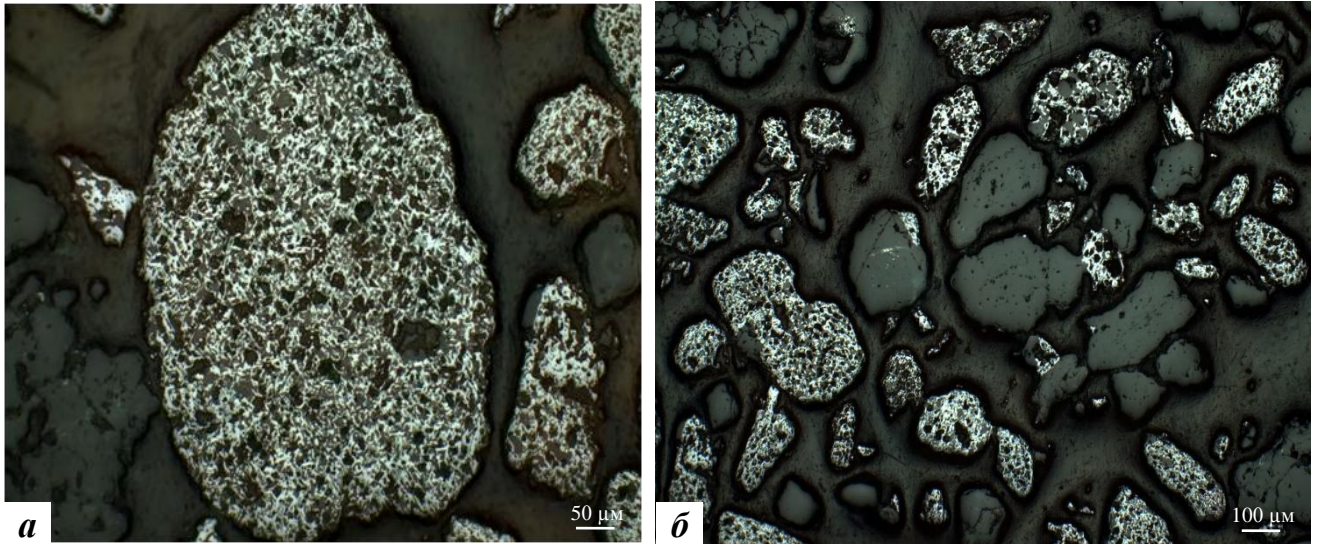


Рис.3.2. Микрофотографии зерен лейкоксенового концентрата; светлое – рутил, темное – кварц.

В связи с тем, что наличие железа в лейкоксеновом концентрате предопределяет основной вклад в придание магнитных свойств титановым фазам, необходимо определить форму нахождения железа в лейкоксене. Минералогия лейкоксеновых руд Ярегского месторождения хорошо изучена и представлена в монографиях [7, 27, 33, 35]. Как было отмечено выше, лейкоксен Ярегского месторождения представляет собой промежуточную минеральную форму выветривания между ильменитом и диоксидом титана, образующуюся в процессе выноса железа из ильменита [7, 8]. Суть лейкоксенизации – это окисление двухвалентного железа в ильмените в трехвалентное, в результате чего оно высвобождается и постепенно выносится из матрицы ильменита. В случае лейкоксена Ярегского месторождения процесс лейкоксенизации не получил полного завершения. В некоторых частях месторождения присутствует лейкоксен с повышенным содержанием железа, которое связано с TiO_2 в виде ильменита [8].

В измененных ильменитах Ярегского месторождения содержание железа в пересчете на Fe_2O_3 изменяется от 19,4 до 5,98%, а в лейкоксенах содержание его существенно не меняется и колеблется в пределах 1-5% [33]. По характеру поверхности зерен и блеску лейкоксен Ярегского месторождения довольно разнообразен. Согласно работе [7] цвет лейкоксена меняется от светло-серого до почти черного. При прокаливании цвет лейкоксена меняется от серого до

буровато-коричневого (при более длительном прокаливании). Указанные изменения окраски связаны с переходом двухвалентного железа в трехвалентное. Помимо этого, среди основной массы зерен лейкоксена встречаются неправильные обломки почти черного лейкоксена, которые представляют собой частично лейкоксенизированный ильменит [7].

В лейкоксеновом концентрате присутствуют в незначительном количестве другие железосодержащие фазы – пирит и сидерит, которые образовались в результате взаимодействия двухвалентного железа, высвободившегося в результате лейкоксенизации ильменита, с углекислотой и сероводородом из нефтяных вод [33].

Согласно результатам РФА в исходном лейкоксене всё железо находится в составе псевдорутила ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{TiO}_2$ (рис.3.3а). Последующий окислительный обжиг, применяемый для удаления нефти при получении концентрата, приводит к превращению псевдорутила в псевдобрукит ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$).

В лейкоксеновом концентрате присутствуют три основных разновидности зерен лейкоксена, отличающихся по содержанию кремния и железа. Большая часть лейкоксена представлена рыжими зернами, в которых содержание Fe_2O_3 в среднем составляет 3%. Небольшая часть лейкоксена присутствует в виде серых зерен, имеющих неправильную форму и являющихся наиболее богатыми по железу (до 4,5% Fe_2O_3) и кремнию (до 55% SiO_2). На дифрактограмме серого лейкоксена присутствует характерный пик псевдобрукита (рис.3.3б). Третьей разновидностью являются зерна светлого лейкоксена, которые наиболее бедны по железу (не более 1,5 – 2% в пересчете на Fe_2O_3), но содержание TiO_2 в них значительно выше (рис.3.3в).

Для определения наличия самостоятельных минералов железа в концентрате, было проведено низкотемпературное восстановление при 800°C в атмосфере водорода. После этого, была выделена магнитная фракция в слабом магнитном поле (300 Э), которая составила 2,2% от массы образца. Было установлено, что в этой фракции содержится 13,8% железа. Но согласно микроскопическому анализу отдельных минералов железа в данной фракции не

обнаружено, практически все железо связано с титансодержащими фазами. В зернах кварца содержится не более 0,5% Fe_2O_3 .

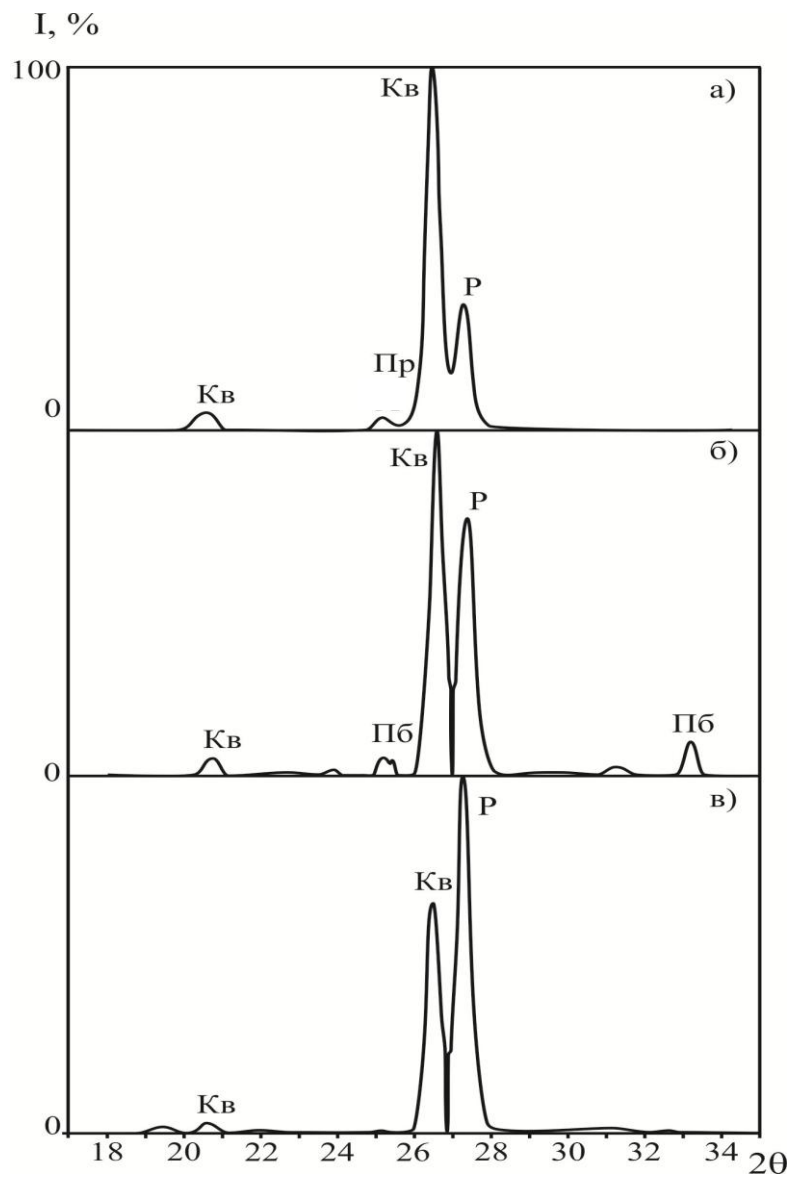


Рис.3.3. Дифрактограммы зерен лейкоксона: а) руда, б) концентрат, серые зерна, в) концентрат, светлые зерна; Р – рутил, Кв – кварц, Пр – псевдорутил, Пб–псевдобрукит.

3.2. Термодинамическая оценка реакций, протекающих при восстановлении лейкоксенового концентрата

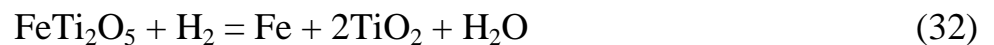
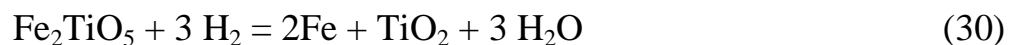
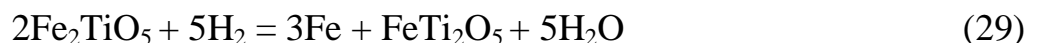
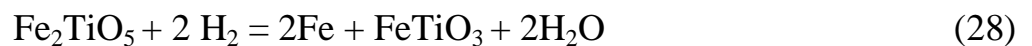
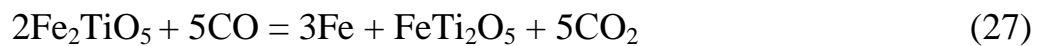
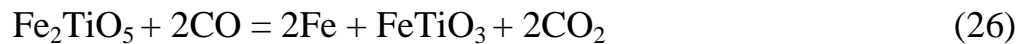
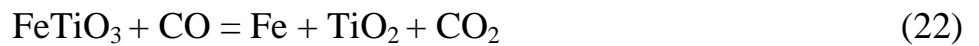
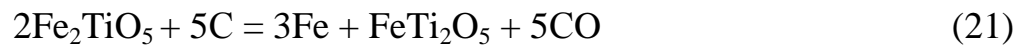
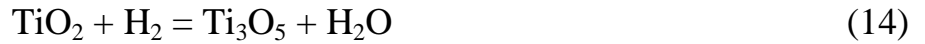
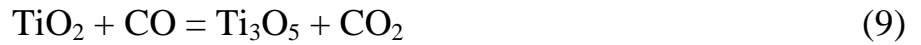
Термодинамика и кинетика процессов, протекающих в системе $TiO_2-Fe_2O_3$ с участием различных восстановителей (C , H_2 и CO), детально изучены разными исследователями [12, 100-105]. Восстановительный обжиг лейкоксенового концентрата преследует цель повышения магнитных свойств рудного вещества для последующей очистки его от зерен свободного кварца. Технологический процесс предусматривает непрерывность материального потока с постепенным нагревом сырья до максимальной температуры в пределах 1100-1300°C и выше. При этом изменение температуры и состава восстановительной газовой фазы существенно влияют на процессы восстановления оксидов железа и титана, а также на фазовые превращения в сложной титансодержащей системе.

В связи с этим для определения вероятности протекания тех и или иных реакций, влияющих на формирования фазового состава в условиях восстановительного обжига лейкоксенового концентрата, были проведены термодинамические расчеты для определения значения энергии Гиббса предполагаемых химических реакций.

Расчеты проводились по уравнению Гиббса $\Delta G_T^o = \Delta H_T^o - T\Delta S_T^o$.

В работе были рассмотрены следующие реакции, которые могут иметь место при восстановлении лейкоксенового концентрата как твердым углеродом, так и газообразными восстановителями (CO , H_2):





Результаты расчетов по определению свободной энергии Гиббса (ΔG) в зависимости от температуры для данных реакций графически представлены на рис.3.4-3.5.

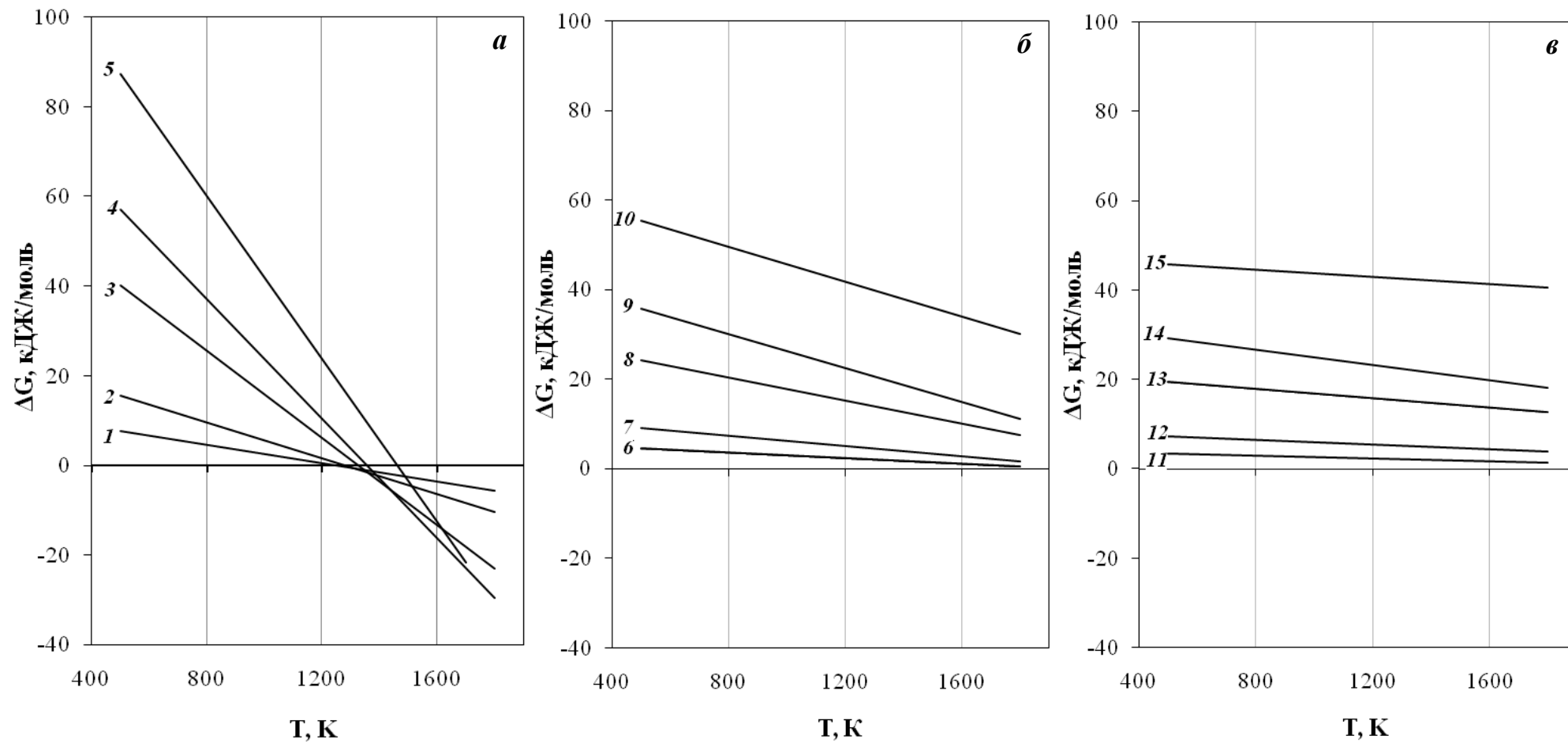


Рис.3.4. Температурные зависимости ΔG реакций восстановления диоксида титана углеродом (*a*), оксидом углерода (*б*) и водородом (*в*).

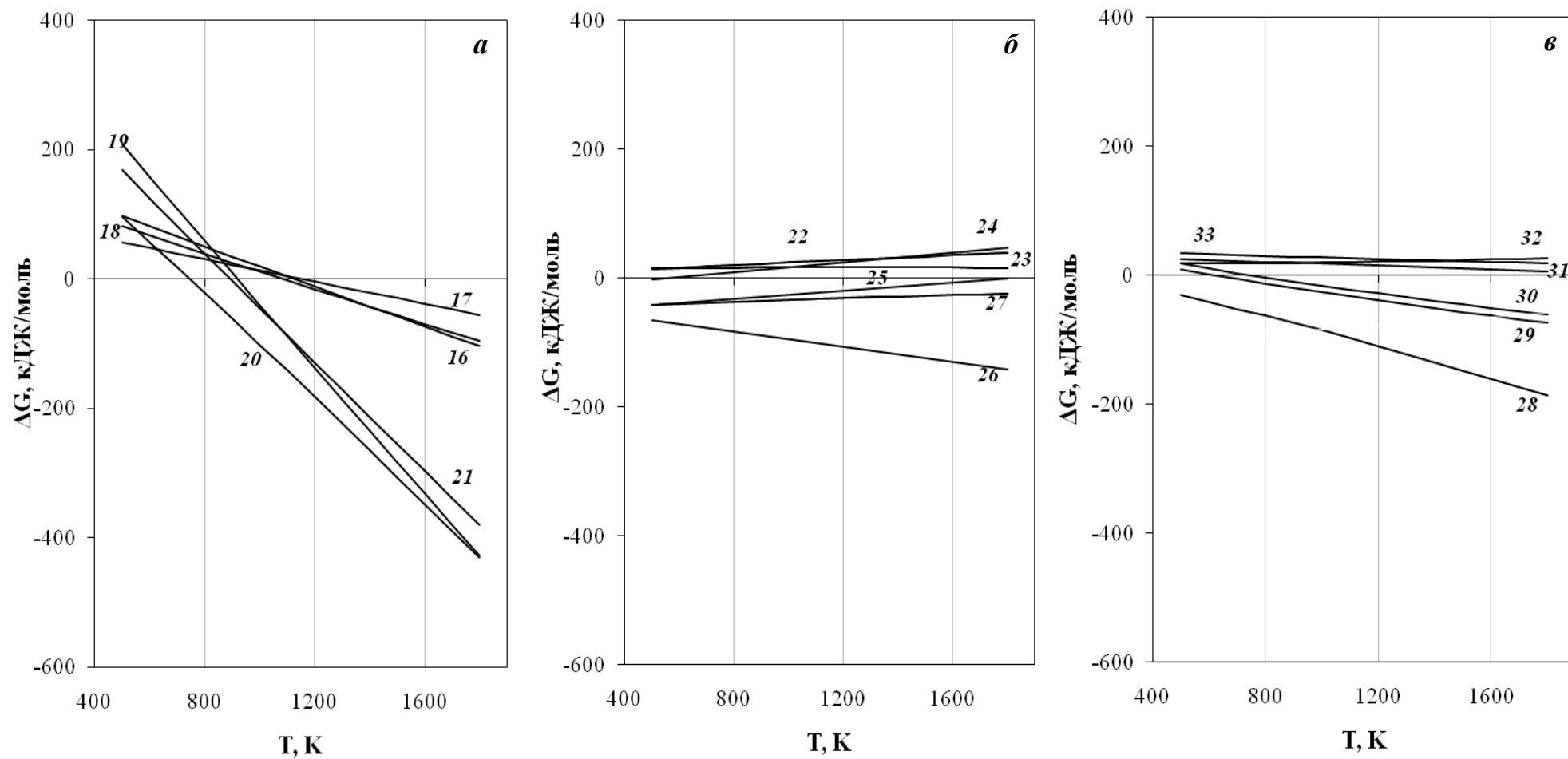


Рис.3.5. Температурные зависимости ΔG реакций восстановления титанатов железа углеродом (*a*), оксидом углерода (*б*) и водородом (*в*).

Согласно полученным данным в случае использования углерода восстановление TiO_2 при температуре 927°C и выше может идти по реакциям (1-5) с образованием различных фаз в зависимости от расхода восстановителя. При этом с повышением температуры глубина восстановления TiO_2 возрастает. При относительно низких температурах ($927-1027^\circ\text{C}$) наиболее вероятно образования фаз Магнели – $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ (где $n \geq 4$), в которых с повышением температуры от 927 до 1127°C значение n постепенно может уменьшаться до 4 , т.е. до образования Ti_4O_7 . В этих условиях образование оксидов Ti_3O_5 и Ti_2O_3 термодинамически маловероятно. Вероятность этих реакций возрастает при температуре выше 1127°C , что хорошо согласуется с экспериментальными данными известных работ [12, 101].

В случае использования газообразных восстановителей (CO , H_2) в рассматриваемом интервале температур ΔG для реакций (6-15) имеют положительные значения. Причем с уменьшением доли кислорода в последовательности $\text{TiO}_2 \rightarrow \text{Ti}_n\text{O}_{2n-1} \rightarrow \text{Ti}_3\text{O}_5 \rightarrow \text{Ti}_2\text{O}_3$ вероятность протекания реакций восстановления уменьшается.

Как известно, восстановление железа из титансодержащих фаз происходит значительно труднее, чем восстановление его из свободных оксидов. Хотя термодинамические расчеты указывают на вероятность протекания восстановления железа из титанатов углеродом по реакциям (16-21) при температуре 900°C и ниже, а в реальных условиях оно протекает при более высоких температурах и не идет до полного восстановления железа с выделением свободного TiO_2 . При этом одновременно с восстановлением железа происходит восстановление и TiO_2 до низших оксидов, которое с ростом температуры ускоряется. При этом в зависимости от температуры образуются разные твердые растворы, в которых катионы Fe^{2+} изоморфно замещают низковалентные катионы титана, в частности Ti^{3+} по гетеровалентному изоморфизму. Присутствие катионов Fe^{2+} в твердых растворах оксидов титана стабилизирует их кристаллические решетки [106]. Это обстоятельство значительно затрудняет восстановление железа до металлического состояния.

Аналогичная тенденция сохраняется и при восстановлении титанатов железа газообразными восстановителями – CO и H₂, по реакциям (22-33). При этом наиболее вероятными являются реакции (22-31), а протекание реакций восстановления титанатов с выделением свободного TiO₂ и металлического железа (32 и 33) менее вероятно. В неравновесных условиях вероятность протекания всех указанных реакций восстановления титанатов железа CO и H₂ возрастает и определяется температурой. При низких температурах (900-1000°C) возможно полное восстановление титанатов до металлического железа и рутила. Повышение температуры, с одной стороны, способствует ускорению процесса, однако, как отмечено выше, восстановление железа не идет конца, из-за образования термодинамически устойчивых твердых растворов в системе FeO-Ti₂O₃-TiO₂. При температуре ниже 1150°C наиболее 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 ($\geq 1150^\circ\text{C}$) протекание тех или других реакций с образованием твердых растворов, отличающихся структурой кристаллической решетки, существенно зависит от состава газовой фазы, точнее от ее восстановительной способности. Эти высокотемпературные фазы являются неустойчивыми при низких температурах и при охлаждении они подвергаются распаду с выделением металлического железа и рутила [126]. В основном, распад твердых растворов в системе FeO-Ti₂O₃-TiO₂ с образованием металлического железа происходит за счет реакции $\text{FeO} + \text{Ti}_2\text{O}_3 = \text{Fe} + 2\text{TiO}_2$ протекание которой согласно термодинамическим расчетам более вероятно при температурах менее 1150°C, причем понижение температуры повышает её вероятность ($\Delta G = 0,031T - 115,6$). В случае восстановительного обжига лейкоксенового концентрата совокупность отмеченных факторов может сильно влиять на магнитные свойства титансодержащих продуктов восстановления. Знание закономерностей протекания этих процессов является очень важным при разработке процесса магнетизирующего обжига лейкоксеновых руд и

концентратов с последующим их магнитным обогащением, позволяющим получать богатые по титану концентраты.

3.3. Изучение условий магнетизирующего обжига лейкоксенового концентрата газообразным восстановителем

Как известно, в промышленных условиях при восстановительном обжиге шихты из смеси железорудного (железотитанового) сырья и угля (во вращающихся печах) в процессе одновременно участвуют как непосредственно углерод, так и продукты его газификации топочными газами при температуре выше 800°C (косвенное восстановление). При использовании в качестве топлива природного газа (или мазута) в результате газификации угля по реакциям $C + CO_2 = 2CO$ и $C + H_2O = CO + H_2$ образуются окись углерода и водород, которые являются более активными восстановителями, чем углерод, особенно при относительно низких температурах. Поэтому при разработке процесса магнетизирующего обжига лейкоксеновых концентратов с применением твердого восстановителя изучение процессов восстановления концентрата с участием газообразных восстановителей является важной и неотъемлемой частью настоящих исследований.

В связи с этим, в данном разделе был детально изучен процесс восстановления лейкоксенового концентрата газообразным восстановителем (водородом и его смеси с углекислым газом) в широком интервале температур (600-1300°C). Известно [107], что в смеси (H_2+CO_2), благодаря взаимодействию между ее компонентами с образованием водяного пара и CO, создается равновесие, которое при температуре выше 830°C сдвигается в сторону образования этих продуктов (рис.3.6). Из расчета константы равновесия реакции при различных температурах можно определить равновесный состав газовой фазы в зависимости от температуры и содержания водорода в исходной смеси (H_2+CO_2) (табл. 3.2). Объемное соотношение H_2 и CO и газов окислителей (CO_2+H_2O) будет аналогично соотношению газа восстановителя в исходной смеси (H_2+CO_2). При

этом стоит указать, что восстановительная способность H_2 в смеси (H_2+CO) при температурах выше $820^\circ C$ несколько выше, чем CO (рис.3.7). Таким образом, при

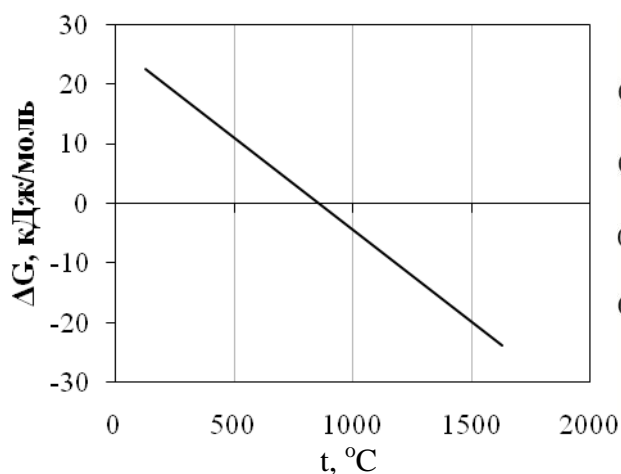


Рис.3.6. Температурная зависимости ΔG реакции водяного пара ($H_2 + CO_2 = H_2O + CO$).

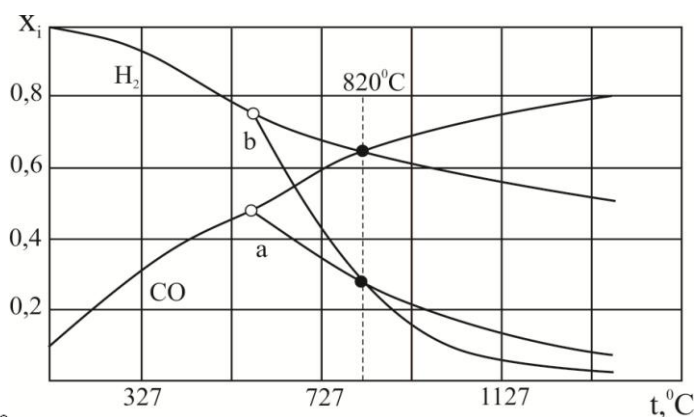


Рис.3.7. Диаграмма фазовых равновесий при восстановлении оксидов железа газами CO и H_2 , где x_i – объемная доля газа. [107]

Таблица 3.2

Состав газовой фазы в равновесных условиях в зависимости от температуры и содержания водорода в исходной смеси (H_2+CO_2)

T, °C	K _{равн}	Сод. H ₂	Состав газовой фазы в равновесных условиях			
			[H ₂]	[CO ₂]	[CO]	[H ₂ O]
527	0,23357	95	92,58	2,58	2,42	2,42
		90	85,17	5,17	4,83	4,83
		80	70,33	10,33	9,67	9,67
		70	55,50	15,50	14,50	14,50
627	0,42851	95	91,73	1,73	3,27	3,27
		90	83,45	3,45	6,55	6,55
		80	66,91	6,91	13,09	13,09
		70	50,36	10,36	19,64	19,64
727	0,68676	95	90,86	0,86	4,14	4,14
		90	81,71	1,71	8,29	8,29
		80	63,43	3,43	16,57	16,57
		70	45,14	5,14	24,86	24,86
827	0,99912	95	90,00	0,00	4,99	4,99
		90	80,00	0,00	9,99	9,99
		80	60,00	0,00	19,99	19,99
		70	40,01	0,01	29,99	29,99
927	1,35340	95	90,00	0	5,00	5,00
		90	80,00	0	10,00	10,00
		80	60,00	0	20,00	20,00
		70	40,00	0	30,00	30,00

оценке влияния состава газовой фазы в работе будет указываться объемная доля водорода в исходной газовой смеси. Следует отметить, что использование в качестве газовой смеси водорода с углекислым газом в методическом плане существенно облегчает проведение эксперимента.

Результаты магнетизирующего обжига косвенно оценивали с помощью метода магнитной сепарации.

На рис.3.8 графически представлена зависимость выхода магнитной фракции (η) от напряженности магнитного поля (H) при электромагнитной сепарации продуктов восстановления водородом в области температур 600-1000°C.

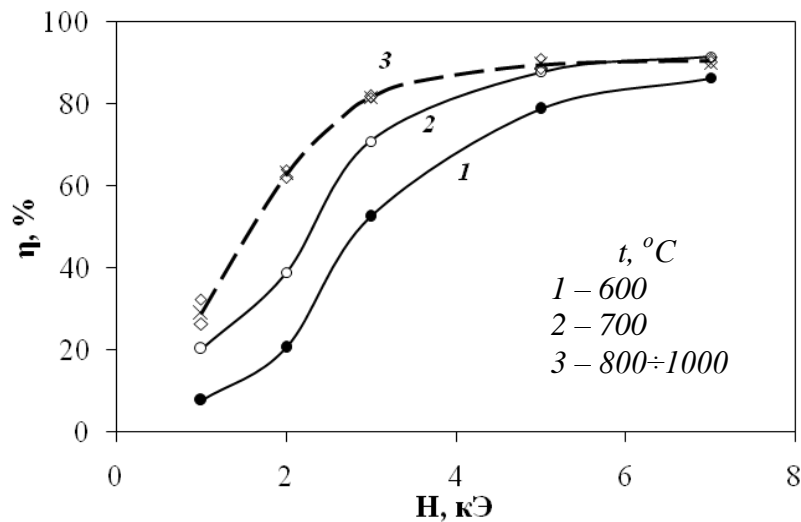


Рис.3.8. Зависимость выхода магнитной фракции (η) от напряженности магнитного поля (H) при сепарации продуктов восстановления водородом за 30 мин при разных температурах.

Согласно полученным данным появление магнитных свойств отмечается при температуре обжига 600°C. Повышение температуры приводит к увеличению выхода магнитной фракции восстановленного концентрата, что косвенно отражает усиление его магнитных свойств. В случае восстановления при 800°C выход магнитной фракции при напряженности магнитного поля 3 кЭ достигает 82%. Дальнейшее повышение температуры до 1000°C практически не влияет на результаты сепарации.

На рис.3.9 представлена зависимость потери массы (Δm) при восстановлении лейкоксенового концентрата водородом в области температур 600-1000°C. На кривой имеется два температурных участка. Первый участок (I) в области 600-800°C соответствует восстановлению оксидов железа в зернах лейкоксена до металлического состояния. Полное восстановление оксидов железа заканчивается при потере 0,7% массы образца (горизонтальный участок кривой). Второй участок кривой (II) начинается при температуре 800°C и соответствует одновременному восстановлению оксидов железа и титана до фаз Магнели. Восстановление TiO_2 до Ti_3O_5 возможно лишь при температурах выше 1050-1100°C [61].

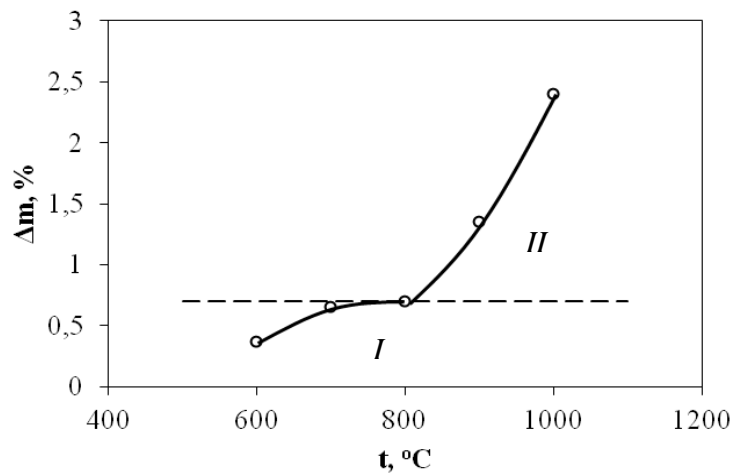


Рис.3.9. Зависимость потери массы (Δm) от температуры восстановления лейкоксенового концентрата водородом за 30 мин.

Восстановление рутила при температуре 850°C приводит к образованию «восстановленного рутила», а при 1000°C продуктами восстановления является смесь фаз Магнели составов Ti_5O_9 , Ti_6O_{11} и Ti_7O_{13} (рис.3.10). Аналогичные фазы образуются и при восстановлении лейкоксенового концентрата в указанных условиях (приложение 2 рис.1). В присутствии Fe_2O_3 (система $TiO_2-Fe_2O_3$) восстановление при температуре 1000°C и выше носит более сложный характер, что связано с растворением части двухвалентного железа в образующихся фазах Магнели, как и в случае восстановления лейкоксенового концентрата углеродом при температуре 1250°C и выше (см. г. 3.4).

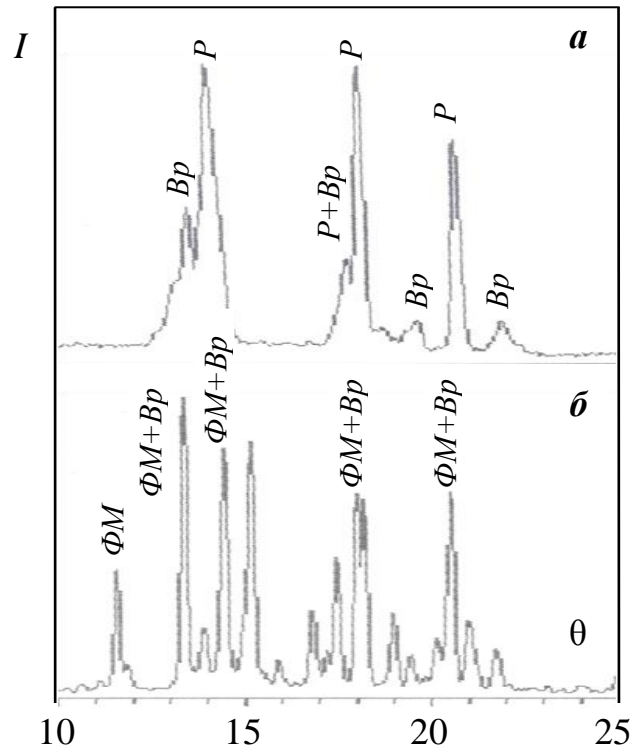


Рис.3.10. Дифрактограммы продуктов восстановления рутила водородом при температуре: *a* – 850°C; *б* – 1000°C; τ -30 мин.

На рис.3.11 представлены зависимости выхода магнитной фракции от напряженности магнитного поля при сепарации продуктов восстановления лейкоксенового концентрата при температурах обжига 900°C и 1000°C и при различных соотношениях H_2/CO_2 . При восстановлении в области температур 900-1000°C уменьшение доли водорода в восстановительной газовой смеси в пределах от 100 до 80% приводит к снижению выхода магнитной фракции при сепарации продуктов, что косвенно отражает уменьшение их магнитных свойств. Этот факт связан с образованием метатитаната железа, обладающего очень слабыми магнитными свойствами. Согласно диаграммам равновесного состояния Fe_3O_4-FeO и $FeO \cdot TiO_2-FeO \cdot 2TiO_2$ (рис.3.12) восстановление метатитаната железа при температуре около 1000°C до $Fe_{мет}$ и TiO_2 происходит при содержании более 97,5 об.% водорода в газовой смеси [12]. По данным РФА при восстановлении рутила при содержании водорода менее 97,5 об.% фазы Магнели не образуются (приложение 2, рис.2), что согласуется с данными диаграммы состояния. Это косвенно отражается на кривых зависимости потери массы при восстановлении

лейкоксенового концентрата в области 900-1000°С от содержания водорода в газовой смеси (рис.3.13). Резкое увеличение потери массы отмечается при содержании водорода более 97,5 об.%, тем самым отражая более активное восстановление при данных условиях. При температуре 900°С максимальные потери массы составляют 1,35%, а при 1000°С – 2,4%.

При содержании водорода в газовой фазе менее 95 об.% происходит восстановление части оксидов железа в лейкоксене, с которыми связано 0,6-0,7% потерь массы, приходящихся на удаление кислорода из них. Оставшаяся часть оксидов железа входит в состав термодинамически устойчивого при данных условиях метатитаната железа ($\text{FeO}\cdot\text{TiO}_2$).

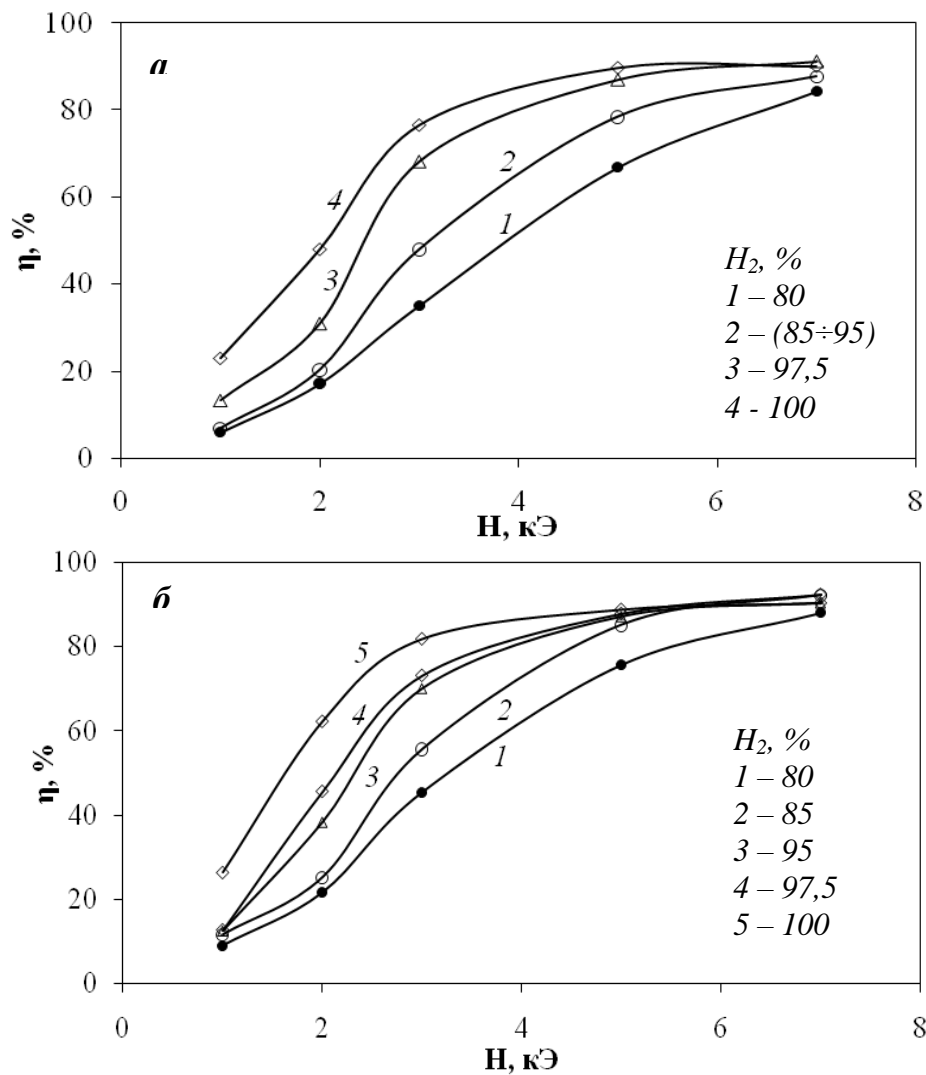


Рис.3.11. Зависимость выхода магнитной фракции (η) от напряженности магнитного поля (H) продуктов обжига лейкоксенового концентрата при различных соотношениях H_2/CO_2 и температурах: *а* – 900°С; *б* – 1000°С.

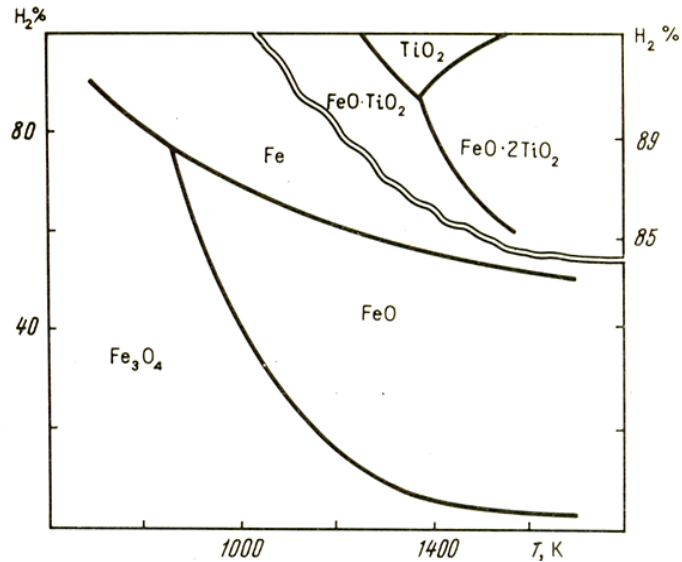


Рис.3.12. Равновесные диаграммы состояния магнетит-вюстит ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-FeO}$) и метатитанат железа - дититанат железа ($\text{FeO}\cdot\text{TiO}_2\text{-FeO}\cdot 2\text{TiO}_2$). [12]

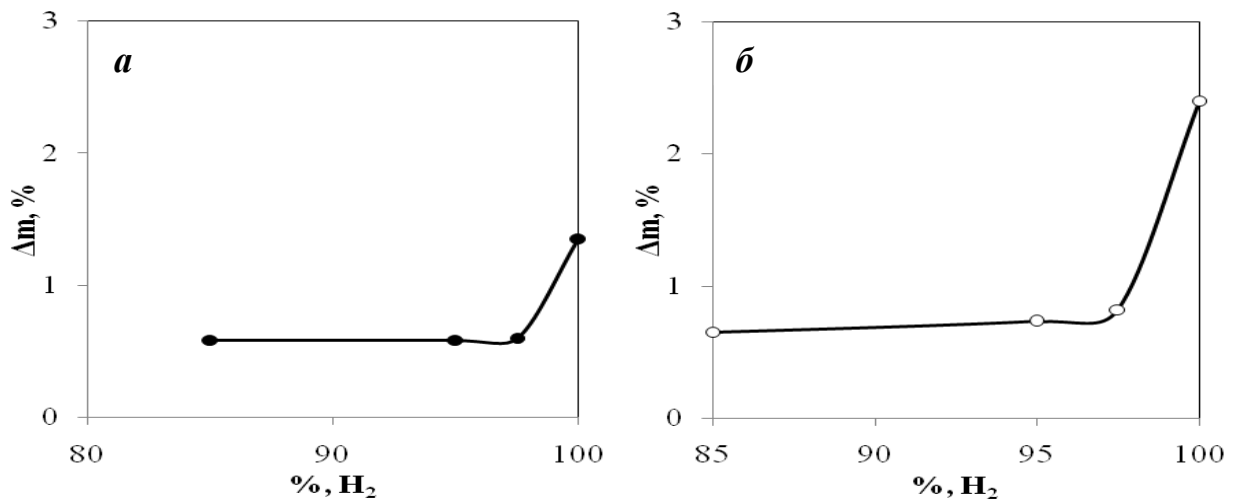


Рис.3.13. Зависимости потери массы (Δm) от содержания H_2 в газовой смеси при восстановлении при температурах: *a* – 900°C ; *б* – 1000°C .

Для изучения с применением РФА поведения железа в процессе восстановления были использованы серые зерна лейкоксена, отличающиеся относительно высоким содержанием железа (до 4,5% Fe_2O_3), которые были отобраны из лейкоксенового концентрата. Восстановление проводили при температуре 1000°C и содержании водорода в газовой смеси 95; 97,5 и 100%.

Согласно РФА (рис.3.14) фазовый состав продукта восстановления при 95% H_2 представлен брукитом, кварцем, кристобалитом, рутилом, «восстановленным рутилом», метатитанатом железа, а также металлическим железом. С увеличением

доли водорода происходит уменьшение количества метатитаната железа и увеличивается количество «восстановленного рутила», что согласуется с равновесной диаграммой состояния, приведенной на рис.3.12. Содержание металлического железа в продуктах увеличивается с повышением доли водорода в смеси. Это наглядно показано на микрофотографиях восстановленных зерен лейкоксена (рис.3.15). Больше всего металлического железа образуется при восстановлении чистым водородом. При этом рутил полностью восстанавливается до фаз Магнели составов Ti_5O_9 - Ti_6O_{11} - Ti_7O_{13} .

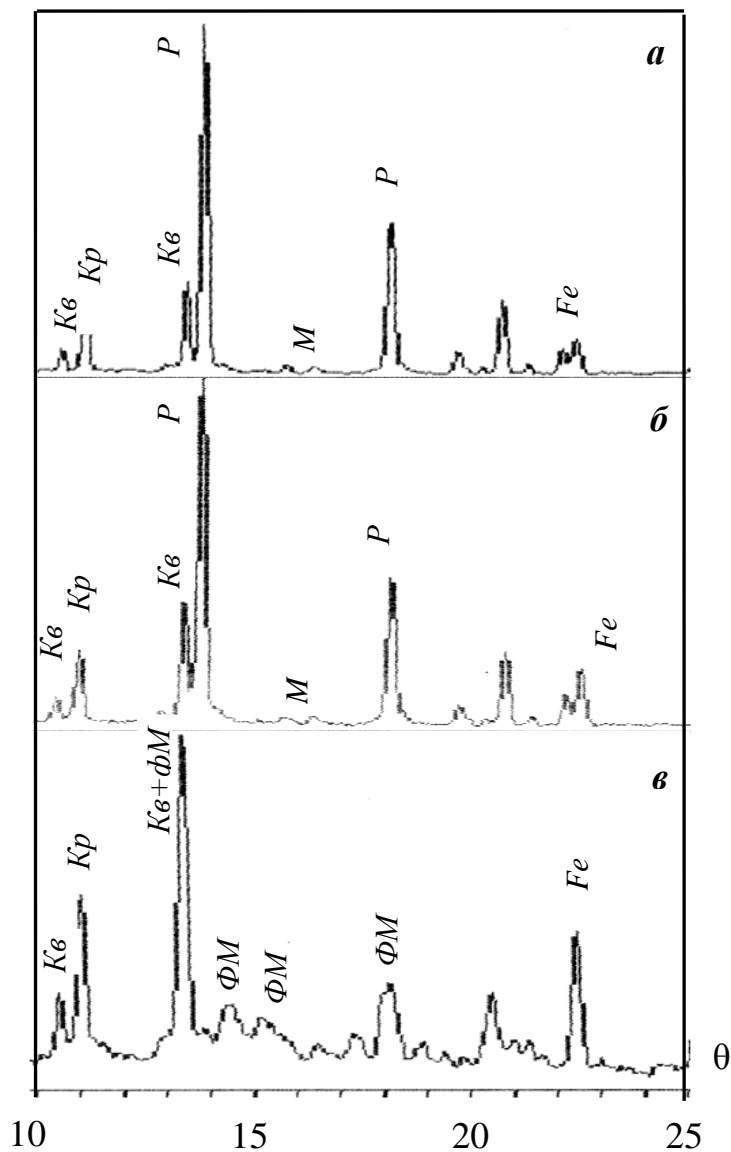


Рис.3.14. Дифрактограммы продуктов восстановления серых зерен лейкоксена при $1000^{\circ}C$ с разным содержанием в газовой смеси водорода: *a* – 95; *б* – 97,5; *в* – 100%.

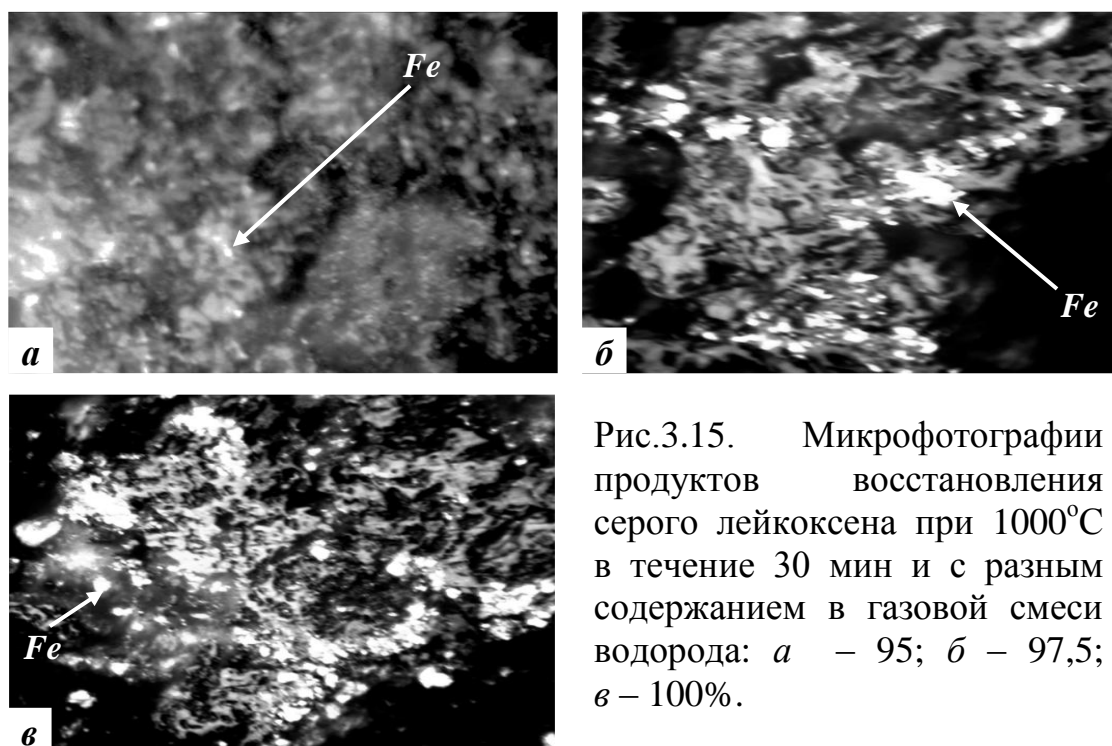


Рис.3.15. Микрофотографии продуктов восстановления серого лейкоксена при 1000°С в течение 30 мин и с разным содержанием в газовой смеси водорода: *а* – 95; *б* – 97,5; *в* – 100%.

Другим важным параметром, влияющим на степень восстановления железа в условиях восстановления, является продолжительность процесса. В связи с этим восстановление концентрата проводили чистым водородом при продолжительности 10, 20, 30 и 60 мин. На рис.3.16 представлена зависимость выхода магнитной фракции от продолжительности восстановления

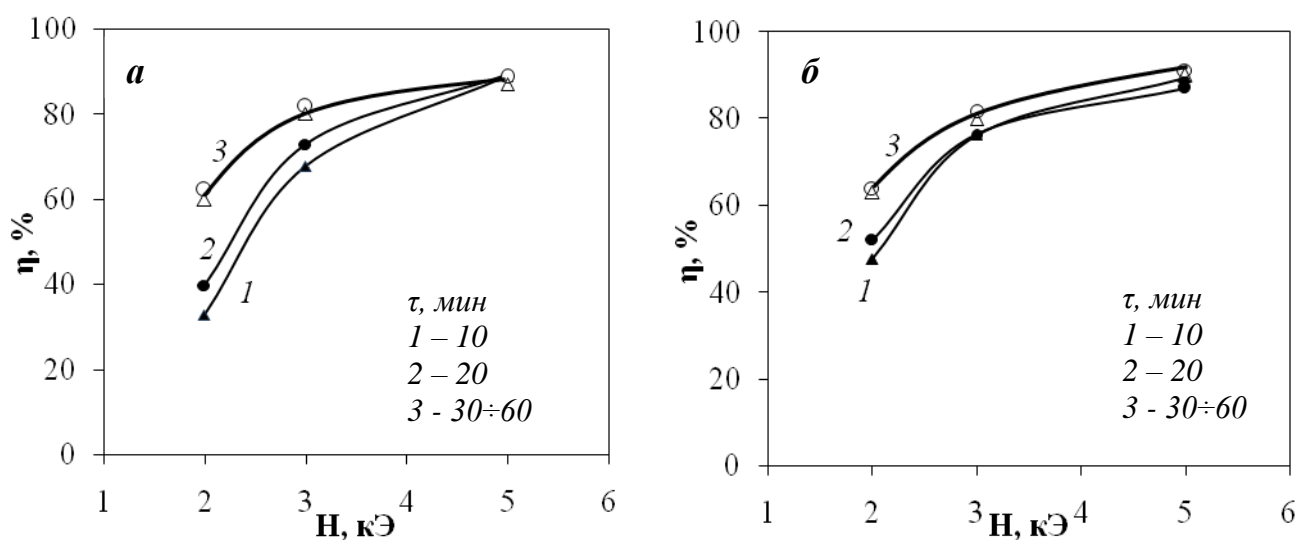


Рис.3.16. Зависимость выхода магнитной фракции (η) от напряженности магнитного поля (H) при сепарации продуктов восстановления концентрата водородом при разных продолжительностях (τ) и температурах: *а* – 1000°С; *б* – 800°С.

лейкоксового концентрата. Согласно полученным данным, при температурах 800-1000°C максимальные магнитные свойства продуктов восстановления обеспечиваются за 30 мин. Увеличение продолжительности процесса до 60 мин практически не влияет на магнитные свойства восстановленного продукта.

Восстановление лейкоксена при температуре более 1100°C способствует образованию высокотемпературных термодинамически устойчивых фаз, восстановление железа из которых затруднено. Формирование той или иной высокотемпературной фазы определяется условиями восстановления, в частности составом восстановительной газовой фазы. На рис.3.17 приведены зависимости выхода магнитной фракции от напряженности магнитного поля для продуктов восстановления лейкоксенового концентрата при температурах 1100, 1200, 1300°C при различных содержаниях водорода в газовой смеси. После восстановления образцы для охлаждения помещали в холодную зону печи в атмосфере аргона. Показано, что максимальный выход (около 90%) магнитной фракции при сепарации достигается у продуктов, восстановленных при 1100°C и при содержании 80-85% водорода. Повышение температуры до 1300°C приводит к ухудшению магнитных свойств продуктов восстановления. В условиях недостатка восстановителя, наряду с образованием железосодержащих фаз Магнели, происходит образование слабомагнитного дититаната железа. Увеличение содержания водорода приводит к росту степени восстановления Ti^{4+} до Ti^{3+} с образованием аносовита ($FeTi_2O_5-Ti_3O_5$), также обладающего слабыми магнитными свойствами.

При медленном охлаждении продуктов восстановления, полученных при 1200-1300°C, их магнитные свойства существенно усиливаются, что очевидно связано с распадом образовавшихся фаз Магнели и аносовита с выделением металлического железа. Это отражается на увеличении выхода магнитной фракции при сепарации (рис.3.18). Данные РФА продуктов восстановления с медленным охлаждением (приложение 2, рис.3) показывают присутствие незначительного количества аносовита или его отсутствие, в то время как

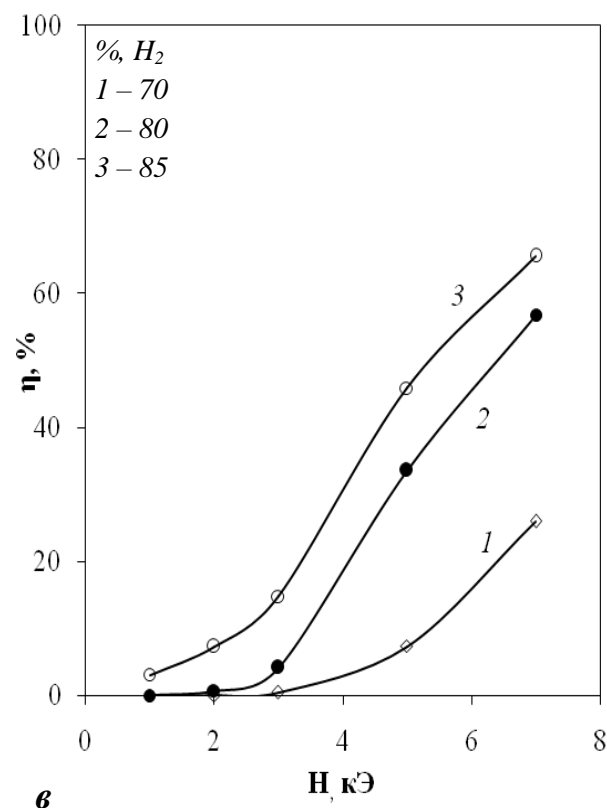
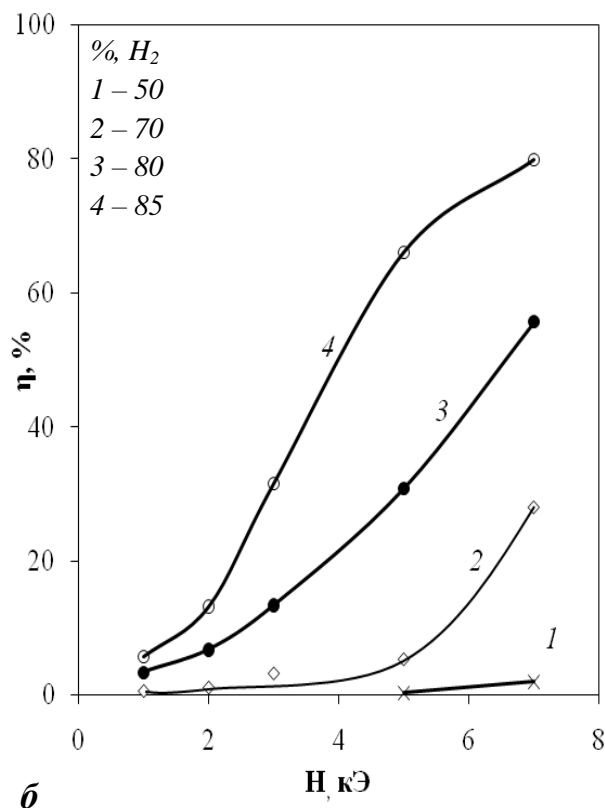
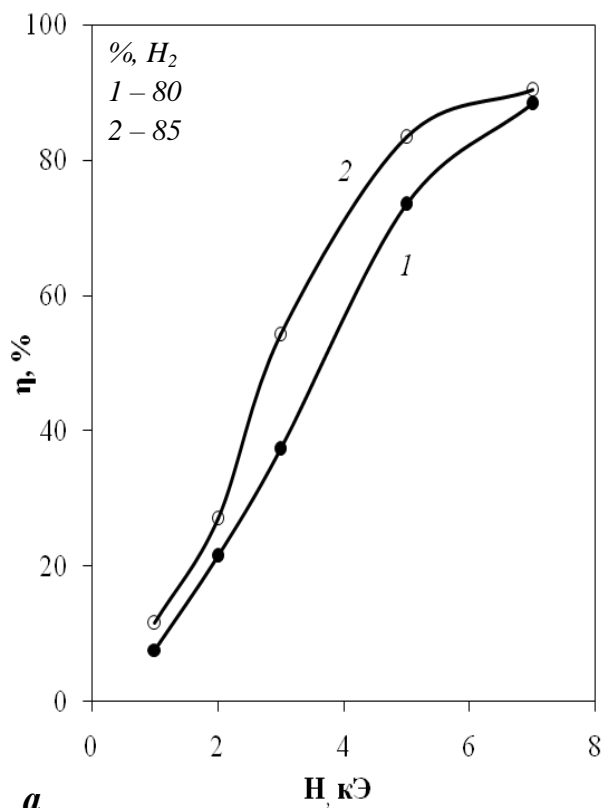


Рис.3.17. Зависимость выхода магнитной фракции (η) от напряженности магнитного поля (H) при сепарации продуктов восстановления при разных содержаниях H_2 в газовой смеси и при разных температурах: *а* – 1100°C ; *б* – 1200°C ; *в* – 1300°C .

продукты, полученные при быстром охлаждении содержат значительное количество аносовита. Основными фазами в продуктах являются фазы Магнели, кварц или кристобалит. При оптимальном составе газовой фазы и последующем медленном охлаждении продуктов восстановления происходит более полное выделение $Fe_{мет}$ из железосодержащих фаз Магнели, что позволяет достичь при сепарации с низкой напряженностью магнитного поля (2-3 кЭ) наиболее высокого выхода магнитной фракции (более 60-70%) (рис.3.18).

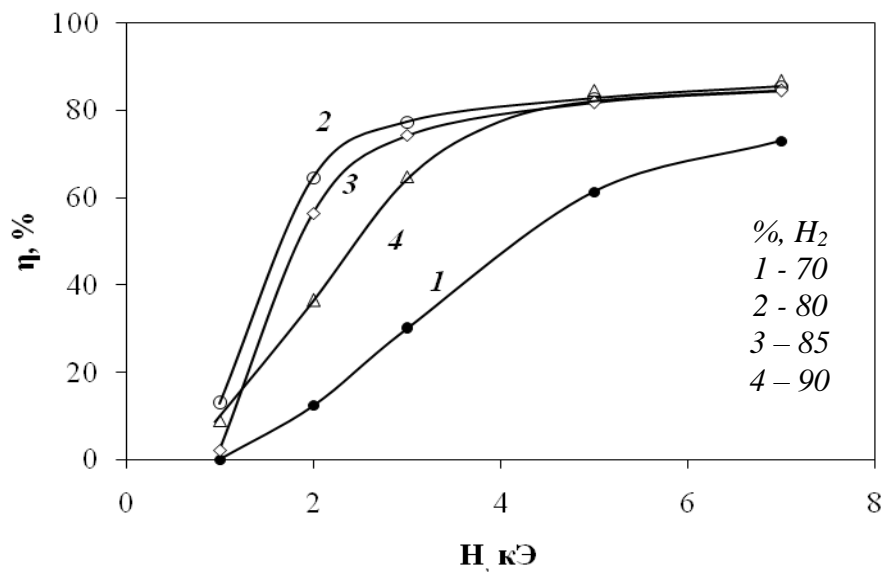


Рис.3.18. Зависимость выхода магнитной фракции (η) от напряженности магнитного поля (H) при сепарации продуктов восстановления при 1300°C и при разных содержаниях водорода в газовой смеси (медленное охлаждение).

Таким образом, при восстановлении лейкоксенового концентрата при температуре более 1100°C требуется содержание водорода в газовой смеси в пределах 80-90%, при которых предотвращается образование нежелательных фаз, отрицательно влияющих на магнитные свойства продукта обжига, и медленное охлаждение восстановленного материала.

3.4. Изучение условий магнетизирующего обжига лейкоксенового концентрата углеродом

После определения основных закономерностей процессов, протекающих в условиях восстановления лейкоксенового концентрата газовым восстановителем, был детально исследован процесс магнетизирующего обжига концентрата непосредственно твердым восстановителем. Изучено влияние расхода восстановителя и температуры на фазовые превращения и определены оптимальные параметры магнетизирующего обжига лейкоксенового концентрата с получением титансодержащих продуктов с магнитными свойствами. В качестве твердого восстановителя в исследованиях была использована угольная сажа.

В первой серии опытов расход сажи, рассчитанный на восстановление всего Fe^{3+} до Fe^{2+} в концентрате, составил 0,15% от его массы. Восстановительный обжиг проводили в области температур 1150-1375°C через каждые 50-75°C. Нижняя граница температуры обусловлена тем, что процесс восстановления лейкоксена твердым углеродом ниже этой температуры практически не идет. Продолжительность процесса – 60 мин. После охлаждения продукта обжига определяли потерю массы, затем продукт подвергали электромагнитной сепарации для определения влияния температуры обжига на изменение магнитных свойств концентрата.

На рис.3.19 представлены результаты восстановительного обжига с минимальной добавкой (0,15%) углерода при продолжительности процесса 60 мин с последующей электромагнитной сепарацией.

Анализ хода кривых показывает, что появление магнитных свойств в продуктах отмечается при температуре 1150°C. Так, выход магнитной фракции при напряженности магнитного поля 13,5 кЭ составляет не более 22%. Дальнейшее повышение температуры обжига приводит к увеличению выхода магнитной фракции, что связано с усилением магнитных свойств титансодержащих зерен. Например, если при температуре 1275°C выход магнитной фракции при 2 кЭ составляет 33%, то уже при температуре 1375°C при той же напряженности выход достигает 75%. Магнетизирующий обжиг при

температуре более 1375°C приводит к незначительному увеличению выхода магнитной фракции. При напряженности 3 кЭ и выше в области температур $1375\text{-}1475^{\circ}\text{C}$ выход магнитной фракции составляет 80-85%.

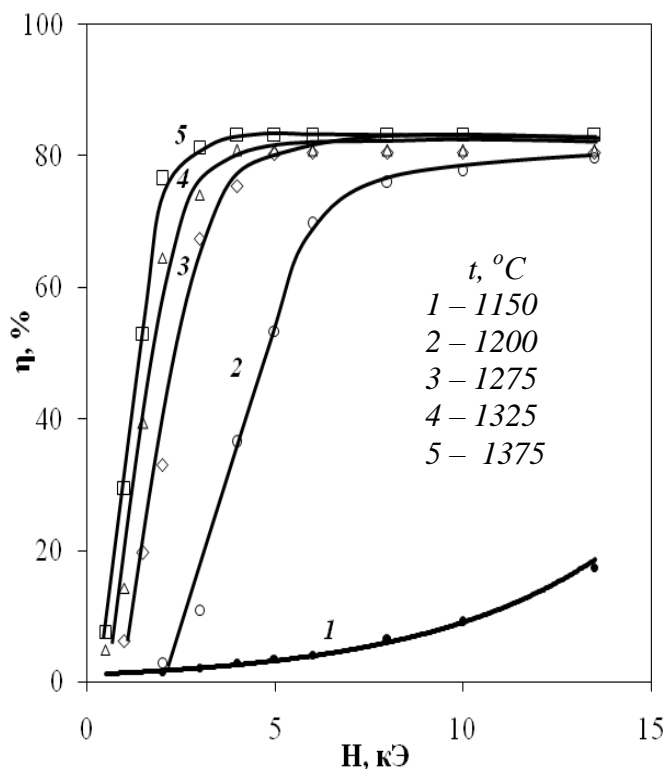


Рис.3.19. Зависимость выхода магнитной фракции (η) от напряженности магнитного поля (H) при сепарации продуктов восстановления, полученных при разных температурах: 0,15% сажи; τ – 60 мин.

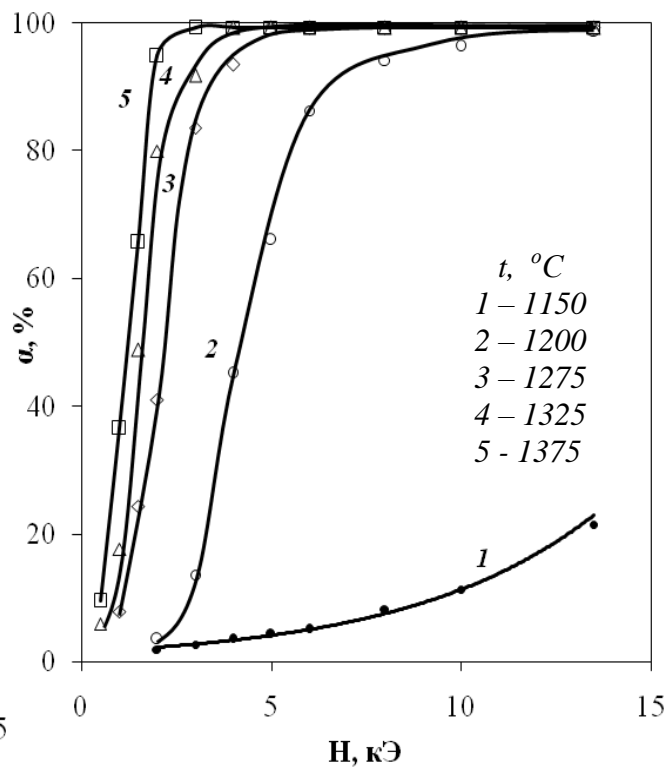


Рис.3.20. Зависимость извлечения TiO_2 в магнитную фракцию (α) от напряженности магнитного поля (H) при сепарации продуктов восстановительного обжига при разных температурах: 0,15% сажи; τ – 60 мин.

Увеличение выхода магнитной фракции приводит к увеличению извлечения TiO_2 из концентрата (рис.3.20). Согласно полученным данным при выходе магнитной фракции 80% извлечение TiO_2 достигает 98%.

Уменьшение продолжительности изотермической выдержки при магнетизирующем обжиге приводит к уменьшению магнитных свойств восстановленных образцов. На рис.3.21 представлены кривые зависимости выхода магнитной фракции восстановленного при температуре 1275°C концентрата при различной продолжительности процесса. На рисунке видно, что при восстановлении в течение 60 минут в магнитную фракцию переходит до 80%.

При продолжительности восстановления 45 минут аналогичный выход достигается при высоких напряженностях магнитного поля (10 кЭ), при дальнейшем уменьшении продолжительности не зависимо от напряженности магнитного поля выход магнитной фракции составляет менее 80%.

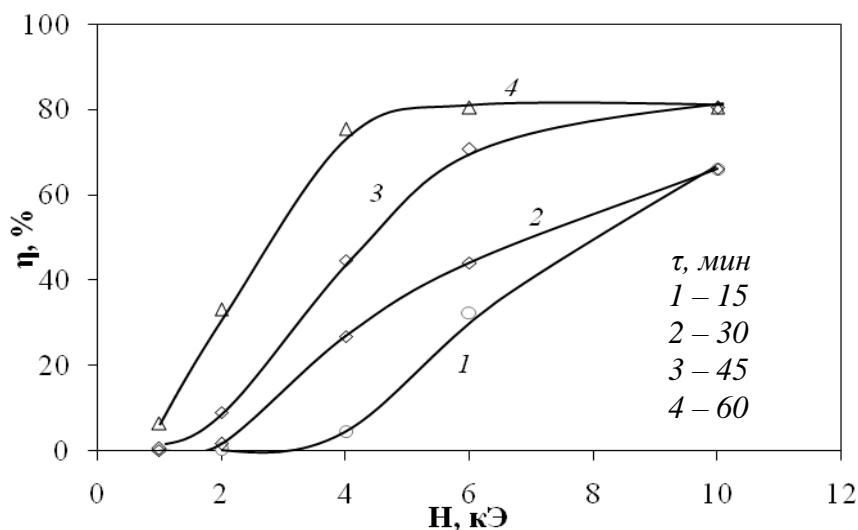


Рис.3.21. Зависимость выхода магнитной фракции (η) от напряженности магнитного поля (H) при сепарации продуктов восстановления, полученных при различных выдержках. $t - 1275^{\circ}\text{C}$; 0,15% сажи.

В следующей серии опытов расход сажи увеличили до 0,6%. Восстановительный обжиг проводили в интервале температур $1200-1500^{\circ}\text{C}$. Продолжительность обжига составила 15 мин. Результаты магнитной сепарации полученных продуктов представлены на рис.3.22 и 3.23.

Согласно полученным результатам восстановление концентрата сажей интенсивно протекает при температуре 1250°C и выше, при 1200°C сажа взаимодействует с концентратом не полностью, т.е. не достигается заданной степени восстановления, что выражается низким выходом магнитной фракции и извлечением TiO_2 в магнитную фракцию (рис.3.22). В области температур $1250-1450^{\circ}\text{C}$ выходы магнитных фракций практически не отличаются и наблюдается максимальное (около 97-99%) извлечение TiO_2 в магнитную фракцию (рис.3.23). При напряженности магнитного поля 3 кЭ выход магнитной фракции составляет 80% от массы продукта обжига. Сравнение изотермических кривых на рис.3.19 и рис.3.22 свидетельствуют о том, что увеличение количества

углерода в шихте заметно увеличивает магнитные свойства восстановленного материала, особенно при более низких температурах.

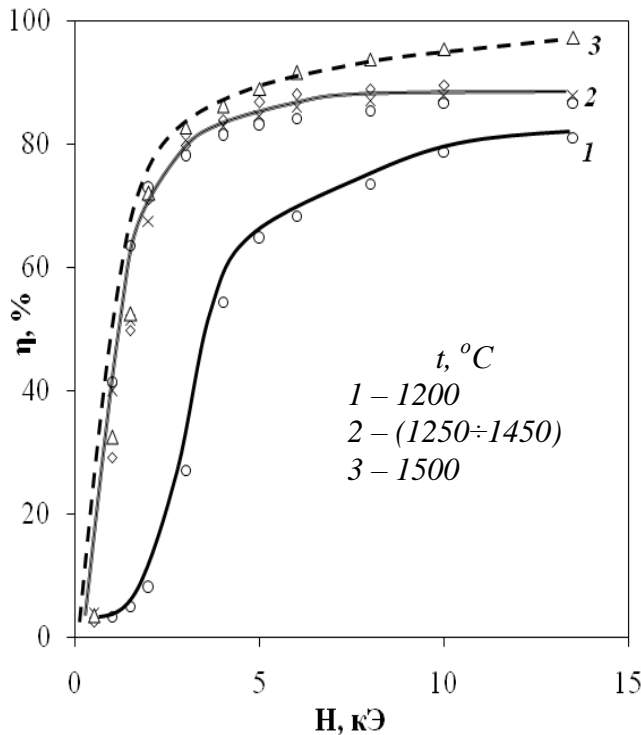


Рис.3.22. Зависимость выхода магнитной фракции (η) от напряженности магнитного поля (H) при сепарации продуктов восстановления лейкоксенового концентрата при разных температурах. 0,60% сажи; τ – 15 мин.

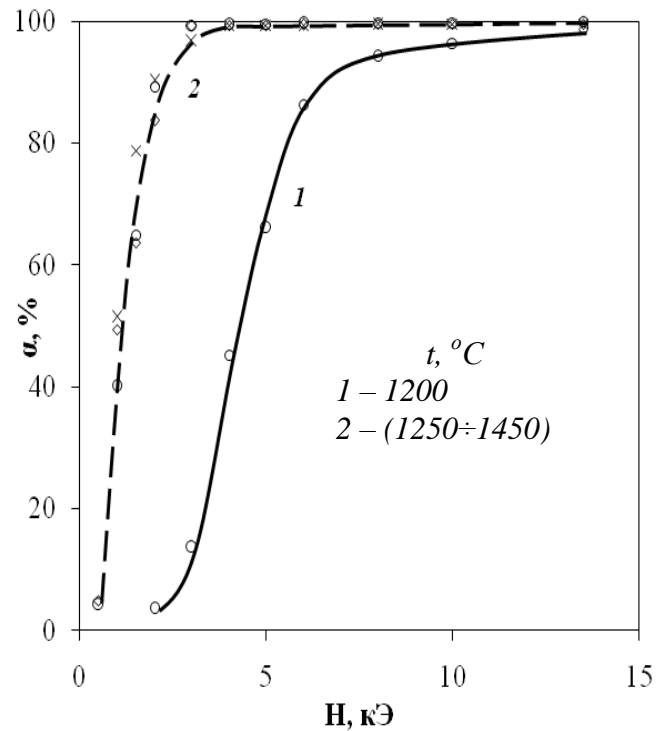


Рис.3.23. Зависимость извлечения TiO_2 в магнитную фракцию (α) от напряженности магнитного поля (H) при сепарации продуктов восстановления при разных температурах. 0,60% сажи; τ – 15 мин.

При повышении температуры восстановительного обжига до $1500^\circ C$ выход магнитной фракции при $H \geq 5$ кЭ достигает 90-97%. Это объясняется спеканием концентрата, в результате чего в магнитную фракцию переходит значительная часть кварца, при этом содержание TiO_2 в магнитной фракции составляет 52-55%. Проведение обжига при температуре 1475-1500 $^\circ C$ без выдержки позволяет предотвратить спекание материала при сохранении высокой степени разделения при магнитной сепарации (рис.3.24), что подтверждается результатами микроскопического анализа. В этих условиях максимальный выход магнитной фракции (85%) достигается при более низкой напряженности магнитного поля (H - 2 кЭ).

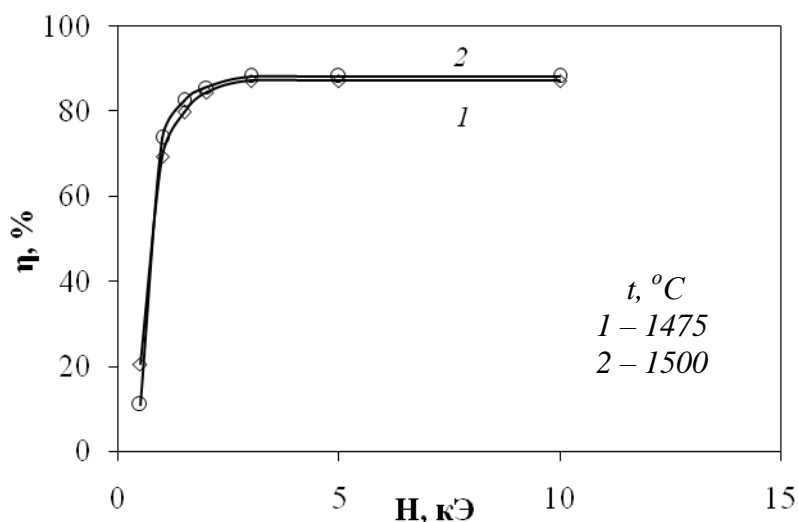


Рис.3.24. Зависимость выхода магнитной фракции (η) от напряженности магнитного поля (H) при сепарации продуктов восстановительного обжига без выдержки.

Увеличение количества восстановителя при обжиге до 1 % и более отрицательно влияет на магнитные свойства продуктов восстановления. При добавке 1% сажи выход магнитной фракции при 2 кЭ снижается до 23%, а при добавке 2% - до 12% (рис.3.25).

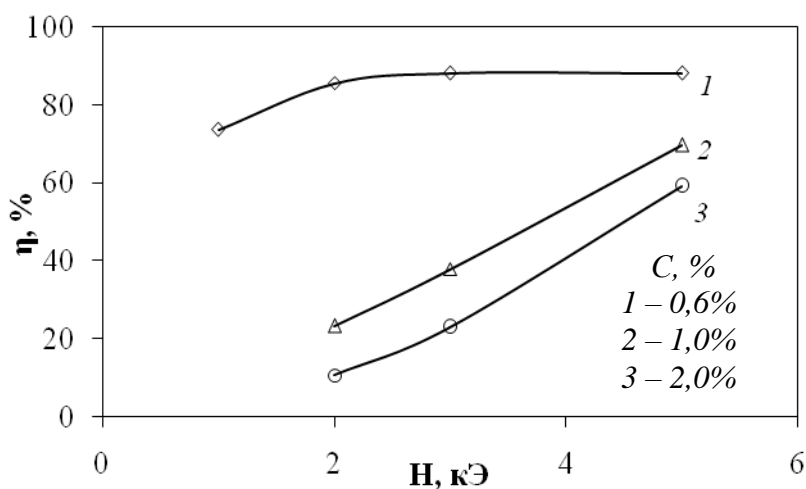


Рис.3.25. Зависимость выхода (η) магнитной фракции от напряженности магнитного поля (H) при сепарации концентрата, восстановленного различными количествами углерода при 1475°C без выдержки.

При сепарации продуктов, полученных в оптимальных условиях магнетизирующего обжига, магнитная фракция представляет собой зерна восстановленного лейкоксена, а немагнитная – свободные зерна кварца (рис.3.26).

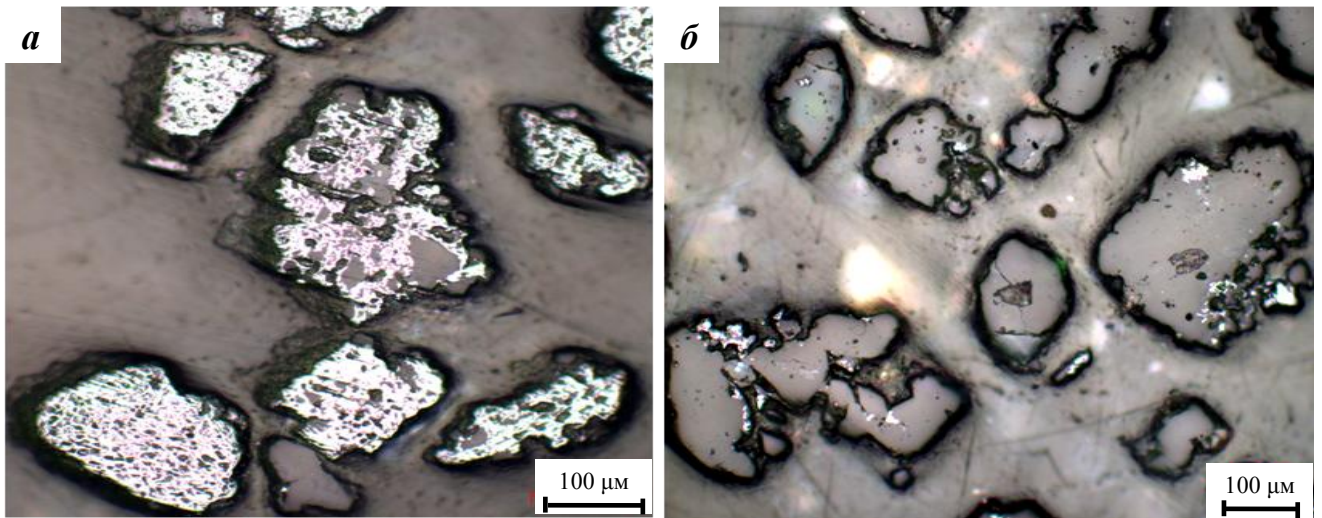


Рис.3.26. Микрофотографии продуктов магнитной сепарации, полученных при оптимальных условиях магнетирующего обжига: *а* – магнитная фракция, *б* – немагнитная фракция; светлое – рутил, темное – кварц.

В результате проведенных исследований было выявлено, что при восстановлении в определенных условиях титансодержащие фазы в лейкоксене приобретают магнитные свойства, что позволяет практически полностью выделить зерна лейкоксена при магнитной сепарации в магнитную фракцию. Продолжительность обжига концентрата определяется температурой процесса восстановления. Повышение температуры до 1450-1500°С позволяет максимально сократить продолжительность процесса при одновременном достижении высокой степени извлечения титана в магнитную фракцию. Проведение магнетирующего обжига лейкоксенового концентрата в установленных условиях с последующей электромагнитной сепарацией позволяет максимально удалить свободный кварц и при этом минимизировать потери титана с хвостами.

3.5. Фазовые превращения при магнетирующем обжиге лейкоксенового концентрата углеродом и их влияние на магнитные свойства продуктов обжига

При обжиге исходного лейкоксенового концентрата восстановлению подвергаются оксиды железа, присутствующие в нем в небольших количествах, и рутил. Именно за счет этих фаз и происходит потеря массы, которую мы фиксируем в восстановленном материале. Потеря массы, вызванная удалением

части кислорода, зависит от степени восстановления образца и, следовательно, от условий восстановительного обжига: температуры, продолжительности процесса и содержания восстановителя. На рис.3.27 представлены температурные зависимости потери массы от условий восстановления, из которых видно, что с ростом температуры процесса, потеря массы увеличивается, причем в высокотемпературной области (около 1500°С) при содержании восстановителя 0,6%, потеря достигает 1,4-1,5%.

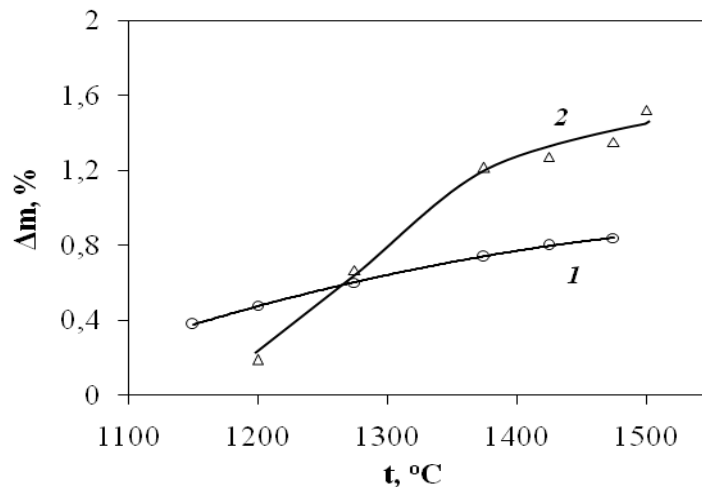


Рис.3.27. Зависимость потери массы (Δm) от температуры восстановительного обжига лейкоксенового концентрата. 1 – 0,15% сажи, τ - 60 мин; 2 – 0,60% сажи, τ - 15 мин.

Согласно термодинамическим расчетам реакций восстановления TiO_2 и Fe_2O_3 последний восстанавливается при более низких температурах. Исходя из этого в первую очередь будет происходить восстановление Fe_2O_3 до образования FeO или $Fe_{мет}$. При полном восстановлении оксидов железа до металлического железа, потеря массы концентрата должна составлять около 0,7%. Оставшаяся часть потерь массы приходится на восстановление TiO_2 до низших оксидов титана. Таким образом, при обжиге концентрата увеличение потери массы указывает на увеличение степени восстановления TiO_2 .

Согласно диаграмме состояния титан-кислород (рис.3.28) в области составов Ti_2O_3 - TiO_2 образуется ряд термодинамически устойчивых оксидов. Восстановление TiO_2 происходит последовательно и может быть представлено следующей схемой превращений:

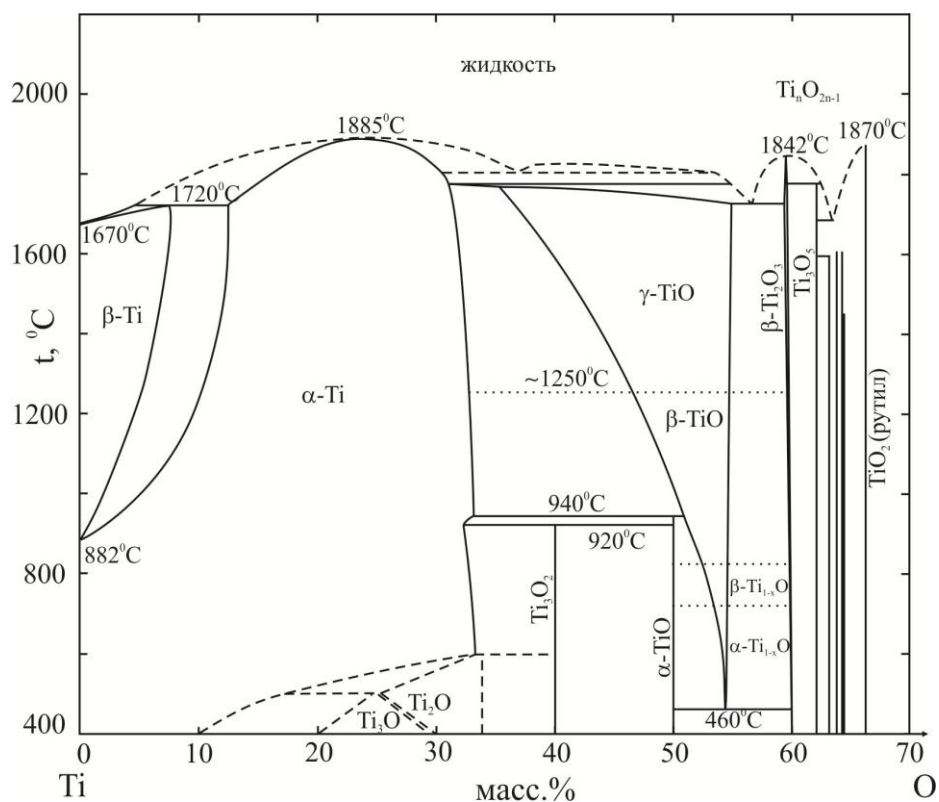
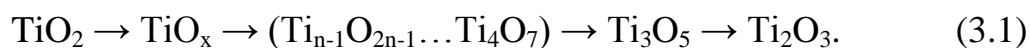


Рис.3.28. Диаграмма состояния системы титан-кислород. [108]

На начальной стадии восстановления TiO_2 образуется «восстановленный рутил» (TiO_x), в котором сохраняется рутильная структура, но увеличивается количество вакансий кислорода в анионной подрешетке. Область гомогенности фазы TiO_x располагается в пределах $1,98 < x < 2$ [109]. При критической потере кислорода в результате частичного восстановления рутила происходит сжатие его решетки вдоль некоторых кристаллографических плоскостей с последующим объединением полиэдров в направлении сдвига [110, 111]. После того, как состояние системы нестехиометрической фазы стабилизируется, Ti^{3+} упорядоченно располагается в решетке рутила, в результате чего образуется новая фаза – фаза Магнели [110]. Например, структура фазы Ti_5O_9 построена из блоков со структурой рутила размером в пять октаэдров (рис.3.29). В случае TiO_2 основной структурный мотив простирается бесконечно без разрывов. Соединение Ti_4O_7 является высшим гомологом, сохраняющим структурный мотив фаз Магнели [112].

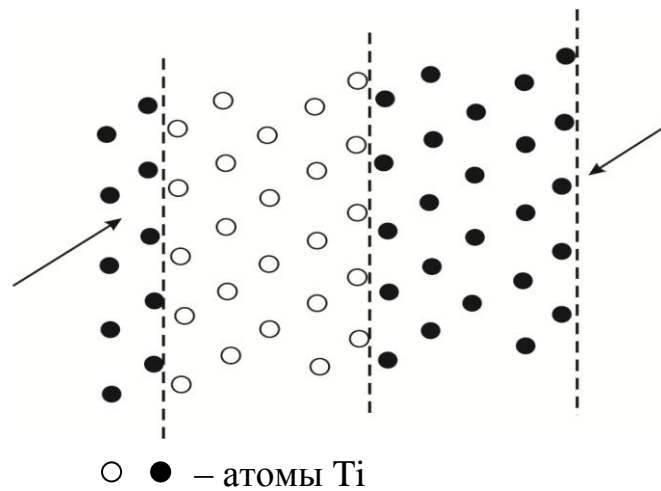


Рис.3.29. Расположение атомов металла в Ti_5O_9 . [110]

Высшие фазы Магнели имеют высокую электропроводность при комнатной температуре (рис.3.30) [113]. Наиболее проводящим является последний член этой серии – фаза Ti_4O_7 . Она в свою очередь является также и более термодинамически стабильным соединением в данном ряду (рис.3.31) [114].

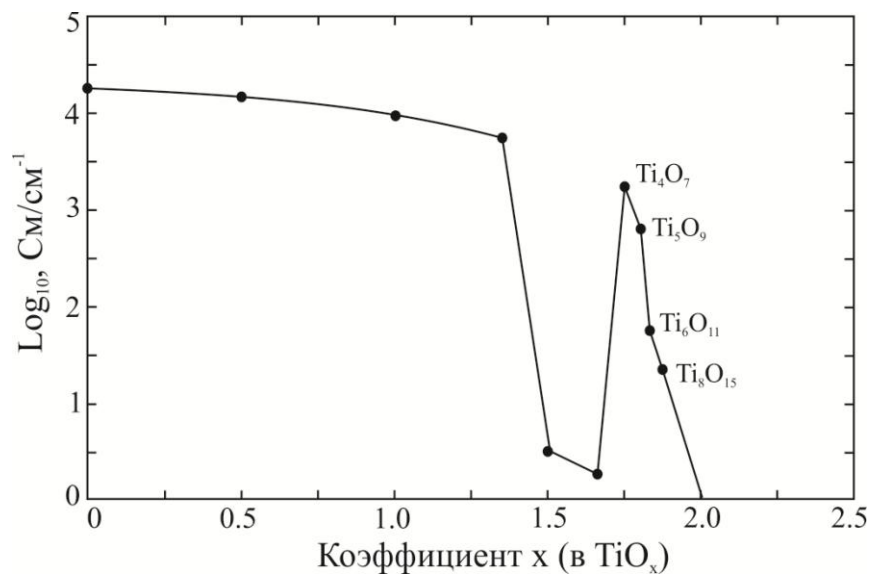


Рис.3.30. Зависимости электропроводности оксидных фаз титана от соотношения O/Ti. [113]

В формуле Ti_nO_{2n-1} значение n может изменяться от 4 до 36 и более. Различными исследователями были синтезированы индивидуальные серии твердых растворов, как на основе чистых оксидов титана, где n изменяется от 4 до 10, от 15 до 36 и т.д. [110], так и на основе смешанных оксидов, например в

системах FeO-Ti₂O₃-TiO₂ [111, 114, 115], MnO-Ti₂O₃-TiO₂ [115-117], V₂O₃-Ti₂O₃-TiO₂ [118] и др. [119-123].

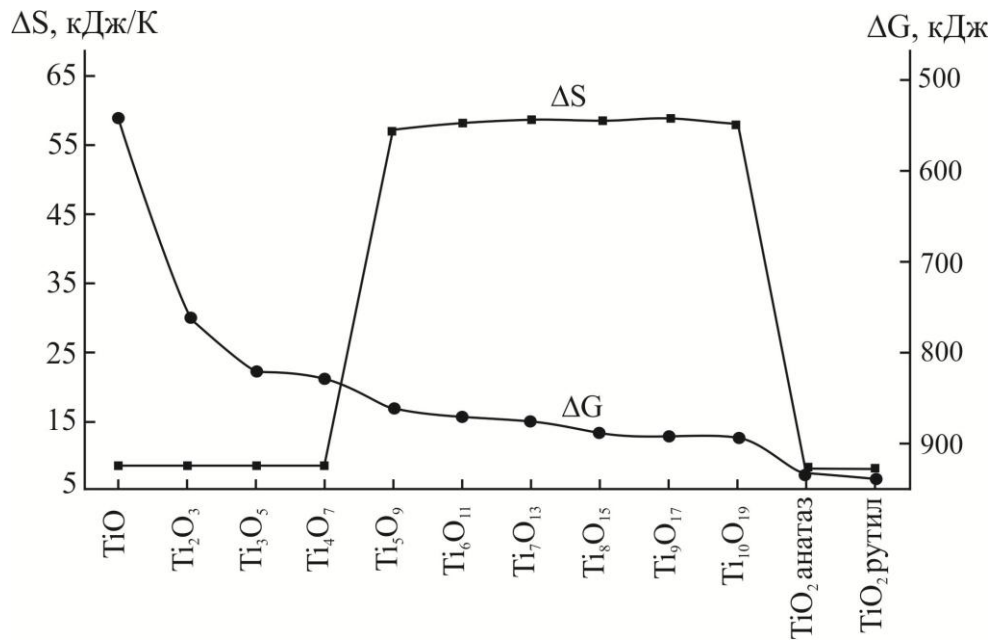


Рис.3.31. Термодинамические свойства системы титан– кислород. [114]

При восстановлении фазы Ti₄O₇ происходит образование Ti₃O₅. Этот оксид существует в двух модификациях – в моноклинной и в орторомбической, одна из которых со структурой псевдобрукита построена из искаженных октаэдров TiO₆. Восстановление Ti₃O₅ приводит к образованию Ti₂O₃, кристаллизующегося в структуре корунда с ромбоэдрической симметрией.

В условиях магнетизирующего обжига восстановление TiO₂ протекает фронтально, т.е. процесс восстановления начинается на поверхности титаносодержащих зерен и распространяется к центру. Таким образом, при недостатке восстановителя степень восстановления с периферии к центру уменьшается. При избытке восстановителя на поверхности зерен может произойти перевосстановление титана согласно схеме превращений 3.1, т.е. процесс может протекать до образования Ti₃O₅ или Ti₂O₃.

Фазовые превращения, протекающие при магнетизирующем обжиге лейкоксенового концентрата углеродом, были изучены с помощью метода РФА (рис.3.32). Результаты РФА продуктов магнетизирующего обжига показали, что

при 1200°C происходит восстановление трехвалентного железа до двухвалентного с образованием дититаната железа FeTi_2O_5 .

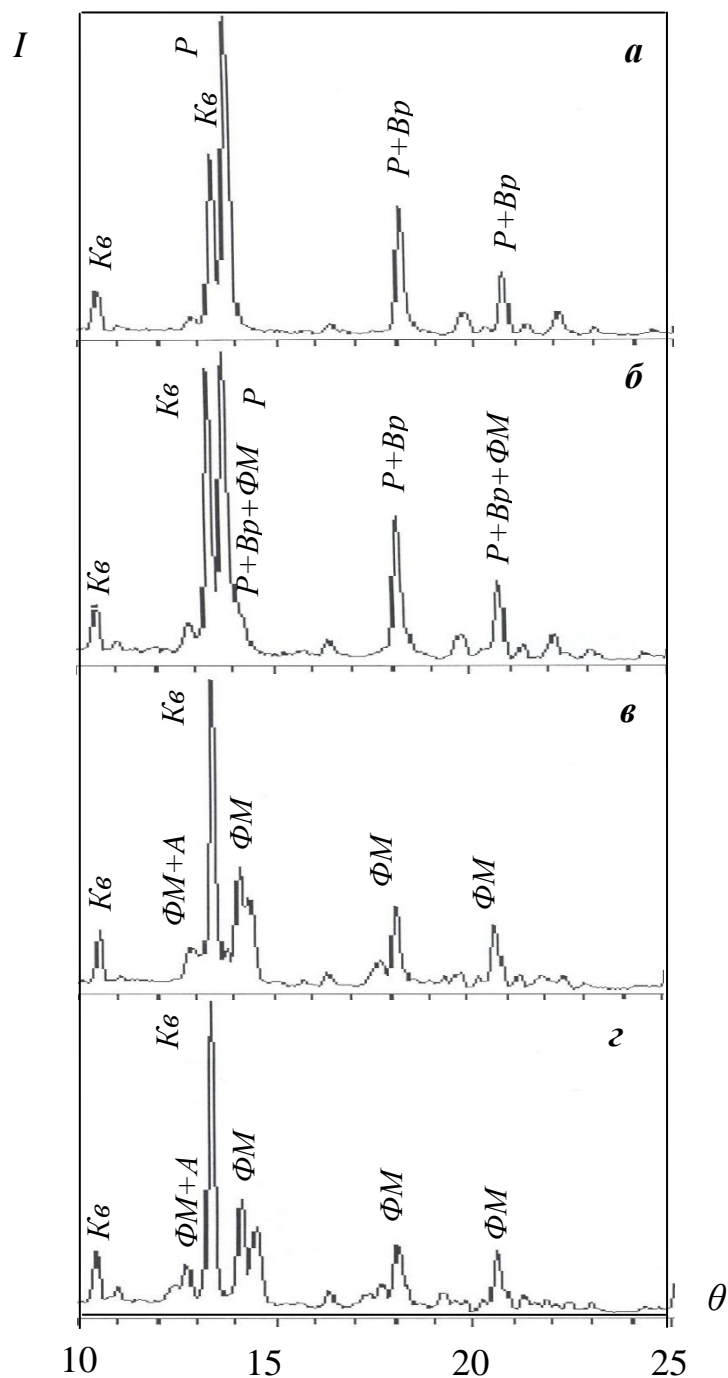


Рис.3.32. Дифрактограммы продуктов восстановления лейкоксенового концентрата при различных температурах: а - 1200°C; б - 1250°C; в - 1300°C; г - 1400°C. Кв – кварц, Р – рутил, Вр – восстановленный рутил, ФМ – фазы Магнели, А – Ановосит.

Известно, что FeTi_2O_5 является неустойчивым соединением и при температурах ниже 1150°C распадается на FeTiO_3 и TiO_2 [124, 125]. В

зависимости от условий, распад дититаната может протекать не полностью, в частности в присутствии некоторых трехвалентных катионов (Ti^{3+} , Al^{3+} и др.), стабилизирующих структуру дититаната железа. Наряду с восстановлением оксидов железа при $1200^{\circ}C$ начинает восстанавливаться и рутил, на что указывает появление восстановленного рутила на дифрактограммах. Данные закономерности согласуются с результатами термодинамического анализа. Повышение температуры до $1300^{\circ}C$ приводит к появлению фаз Магнели, что говорит о восстановлении рутила по следующей реакции: $nTiO_2 + C (CO) = Ti_nO_{2n-1} + CO (CO_2)$.

Согласно источникам [114, 126, 127] присутствующие в системе катионы Fe^{2+} могут растворяться в фазах Магнели с образованием твердых растворов $FeTi_{n-1}O_{2n-1}-Ti_nO_{2n-1}$, где $n \geq 4$. Образование смешанных фаз Магнели из оксидов титана и железа протекает с замещением ионов Ti^{3+} на Fe^{2+} по гетеровалентному типу изоморфизма: $2Ti^{3+} = Fe^{2+} + Ti^{4+}$.

Образование железосодержащих фаз Магнели зависит от температуры, активности кислорода и химического состава. Присутствие железа в фазах Магнели сужает область гомогенности для n -четных гомологов, и расширяет для нечетных. В работе [114] показано, что во всем диапазоне активностей кислорода при температуре $1200^{\circ}C$ максимум связанного железа в фазах Магнели составляет не больше, чем 1% от их массы. С увеличением температуры до $1450-1500^{\circ}C$ получает развитие восстановление Ti^{4+} до Ti^{3+} .

В нашем случае при магнетизирующем обжиге лейкоксенового концентрата при этих температурах образуются твердые растворы $FeTi_{n-1}O_{2n-1}-Ti_nO_{2n-1}$, где n изменяется в интервале 5-7. Так как катионы Fe^{2+} ограниченно растворяются в фазах Магнели, то с понижением температуры железосодержащие фазы Магнели подвергаются частичному распаду с выделением металлического железа по реакции: $Fe^{2+} + 2Ti^{3+} = Fe^0 + 2Ti^{4+}$.

Постепенное охлаждение оказывает благоприятное влияние на полноту протекания этой реакции в фазах Магнели с выделением металлического железа. В работах [128, 129] отмечается, что твердые растворы, в составе которых

находятся ионы трехвалентного титана и двухвалентного железа (аносовит, фазы Магнели), при температурах ниже температуры их образования являются неустойчивыми и распадаются с образованием «структур распада», которые характеризуются выделением рутила в виде тонких игольчатых образований и мельчайших частиц металлического железа (рис.3.33).

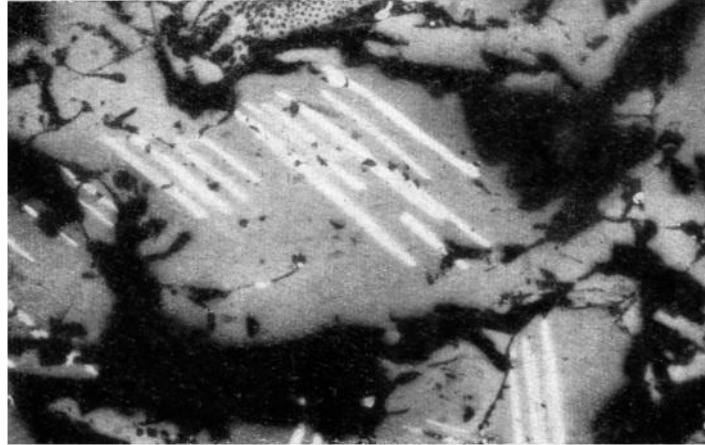


Рис.3.33. Распад твердого раствора аносовита с выделением рутила (белые полосы). X340 [12]

При температурах 1400-1500°C при избытке восстановителя (при добавке до 1,3% сажи) восстановление TiO_2 идет до Ti_3O_5 . Высокотемпературный Ti_3O_5 так же как и дититанат железа кристаллизуется в ромбической сингонии, они являются изоструктурными соединениями. В нашем случае в присутствии железа происходит образование аносовита – твердого раствора $Fe_xTi_{3-x}O_5$, где $0 < x < 1$, и устойчивого только при температурах выше 1150°C [124, 130-131]. Присутствие Al_2O_3 или MgO в аносовите стабилизирует его кристаллическую решетку [132]. Восстановление дититаната железа до аносовита с выделением металлического железа протекает по реакции:



где $2 < x < 3$. При снижении температуры аносовит распадается с образованием рутила и металлического железа в виде очень тонкодисперсных включений. На дифрактограммах продуктов восстановления лейкоксенового концентрата в области 1400-1500°C (рис.3.34), наряду с фазами Магнели, отмечается присутствие остаточного аносовита, особенно в сильномагнитной фракции, из-за

неполного распада. Идентификация металлического железа на дифрактограммах затруднительна вследствие малого содержания оксидов железа (2-3%) в концентрате.

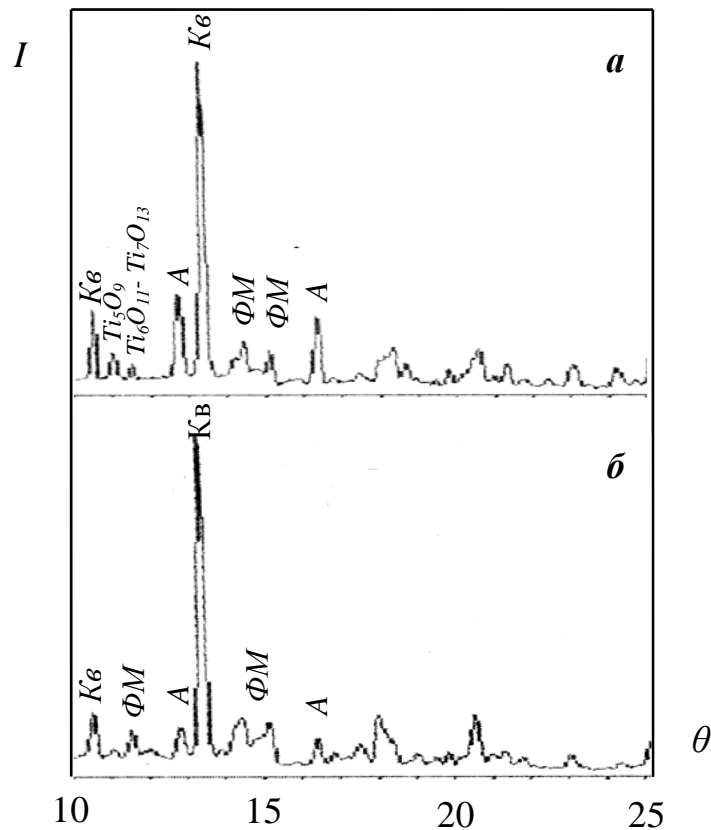


Рис.3.34. Дифрактограммы магнитных фракций продукта восстановления с добавкой 1,3% сажи при 1400°C, полученных при различных напряженностях магнитного поля: *a* – 2 кЭ, *б* – 5 кЭ (Кв – кварц, ФМ – фазы Магнели, А – аносовит).

Согласно экспериментальным данным повышение содержания восстановителя в шихте приводит к снижению выхода магнитной фракции, что вероятно, связано с образованием аносовита, которое обычно имеет место при потере массы восстановленного образца более 1,6%.

Таким образом, для получения материала с максимальными магнитными свойствами в процессе восстановительного обжига лейкоксенового концентрата фазовый состав получаемого продукта должен быть представлен твердыми растворами на основе фаз Магнели $\text{FeTi}_{n-1}\text{O}_{2n-1}-\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$, металлическим железом, а также SiO_2 . Следовательно, восстановительный обжиг в этих условиях можно назвать магнетизирующим. При магнетизирующем обжиге лейкоксенового

концентрата, особенно при высоких температурах ($\geq 1300^\circ\text{C}$) в продуктах обжига совместно с указанными фазами могут присутствовать в небольшом количестве дититанат железа (FeTi_2O_5) или аносовит ($\text{Fe}_x\text{Ti}_{3-x}\text{O}_5$, где $0 < x < 1$).

3.6. Природа возникновения магнитных свойств в продуктах магнетизирующего обжига лейкоксенового концентрата

Как было показано в разделах 3.3 и 3.4 при электромагнитной сепарации продуктов магнетизирующего обжига восстановленные зерна лейкоксена концентрируются в магнитной фракции. Магнитные свойства обусловлены образованием в условиях обжига металлического железа, распределенного по всему объему зерен лейкоксена. Известно, что все соединения в системе $\text{Ti}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ являются парамагнетиками [133]. Согласно литературным данным [134] только фазы Ti_4O_7 , Ti_5O_9 , Ti_6O_{11} проявляют антиферромагнитные свойства с температурой Нееля 130К. В связи с этим представляет интерес изучение природы возникновения магнитных свойств в твердых растворах, образующихся в системе $\text{FeO-Ti}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$.

В литературе существуют противоречивые мнения относительно ферромагнетизма в $\text{TiO}_{2-\delta}$ ($\delta = 0 \div 0,02$), содержащем ионы железа и других d-элементов. Начиная с первого открытия ферромагнетизма в $\text{TiO}_{2-\delta}$, допированного кобальтом [135], учеными ряда стран было выполнено большое количество экспериментальных и теоретических исследований магнитных свойств у TiO_2 и взаимосвязи структурных и электронных свойств TiO_2 с допирующими металлами. В производстве полупроводников под понятием допирование понимается умышленное введение примесей в сильно очищенный полупроводник с целью модуляции его электрических свойств. Явление ферромагнетизма было обнаружено в «восстановленном рутиле» с такими легирующими элементами, как железо [122, 136-138], хром [139], марганец [116, 119], ванадий и никель [137], кобальт [140, 141-142].

Эти легированные оксиды титана, обладающие ферромагнитными свойствами, представляют значительный интерес в спиновой электронике в

качестве перспективного материала для создания магнитных полупроводников. Существуют экспериментальные данные, подтверждающие обменный механизм ферромагнетизма в гомогенном материале [137, 143, 144] и возникновение магнитной фазы за счет образования кластеров d-металла в оксидном материале [141, 142]. Обменный механизм ферромагнетизма обусловлен локальным обменным взаимодействием между спином носителей и локальным магнитным моментом примеси в гомогенном материале. Суть кластерного ферромагнетизма заключается в том, что ферромагнетик распределен в объеме парамагнитного материала, в связи с чем его магнитный момент будет вносить наибольший вклад в магнитный момент всего материала.

Для выявления природы магнитных свойств, а также для определения влияния содержания железа на магнитные свойства титансодержащих фаз нами был проведен синтез в системе $\text{FeO-Ti}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$. Методом твердофазного спекания в инертной атмосфере аргона были синтезированы фазы Магнели составов $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ (где $n = 4; 5; 7; 10; 15; 20$) из рутила с добавками Fe_2O_3 , соответствующим 0,5; 2,0; 3,0 и 5,0% FeO .

В качестве реагентов использовались рутил марки (Ч), порошок Fe_2O_3 марки ОСЧ (2-4) и сажа. Расчетное количество добавляемой сажи приведено в таблице 3.3. Смесь прессовали в таблетки диаметром 1 см на лабораторном прессе марки Dezimalpresse DP 36 при давлении 90 кгс/см^2 и обжигали в лабораторной горизонтальной трубчатой печи при заданной температуре в пределах $900 - 1350^\circ\text{C}$ в течение 60 мин в атмосфере аргона. Косвенный контроль степени восстановления оксидов железа и титана осуществлялся взвешиванием таблеток на электронных весах до и после спекания, из чего определялись потери массы (Δm) при восстановлении (табл. 3.3).

Для восстановленных образцов определяли фазовый состав, который представлен в таблице 3.3 и в приложении 2 (рис.4-8). Согласно данным РФА процесс восстановления протекает согласно схеме 3.1 (стр. 71) до заданной глубины восстановления по шихтовке углерода в исходной смеси.

Фазы Ti_4O_7 - Ti_9O_{17} хорошо идентифицируются по базе данных РФА [145]. Определение фаз с $n > 10$ представляется достаточно затруднительным в связи с тем, что между $Ti_{10}O_{19}$ - $Ti_{98}O_{195}$ существует целый гомологический ряд [114, 146], а оксиды данных составов могут прорасти между собой, образуя различные смеси. Фазы составов $TiO_{1,9}$ - $TiO_{1,992}$ относят к «восстановленному рутилу», хотя возможно их рассматривать как высшие фазы Магнели или структуры Андерсена.

Таблица 3.3

Расчетные концентрации добавляемых реагентов при синтезе образцов и фазовый состав продуктов восстановления при $t - 1300^\circ C$, $\tau - 30$ мин

Серия обр-ов	Добавка Fe_2O_3 , %	Расчетная конц-ия добавляемой сажи, %	Расчетный состав синтезируемых фаз Магнели	Δm , %	Фазовый состав
1	0,5	3,755	Ti_4O_7	5,63	Ti_4O_7 , Ti_5O_9 , «восст. TiO_2 », TiO_2
		3,008	Ti_5O_9	4,36	Ti_5O_9 , Ti_4O_7 , Ti_6O_{11} , «восст. TiO_2 », TiO_2
		2,154	Ti_7O_{13}	3,53	Ti_7O_{13} , Ti_8O_{15} , Ti_9O_{17} , «восст. TiO_2 », TiO_2
		1,513	$Ti_{10}O_{19}$	2,88	$Ti_{10}O_{19}$, Ti_9O_{17} , «восст. TiO_2 », TiO_2
		1,015	$Ti_{15}O_{29}$	2,27	«восст. TiO_2 », TiO_2
		0,766	$Ti_{20}O_{39}$	2,01	«восст. TiO_2 », TiO_2
2	2,0	3,755	Ti_4O_7	5,66	Ti_4O_7 , Ti_5O_9 , Ti_4O_7 , Ti_6O_{11} , «восст. TiO_2 », TiO_2
		3,019	Ti_5O_9	4,86	Ti_5O_9 , Ti_4O_7 , Ti_6O_{11} , «восст. TiO_2 », TiO_2
		2,178	Ti_7O_{13}	3,89	Ti_7O_{13} , Ti_6O_{11} , «восст. TiO_2 », TiO_2
		1,547	$Ti_{10}O_{19}$	3,022	$Ti_{10}O_{19}$, Ti_9O_{17} , Ti_8O_{15} , «восст. TiO_2 », TiO_2
		1,056	$Ti_{15}O_{29}$	2,34	«восст. TiO_2 », TiO_2
		0,811	$Ti_{20}O_{39}$	2,02	«восст. TiO_2 », TiO_2
3	3,0	3,755	Ti_4O_7	5,4	Ti_4O_7 , Ti_5O_9 , «восст. TiO_2 », TiO_2
		3,027	Ti_5O_9	4,5	Ti_5O_9 , Ti_6O_{11} , «восст. TiO_2 », TiO_2
		2,194	Ti_7O_{13}	3,88	Ti_7O_{13} , Ti_8O_{15} , Ti_9O_{17} , «восст. TiO_2 », TiO_2
		1,570	$Ti_{10}O_{19}$	3,08	$Ti_{10}O_{19}$, Ti_9O_{17} , «восст. TiO_2 », TiO_2
		1,084	$Ti_{15}O_{29}$	2,5	«восст. TiO_2 », TiO_2
		0,841	$Ti_{20}O_{39}$	2,1	«восст. TiO_2 », TiO_2
4	5,0	3,755	Ti_4O_7	5,4	Ti_4O_7 , Ti_5O_9 , «восст. TiO_2 », TiO_2
		3,042	Ti_5O_9	5	Ti_5O_9 , Ti_4O_7 , Ti_6O_{11} , «восст. TiO_2 », TiO_2
		2,226	Ti_7O_{13}	3,75	Ti_7O_{13} , Ti_8O_{15} , «восст. TiO_2 », TiO_2
		1,615	$Ti_{10}O_{19}$	3,07	$Ti_{10}O_{19}$, «восст. TiO_2 », TiO_2
		1,139	$Ti_{15}O_{29}$	2,65	«восст. TiO_2 », TiO_2
		0,901	$Ti_{20}O_{39}$	2,24	«восст. TiO_2 », TiO_2

Анализ полученных дифрактограмм показывает, что в продуктах обжига основными фазами являются расчетные фазы Магнели с граничными гомологами. Наличие рутила и дититаната железа отмечается при малой степени восстановления. При восстановлении до Ti_4O_7 отмечается присутствие пиков аносовита. С увеличением количества Fe_2O_3 в исходной смеси в условиях восстановительного обжига отмечается слабозаметная тенденция к снижению степени восстановления TiO_2 , что, очевидно, связано с образованием дититаната железа.

Для определения влияния содержания железа на магнитные свойства синтезированных твердых растворов в системе $FeO-Ti_2O_3-TiO_2$ полученные образцы после измельчения подвергались измерениям на вибрационном магнитометре (VSM). По данным измерений все образцы являются ферромагнетиками при комнатной температуре, поскольку имеют явные кривые циклического перемагничивания, представляющие собой зависимость намагниченности материала от напряженности внешнего магнитного поля. Такие кривые намагниченности называют петлями Гистерезиса, которые характерны для ферромагнитного материала. Петли гистерезиса (кривые намагничивания) приведены в приложении 2 на рис.9. Из кривых намагничивания были определены намагниченности насыщения образцов – геометрическое место вершин симметричных петель перемагничивания. После чего построены зависимости данных значений намагниченности насыщения от степени восстановления TiO_2 (рис.3.35). На рисунке видно, что самая низкая намагниченность насыщения имеется у образцов серии № 1. Наиболее высокая намагниченность относится к серии № 3. Из этой серии был отобран образец со степенью восстановления до Ti_7O_{13} на изучение методом Мессбауэровской спектроскопии (рис.3.36). Спектроскопия ядерного гамма-резонанса (мессбауэровская спектроскопия) основана на эффекте Мёссбауэра, который заключается в резонансном поглощении гамма квантов. Гамма-резонансная спектроскопия широко применяется в исследованиях особенностей структур соединений железа. В нашем случае анализ отобранного образца позволяет

установить валентное состояние железа, обладающего наибольшей магнитной восприимчивостью.

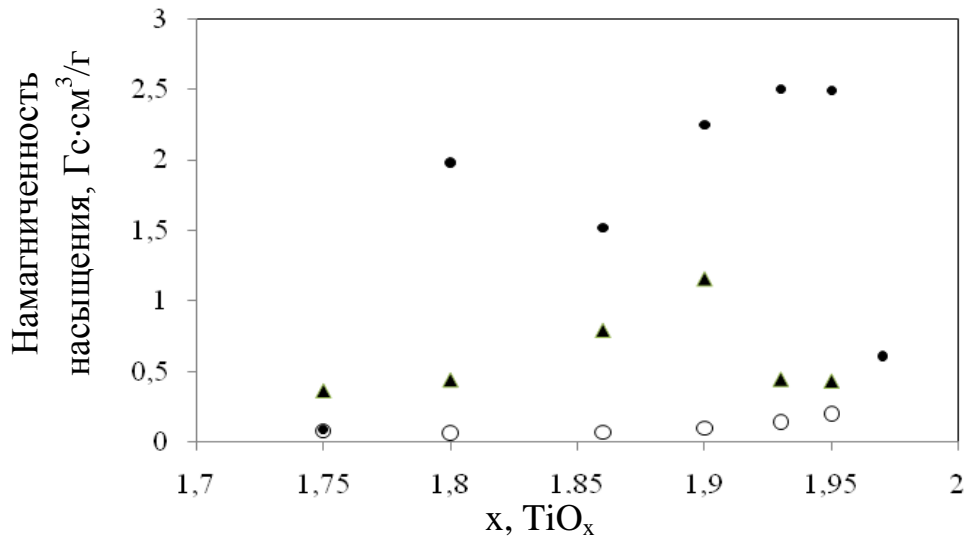


Рис.3.35. Влияние степени восстановления TiO₂ на намагниченность насыщения при 300К для образцов с различным содержанием Fe₂O₃:

○ – 0,5 %; ▲ – 2,0%; ● – 3,0%.

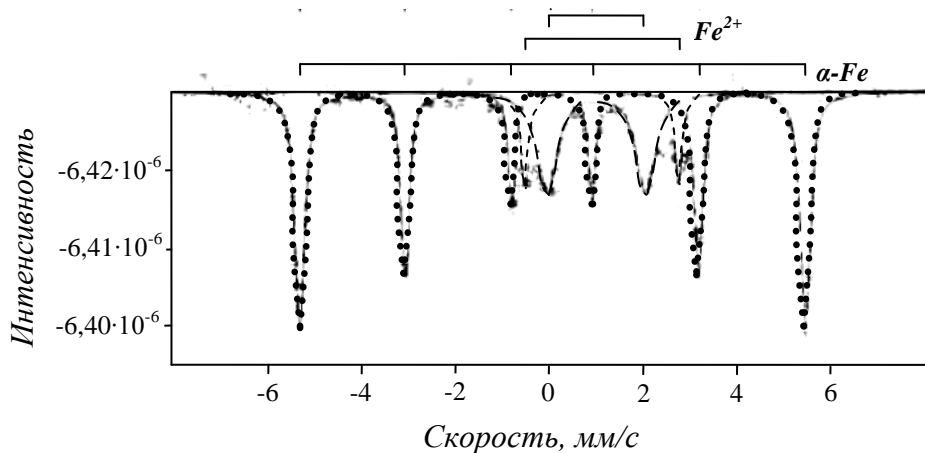


Рис.3.36. Спектр Мёссбауэра образца серии №3 со степенью восстановления до Ti₇O₁₃, снятый при комнатной температуре.

В результате анализа, было установлено, что основной вклад в общую намагниченность вносят ультрадисперсные частицы α-железа, располагающиеся на поверхности и внутри зерен титановых фаз. Ионов Fe³⁺ не обнаружено, но подтверждено наличие ионов Fe²⁺, которые в основном проявляют парамагнитное поведение.

Присутствие ультрадисперсных частиц железа в зернах лейкоксена после магнетирующего обжига подтверждается исследованиями образцов на электронном микроскопе (растровый электронный микроскоп CrossBeam 1540EsB) (рис.3.37). Эти частицы металлического железа размером менее 300 нм распределены по всему объему зерен лейкоксена.

Вследствие того, что ферромагнетизм создается частицами α -железа, магнитный момент образца должен равняться магнитному моменту содержащейся в нем ферромагнитной фазы (α -Fe) [147, 148].

Учитывая влияние содержания ферромагнитной фазы на магнитные свойства образцов, была изучена зависимость магнитной восприимчивости продуктов обжига от степени восстановления. Для этого был использован весовой магнитометрический метод [149]. Известно, что для образцов одинаковой формы и объема, удельная магнитная восприимчивость стандартных смесей различных парамагнетиков и металлического железа выражается линейной зависимостью от количества находящегося в них железа (в пределах 0-5%) [114].

В связи с тем, что для нас представляло интерес изучение зависимости магнитных свойств от степени восстановления TiO_2 , был применен упрощенный метод без использования эталонных образцов. Измерения проводилось на аналитических весах. В качестве постоянного магнита использовался магнит на основе Nd-Fe-B. Измеряемая таблетка устанавливалась на чашу весов и под действием магнитного поля, создаваемого постоянным магнитом, притягивалась к нему вплотную. Последовательным увеличением нагрузки на противоположную чашу устанавливалось значение критической массы $m_{кр}$, под действием которой происходил отрыв чаши с таблеткой от магнита. В связи с тем, что масса полученных таблеток находилась в интервале 0,8-1,0 г, полученное значение $m_{кр}$ экстраполировалось к 1 г таблетки. В дальнейшем, строились кривые зависимости $m_{кр}/1$ г от степени восстановления TiO_2 для серий таблеток с различным содержанием железа. По полученной зависимости, представленной на рис.3.38, возможно лишь косвенно судить о тенденции изменения магнитной восприимчивости исследуемых образцов.

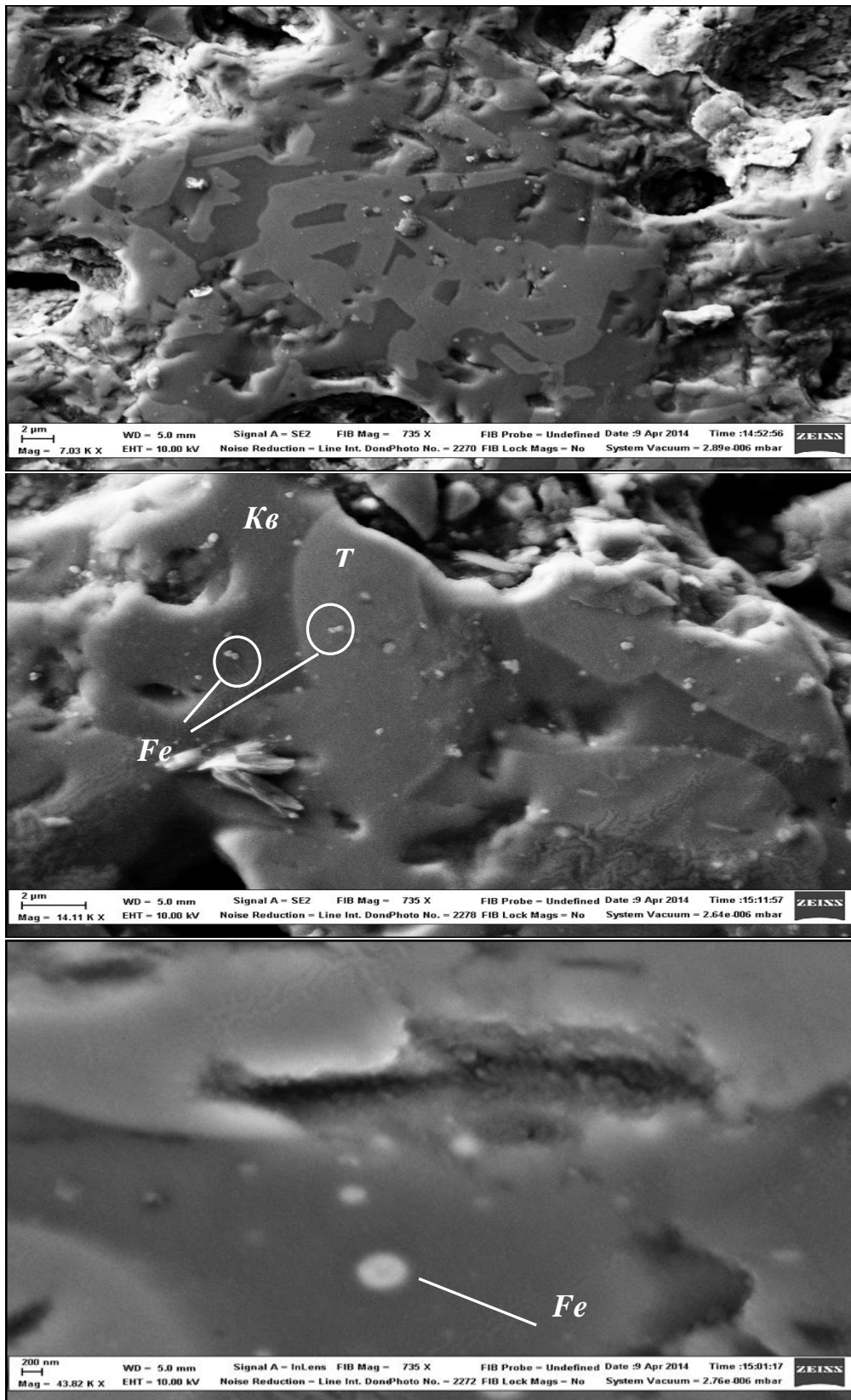


Рис.3.37. Микрофотографии зерна лейкоксена после магнетизирующего обжига; Т – титансодержащая фаза, Кв – кварц.

Из рисунка 3.38 видно, что увеличение концентрации железа в исходной смеси с 0,5 до 5,0% приводит к усилению магнитных свойств продуктов обжига.

Степень восстановления также оказывает влияние на изменение магнитных свойств. Серии 1 и 2 менее магнитны чем 3 и 4. Характер изменения магнитных свойств близок к прямолинейной зависимости, увеличивающийся со степенью восстановления TiO_2 . Для серий 3 и 4, синтезированных с 3 и 5% Fe_2O_3 , отмечается параболическая зависимость. При малой степени восстановления образования металлического железа практически не происходит, а железо находится в структуре дититаната железа. С увеличением степени восстановления образуются железосодержащие фазы Магнели, распад которых при охлаждении приводит к выделению $Fe_{мет}$, что приводит к усилению магнитных свойств образца. При дальнейшем восстановлении до Ti_4O_7 имеет место образование небольшого количества аносовита, содержащего Fe^{2+} , что приводит к некоторому снижению магнитных свойств.

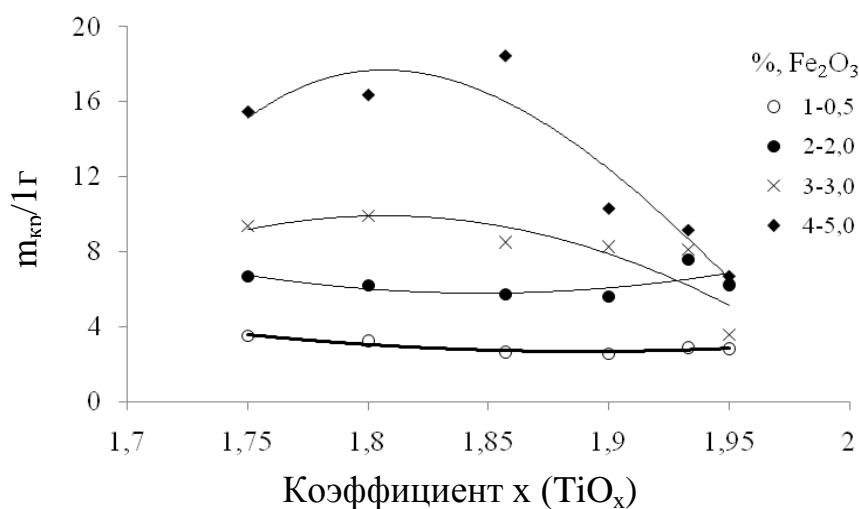


Рис.3.38. Зависимость $m_{кр}/1 г$ от степени восстановления TiO_2 для образцов с различным содержанием Fe_2O_3 .

Из вышеизложенного следует, что возникновение магнитных свойств в продуктах восстановления связано с образованием в системе ультрадисперсных частиц металлического железа, распределенных по всему объему материала. Образование дититаната железа и аносовита отрицательно влияет на магнитные свойства продуктов восстановления. Наиболее высокие магнитные свойства материала отмечаются при восстановлении TiO_2 до оксидов составов $Ti_{10}O_{19}$ - Ti_4O_7 .

Выводы по главе 3

1. Изучена форма нахождения железа в лейкоксеновом концентрате Ярегского месторождения. Установлено, что железо находится преимущественно в трехвалентной форме в структуре псевдобрукита и содержание Fe_2O_3 не превышает 3-4,5%. Индивидуальные минералы железа отсутствуют.

2. Согласно термодинамическим расчетам при относительно низких температурах восстановления (до 927-1127°C) наиболее вероятно образование фаз Магнели – $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$, 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. В присутствии связанных с TiO_2 оксидов железа при температуре 1100-1150°C восстановление может идти до образования железосодержащих фаз Магнели, а при более высокой температуре – до фаз со структурой дититаната железа. Восстановление железа из титанатов (FeTiO_3 , Fe_2TiO_5) при низких температурах (900-1000°C) может идти до образования металлического железа и рутила.

3. Исследован процесс восстановления лейкоксенового концентрата водородом и его смесью с CO_2 в области температур 600-1300°C. Установлено, что при температурах 800°C и ниже происходит селективное восстановление оксидов железа до $\text{Fe}_{\text{мет}}$; в интервале 800-1100°C одновременно с железом начинается восстановление TiO_2 до $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ (где $n \geq 4$); в этих условиях продукты восстановления обладают максимальными магнитными свойствами. При температуре 1150°C и выше в зависимости от содержания водорода в газовой фазе возможно образование дититаната железа или аносовита, присутствие которых снижает магнитные свойства продуктов восстановления.

4. Изучен процесс восстановительного обжига лейкоксенового концентрата твердым углеродом в интервале температур 1100-1500°C и установлено, что оптимальная температура магнетирующего обжига находится в области 1250-1500°C. Повышение температуры в этой области

позволяет сократить продолжительность процесса. Установлено оптимальное количество твердого восстановителя, необходимого для получения при обжиге материала с высокими магнитными свойствами.

5. Выявлен химизм процесса магнетизирующего обжига. Установлено, что основными фазами продуктов магнетизирующего обжига являются твердые растворы на основе фаз Магнели $\text{FeTi}_{n-1}\text{O}_{2n-1}$ – $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$, $\text{Fe}_{\text{мет}}$ и SiO_2 . В зависимости от условий восстановления возможно образование дититаната железа (FeTi_2O_5) - при низкой степени восстановления, и аносовита ($\text{Fe}_x\text{Ti}_{3-x}\text{O}_5$, где $0 < x < 1$) – при высокой степени восстановления.

6. Установлено, что возникновение магнитных свойств в продуктах магнетизирующего обжига связано с образованием ультрадисперсных частиц α -Fe в восстановленных зернах лейкоксена. При восстановлении лейкоксена углеродом непосредственного образования металлического железа не происходит, оно выделяется в результате частичного распада фаз Магнели при охлаждении продукта обжига.

ГЛАВА 4. ИЗУЧЕНИЕ УСЛОВИЙ РАЗДЕЛЕНИЯ ЛЕЙКОКСЕНА И КВАРЦА МАГНИТНОЙ СЕПАРАЦИЕЙ ПРОДУКТА МАГНЕТИЗИРУЮЩЕГО ОБЖИГА ЛЕЙКОКСЕНОВОГО КОНЦЕНТРАТА

В предыдущей главе были детально изучены процессы восстановления лейкоксенового концентрата углеродом и газообразным восстановителем, определены оптимальные условия магнетизирующего обжига концентрата с получением титансодержащих фаз с максимальными магнитными свойствами. В данной главе приводятся результаты исследований по разделению лейкоксена и кварца в продуктах, полученных в оптимальных условиях магнетизирующего обжига лейкоксенового концентрата с применением электромагнитной сепарации. Рассматривается распределение TiO_2 и SiO_2 , а также сопутствующих компонентов по фракциям сепарации в зависимости от условий обжига и напряженности магнитного поля. В результате предложена принципиальная технологическая схема переработки флотационного лейкоксенового концентрата с получением титанового концентрата. Рассмотрена возможность применения разработанной схемы для обогащения первичного рудного сырья после удаления нефти.

4.1. Изучение влияния напряженности магнитного поля на распределение лейкоксена и кварца по продуктам электромагнитной сепарации

Для исследований был использован продукт магнетизирующего обжига лейкоксенового концентрата, полученный при температуре $1300^{\circ}C$. Сепарация проводилась на лабораторном сухом электромагнитном сепараторе, напряженность магнитного поля изменялась в пределах 1-10 кЭ. Каждая полученная фракция подвергалась перечистке при тех же условиях. Определяли выход фракций. Магнитная фракция анализировалась на содержание титана и кремния, а немагнитная – на содержание титана. По полученным результатам рассчитывали степень извлечения титана из концентрата. Отдельные продукты сепарации подвергались рентгенофазовому анализу (^{55}Cu k_{α} -излучение) и

оптической микроскопии для определения фазового состава. Помимо этого было прослежено распределение редких и редкоземельных элементов.

Результаты магнитной сепарации продуктов магнетизирующего обжига концентрата представлены в таблице 4.1. Согласно полученным данным при напряженности магнитного поля 1 кЭ выход магнитной фракции небольшой (6%), и эта фракция отличается наиболее высоким содержанием железа (2,3% Fe_{общ}). Содержание TiO₂ и SiO₂ в ней составляет 65% и 27%, соответственно. С повышением напряженности магнитного поля выход магнитной фракции существенно увеличивается, при 3 кЭ достигает 78% при степени извлечения титана 94,4%. При дальнейшем повышении напряженности до 10 кЭ, несмотря на небольшое увеличение степени извлечения титана (от 94,4 до 99,1%), выход магнитной фракции увеличивается значительно (от 78 до 87,5%). Это связано с извлечением в магнитную фракцию сростков с высоким содержанием кремнезема. По данным РФА в магнитных фракциях, полученных при 1-3 кЭ, присутствуют кварц, фазы Магнели, «восстановленный рутил», а также небольшое количество аносовита (рис.4.1). Уменьшение содержания TiO₂ в магнитных фракциях в зависимости от повышения напряженности магнитного поля при сепарации связано с увеличением содержания в них SiO₂ в виде сростков или включений. Немагнитная фракция содержит до 94% SiO₂. Содержание TiO₂ в хвостах согласно химическому анализу не превышает 3%.

Таблица 4.1

Распределение основных компонентов по фракциям магнитной сепарации

Напряженность магн. поля (Н), кЭ	Выход фракции (η), %	Степень извлечения Ti, %	Содержание основных компонентов, %			
			TiO ₂	SiO ₂	Fe _{общ}	Al ₂ O 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	60,5	31,2	1,72	2,7
10	87,5	99,1	57,9	34,9	-	-
Немагнитная фракция						
10	12,5	0,7	3,0	94,0	0,33	1,3

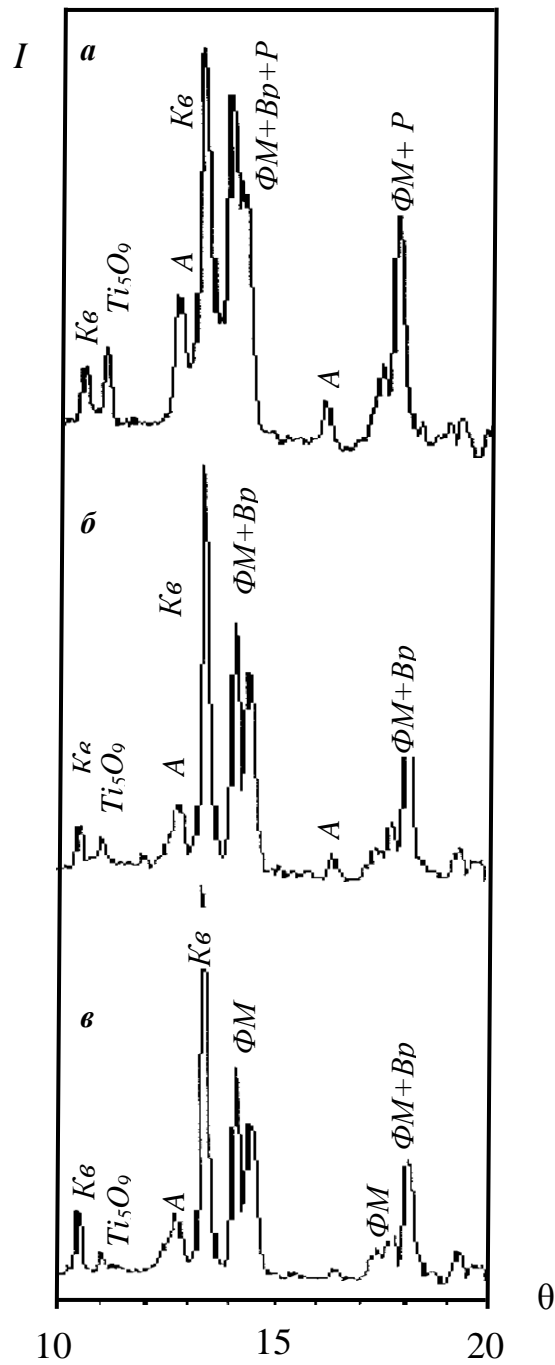


Рис.4.1. Дифрактограммы магнитных фракций продуктов магнетизирующего обжига, полученных при различной напряженности магнитного поля: а – 1; б – 1,5; в – 2 кЭ.

Таким образом, при сепарации продукта магнетизирующего обжига достаточно полное разделение титана и кремния достигается при напряженности магнитного поля 3 кЭ при степени извлечения титана 94,4%. При напряженности магнитного поля в пределах 5-10 кЭ можно выделить из немагнитной фракции промпродукт, который позволит уменьшить потери титана с кварцевыми

хвостами обогащения. Промпродукт после дополнительного измельчения (для раскрытия сростков) можно подвергнуть повторной сепарации для повышения содержания титана.

Химический состав фракций, полученных при 3 кЭ приведен в табл. 4.2. Магнитная фракция состоит из восстановленных зерен лейкоксена, иногда с включениями кварца (рис.4.2а и б) и содержит до 65% TiO_2 , около 30% SiO_2 , 2,2% $Fe_{общ}$, 3,5% Al_2O_3 . Кроме того в ней концентрируются содержащиеся в лейкоксеновом концентрате ниобий, тантал, большая часть циркония, а также редкоземельные элементы. Концентрирование этих сопутствующих элементов совместно с титаном в магнитной фракции существенно облегчает их дальнейшее извлечение при хлорировании титанового сырья.

Таблица 4.2

Содержание основных компонентов в продуктах магнитной сепарации

Компоненты, %						
TiO_2	SiO_2	$Fe_{общ}$	Al_2O_3	Nb_2O_5	Ta_2O_5	ZrO_2
Магнитная фракция						
63-65	27-28	2,2	3,5	0,12	0,013	0,053
Хвосты						
2,0	96	0,2	0,8	0,043	-	0,09

Немагнитная фракция, полученная при 3 кЭ, содержит 9-12% TiO_2 и до 85% SiO_2 . С целью наиболее полного извлечения TiO_2 из хвостов, была проведена перечистка немагнитной фракции при напряженности магнитного поля 10 кЭ. При этом выход магнитной фракции (промпродукта) составил 30% с извлечением TiO_2 85%. Содержание TiO_2 в промпродукте – 23%. Согласно микроскопическому анализу промпродукт состоит из сростков восстановленного лейкоксена с кварцем (рис.4.2в и г).

Для доизвлечения титана из промпродукта его измельчали до крупности - 0,05 мм для вскрытия сростков и подвергали мокрой электромагнитной сепарации. В таблице 4.3 представлено пофракционное распределение основных компонентов по фракциям, полученным при мокрой сепарации измельченного материала при напряженности магнитного поля 7 кЭ. При этом выход магнитной

фракции составляет 36% с содержанием до 65% TiO_2 . Состав этой фракции аналогичен составу первой магнитной фракции (при сухой сепарации), что позволяет их объединить. В немагнитной фракции содержится до 89% SiO_2 . Она также может быть объединена с хвостами от сухой магнитной сепарации.

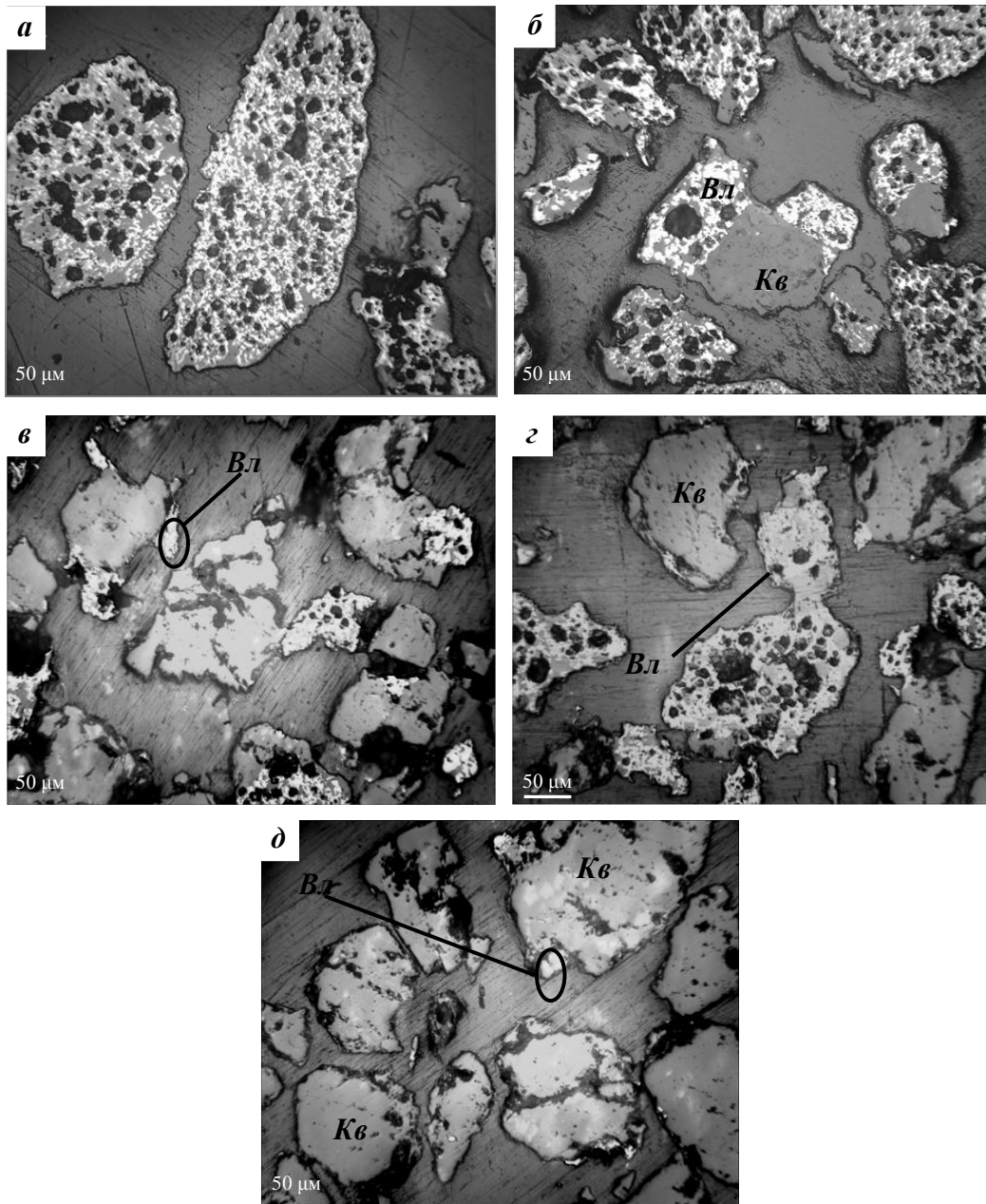


Рис.4.2. Микрофотографии продуктов магнетизирующего обжига лейкоксенового концентрата, полученных при электромагнитной сепарации: а, б – магнитная; в, з – промпродукт; д – немагнитная. Вл – восстановленный лейкоксен, Кв– кварц.

Хвосты обогащения полностью состоят из кварца (рис.4.2д) и содержат не более 3% TiO_2 . Титан связан с единичными зернами сростков титансодержащих

фаз с кварцем. Согласно требованиям к содержанию примесей в кварцевом сырье, выделенные кварцевые хвосты можно использовать в литейном производстве в качестве формовочного материала при изготовлении литейных форм и стержней. Так же эти хвосты можно направлять в производство стекла при соответствующей доработке регламентирующих показателей.

Таблица 4.3

Содержания основных компонентов во фракциях от мокрой электромагнитной сепарации при 7 кЭ

Фракция	Выход (η), %	Содержание, %	
		TiO ₂	SiO ₂
Магнитная	36	63-65	29-31
Немагнитная	64	6	89,6

Таким образом, полученные результаты по магнитной сепарации показывают, что при магнетизирующем обжиге лейкоксенового концентрата в установленных оптимальных условиях можно получить богатый титановый концентрат с содержанием TiO₂ до 65% при практически полном удалении зерен свободного кварца.

4.2. Разработка принципиальной технологической схемы обогащения флотационного лейкоксенового концентрата

На основании проведенных исследований была разработана принципиальная технологическая схема переработки флотационного лейкоксенового концентрата Ярегского месторождения (рис.4.3). Согласно данной схеме, флотационный лейкоксеновый концентрат смешивают с необходимым количеством угля, смесь направляют на магнетизирующий обжиг во вращающейся трубчатой печи. Использование вращающейся печи позволяет проводить процесс восстановительного обжига сыпучего материала без предварительной подготовки (окускования) в непрерывном режиме при

относительно высоких температурах, постепенном нагреве и постоянном перемешивании, позволяющем предотвратить спекание материала.

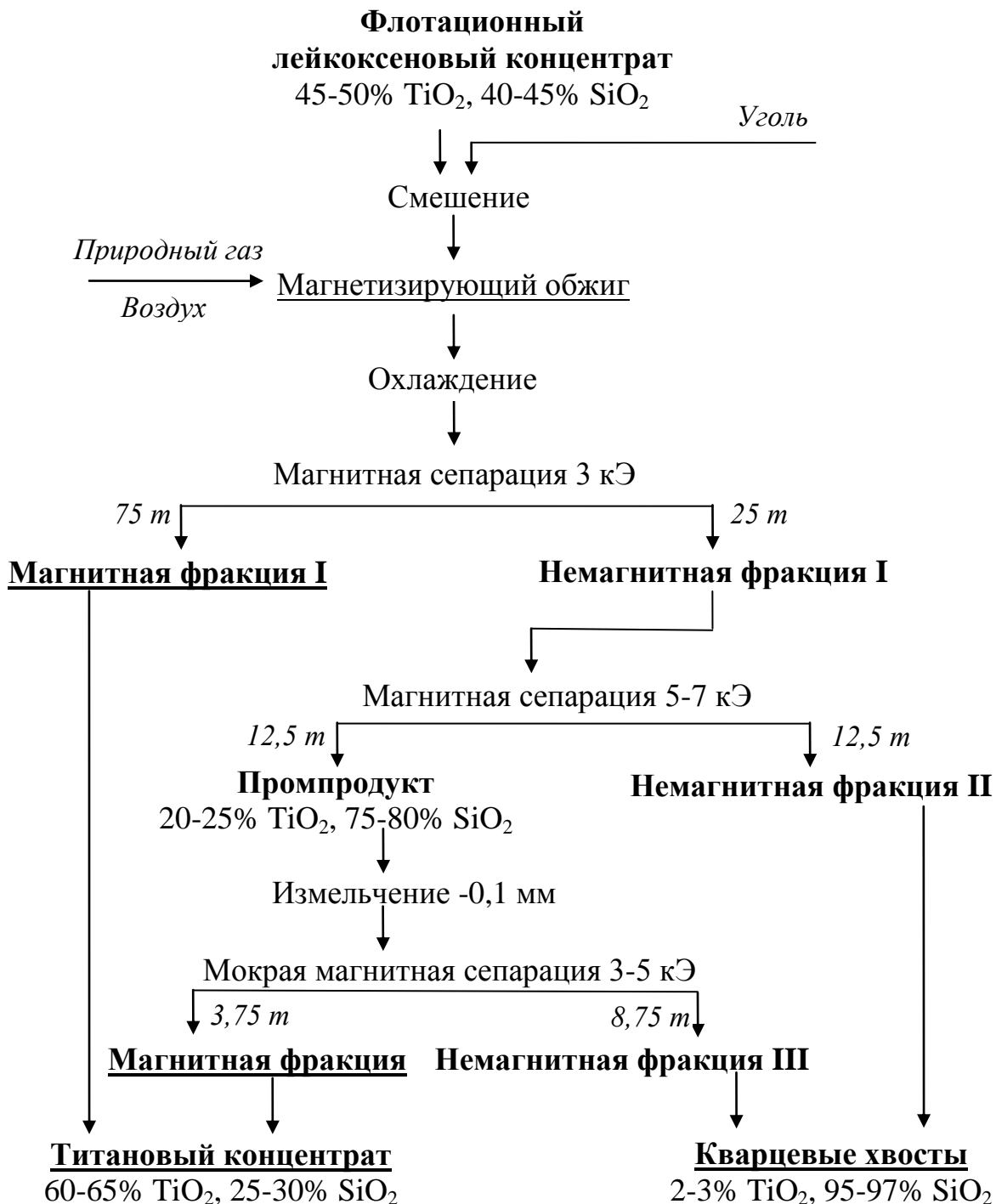


Рис.4.3. Принципиальная технологическая схема обогащения флотационного лейкоксенового концентрата с применением магнетизирующего обжига с указанием материальных потоков.

В качестве топлива применяется природный газ (или мазут). Температура обжига в горячей зоне печи может изменяться от 1100 до 1300°C и выше. При

обжиге в области низких температур (1100-1150°C) не требуется точная дозировка твердого восстановителя, так как его избыток не приводит к перевосстановлению лейкоксена (восстановление идет только до фаз Магнели), а излишек его удаляется при сепарации продукта обжига. При более высоких температурах, хотя процесс восстановления протекает более интенсивно, требуется более точный контроль за количеством угля и составом газовой фазы. Это связано с необходимостью предотвращения или ограничения побочных реакций, отрицательно влияющих на магнитные свойства продукта магнетизирующего обжига.

Концентрат по мере продвижения во вращающейся печи постепенно нагревается до заданной температуры, при которой происходит восстановление, и дойдя до зоны выгрузки, охлаждается до температуры 800-1100°C и прямо из печи выгружается во вращающийся барабан для дальнейшего охлаждения в инертной атмосфере для предотвращения окисления металлического железа. Тепло отходящих газов можно использовать для получения острого водяного пара, и других нужд производства.

Охлажденный продукт поступает на магнитную сепарацию. Для сепарации наиболее эффективно применение сепараторов на постоянных магнитах, работающих в области высоких напряженностей магнитного поля (2-5 кЭ и выше) по сухому и мокрому способу.

На начальном этапе сухой сепарации при напряженности магнитного поля 2-3 кЭ выделяется магнитная фракция, представляющая собой основной титановый концентрат с содержанием TiO_2 более 60%. Немагнитная фракция поступает на повторную сухую сепарацию при напряженности 5-10 кЭ с выделением промпродукта, содержащего около 25% TiO_2 . Кварцевые хвосты отправляются в отвал. Полученный промпродукт измельчают для раскрытия сростков и после этого направляют на мокрую магнитную сепарацию при 3-5 кЭ. Получаемая при этом магнитная фракция после сушки объединяется с основной магнитной фракцией.

Конечными продуктом по предлагаемой схеме являются титановый концентрат с содержанием TiO_2 60-65% при сквозном извлечении титана около 97%. В нем концентрируются все содержащиеся в лейкоксеновом концентрате редкие и редкоземельные элементы. Кварцевые хвосты обогащения содержит 2-3% TiO_2 и до 96% SiO_2 . Такие хвосты могут быть использованы в качестве формовочного материала в металлургической промышленности и др.

Разработанная технологическая схема проверена укрупненными лабораторными испытаниями. На основании полученных данных в рамках Госконтракта выполнены технологический регламент и технико-экономическая оценка данной схемы, которая показала экономическую эффективность переработки лейкоксенового концентрата Ярегского месторождения по предлагаемой схеме (приложение 3).

4.3. Изучение возможности применения магнетизирующего обжига для обогащения лейкоксеновой руды

Проведенные исследования магнетизирующего обжига лейкоксенового концентрата с последующей электромагнитной сепарацией показали возможность его обогащения с получением богатого титанового концентрата при высоком извлечении титана. Однако высокая себестоимость лейкоксенового концентрата, полученного флотационным методом, существенно влияет на себестоимость получаемого титанового концентрата по разработанной схеме. Это связано с тем, что при обогащении лейкоксеновых руд флотационным методом перед флотацией приходится измельчать пропитанную тяжелой нефтью и содержащую до 80% кварца руду в шаровых мельницах до крупности -0,3 мм. После флотации получают коллективный нефтетитановый концентрат. Нефть удаляют из концентрата экстракцией, с последующим выжиганием остаточной (до 2%) нефти при 800-1000°C. В результате получают лейкоксеновый концентрат, содержащий 45-50% TiO_2 и 40-45% SiO_2 . При этом извлечение титана в лейкоксеновый концентрат невысокое и составляет 75-85%, остальная часть титана теряется с хвостами обогащения.

В связи с этим были проведены исследования по изучению возможности применения разработанной для флотационного лейкоксенового концентрата схемы для непосредственной переработки исходной нефтеносной лейкоксеновой руды.

В исследованиях была использована проба руды, содержащая около 7% тяжелой нефти и до 10-12% TiO_2 . После отделения нефти органическим растворителем (отмывка бензином) нами был проведен ситовой анализ минеральной части руды (табл. 4.4).

Таблица 4.4

Ситовой анализ минеральной части руды

Крупность	+1,00	-1,00+0,64	-0,64+0,315	-0,315+0,05	-0,05	Σ
Выход фракции, %	46,5	12,0	18,5	20,6	2,4	100

Согласно микроскопическому анализу крупная фракция (+1 мм), составляющая около половины минеральной части руды, представлена практически свободными зернами кварца. В ней содержание TiO_2 находится на уровне 0,4-0,7% в зависимости от крупности зерен (табл.4.5).

Таблица 4.5

Содержание TiO_2 в фракциях отсева минеральной части руды

Содержание TiO_2 , %			
+3,0 мм	-3,0+1,6 мм	-1,6+1,0 мм	-1,0 мм
0,67	0,65	0,37	19,97

Таким образом, практически весь лейкоксен заключен во фракциях крупностью -1,00, причем согласно данным оптической микроскопии наибольшая часть его концентрируется во фракции -0,64+0,315 мм. На долю фракции -1,0 мм приходится около 98% титана, содержащегося в руде. Это позволяет отделить

половину пустой породы (до 46,5%), и, соответственно, обогатить руду по TiO_2 в 2 раза (до 20% TiO_2) грохочением после предварительного удаления нефти.

Основными различиями флотационного и чернового рудного лейкоксеновых концентратов является то, что флотационный концентрат был подвергнут окислительному обжигу для удаления нефти. Как было показано в главе 3, при окислительном обжиге железосодержащий псевдорутит превращается в псевдобрукит. Помимо этого, в отличие от рудного концентрата, флотационный значительно мельче, обычно его крупность составляет -0,3 мм, а иногда достигает -0,63 мм. Совокупность указанных факторов может определенно влиять на показатели магнетизирующего обжига и магнитной сепарации.

Для дальнейшего обогащения полученный черновой рудный концентрат подвергали магнетизирующему обжигу в ранее установленных оптимальных условиях с твердым ($1300^\circ C$, 0,3% сажи) и газообразным (900 и $1300^\circ C$; содержание водорода в газовой смеси 100 и 80%, соответственно) восстановителями.

На рис.4.4 представлены зависимости выходов магнитных фракций от напряженности магнитного поля для рудного концентрата. Показано, что изменение температуры магнетизирующего обжига в пределах $900-1300^\circ C$, а также применение газообразного и твердого восстановителя практически не влияет на магнитные свойства получаемого продукта. При сепарации выход магнитной фракции постепенно увеличивается с повышением напряженности магнитного поля от 1 до 5 кЭ и достигает 48,5% от массы продукта обжига. Дальнейшее повышение напряженности до 10 кЭ приводит к увеличению выхода магнитной фракции всего на 5,6%. Результаты сепарации продукта магнетизирующего обжига чернового концентрата при $1300^\circ C$ представлены в таблице 4.6.

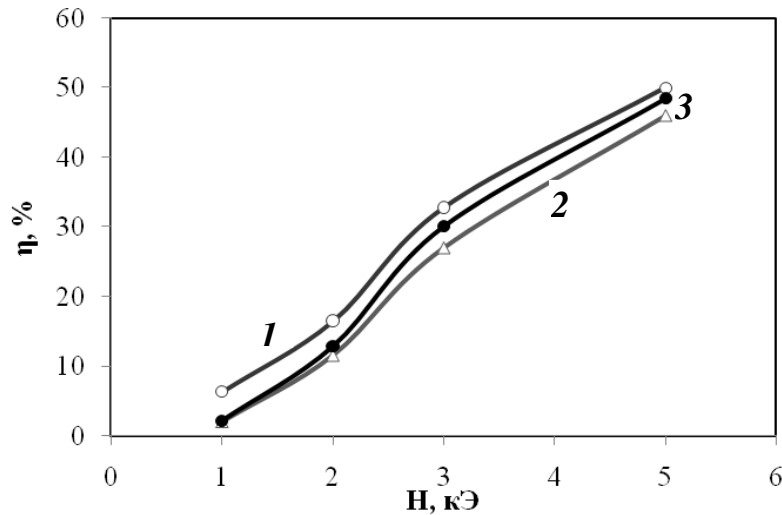


Рис.4.4. Зависимости выхода магнитной фракции от напряженности магнитного поля при сепарации продуктов магнетизирующего обжига черного рудного концентрата в разных условиях: 1 – 900°C, 100% H₂; 2 – 1300°C, 80% H₂; 3 – 1300°C, 0,3% сажи

Таблица 4.6

Результаты магнитной сепарации продукта обжига
черного концентрата при 1300°C

H, кЭ	Выход, %	Сод-е TiO ₂ , %	Изв-е Ti, %	Содержание класса крупности, %		
				-1,00+0,63	-0,63+0,315	-0,315+0,05
Магнитная фракция						
2	9,2	64,3	28,6	23,73	50,78	25,60
3	30,1	61,5	89,7	16,37	43,65	38,42
5	48,5	48,2	95,8	13,10	28,97	53,92
10	54,1	37,0	97,0	14,30	29,30	58,61
Немагнитная фракция						
10	45,1	1,35	3,0	39,6		57,8

Из данных таблицы видно, что наиболее сильномагнитные фракции состоят преимущественно из зерен крупностью $-0,63+0,315$ мм. Во фракциях с более слабыми магнитными свойствами увеличивается доля зерен крупностью $-0,315+0,05$ мм (до 53,92%). Согласно данным РФА (приложение 2, рис.10) в крупных классах крупности присутствует аносовит, образование которого происходит на поверхности титансодержащих зерен. Это отрицательно влияет на

выделение этих зерен в магнитную фракцию при слабых напряженностях магнитного поля, что приводит к уменьшению выхода магнитной фракции при $H < 3$ кЭ. Существенный выход (30,1%) магнитной фракции достигается при напряженности магнитного поля 3 кЭ. При этом, содержание TiO_2 в магнитной фракции составляет 61,5%, а степень извлечения титана из рудного концентрата достигает примерно 90%. По данным микроскопического анализа магнитный продукт (рис.4.5а) состоит в основном из восстановленных зерен лейкоксона. Зерна свободного кварца практически отсутствуют.

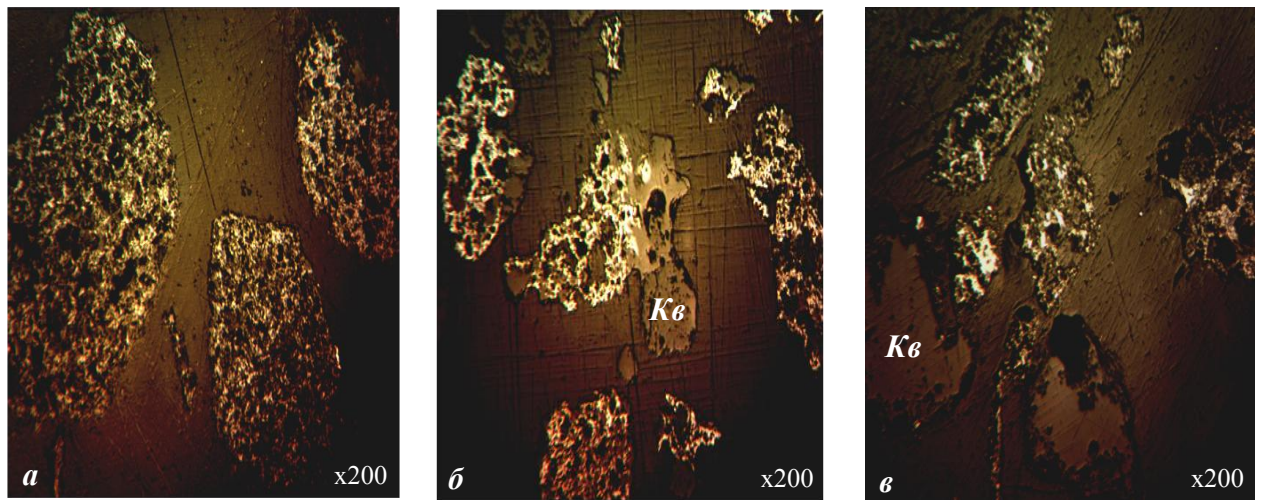


Рис.4.5. Микрофотографии фракций, полученных при электромагнитной сепарации продуктов магнетизирующего обжига черного рудного концентрата: а – магнитная фракция 3 кЭ; б – магнитная фракция 5 кЭ; в – магнитная фракция 10 кЭ.

Продукт, выделенный при 5 кЭ из остатка от сепарации при 3 кЭ, состоит преимущественно из сростков лейкоксона и кварца (рис.4.5б). Поэтому содержание TiO_2 в нем значительно ниже, чем в магнитных продуктах и составляет 48,2%. Массовая доля этой фракции составляет 18,42%.

Доля слабомагнитной фракции, выделенной при 10 кЭ из остатка от сепарации при 5 кЭ, составляет не более 6%. В нее входят более мелкие зерна лейкоксона, находящиеся в сростках с зернами кварца (рис.4.5в). По данным РФА данная фракция состоит из фаз Магнели и кварца. Аносовит отсутствует. Слабые магнитные свойства выделенной фракции связаны с наличием кварца в виде сростков. Немагнитная фракция при 10 кЭ представлена свободными зернами

кварца, содержащими 1,4% TiO_2 . С ней теряется около 3% титана, т.е. из рудного концентрата при сепарации извлекается 97% титана.

Промпродукты, выделенные при высоких напряженностях магнитного поля (5-10 кЭ), содержат 17% TiO_2 и 80% SiO_2 . Для повышения содержания титана в них, промпродукты измельчали до крупности -0,05 мм и подвергали мокрой электромагнитной сепарации при 7 кЭ. Выход магнитной фракции составлял 35%, содержание TiO_2 в ней 47-50%, которую можно объединить с основным магнитным продуктом от сухой сепарации при 3 кЭ. Содержание титана в немагнитной фракции не превышает 1,5%. В результате общее извлечение титана из руды составит около 94% (98% извлекается при получении черного рудного концентрата грохочением и 95,5% – при магнитной сепарации продукта магнетизирующего обжига черного рудного концентрата).

Таким образом, применение магнетизирующего обжига к черновому рудному концентрату позволяет получить титановый концентрат с таким же содержанием TiO_2 в магнитной фракции (60-65%), как и при использовании флотационного лейкоксенового концентрата. Характерным отличием является различие крупности фракций между черновым рудным концентратом и флотационным лейкоксеновым концентратом, что оказывает влияние как на магнитные свойства продуктов магнетизирующего обжига, так и на параметры магнитной сепарации. Использование вместо флотационного лейкоксенового концентрата исходной лейкоксеновой руды (после извлечения нефти) позволит исключить из схемы обогащения операции измельчения всей руды с тяжелой нефтью до -0,3 мм и флотации измельченной руды, а также увеличить сквозное извлечение титана из руды до 94% (при обогащении руды флотационным способом извлечение титана в лейкоксеновый концентрат составляет 75-85%). Однако, следует отметить, что при использовании исходной руды материальные потоки, направляемые на обжиг и магнитную сепарацию, увеличиваются примерно в 2 раза в сравнении с лейкоксеновым концентратом.

На основании полученных результатов была показана возможность применения разработанной для флотационного концентрата схемы для

переработки исходной Ярегской нефтеносной лейкоксеновой руды после удаления нефти и предварительного грубого обогащения (рис.4.6).

Согласно схеме руда после извлечения нефти направляется на грохочение. Для извлечения тяжелой нефти из нефтеносных лейкоксеновых руд Ярегского месторождения представляет наибольший интерес обработка руды острым паром при температуре выше 200°C. Однако эти способы не могут применяться для очистки лейкоксеновых руд от тяжелой нефти без серьезной доработки. После грохочения рудная фракция крупностью более 1 мм (пустая порода) удаляется в хвосты (выход 46%), которые могут быть использованы для рекультивации выработок месторождения и в дорожном строительстве. Данный передел позволяет провести обогащение руды с минимальными затратами и при этом получить черновой лейкоксеновый концентрат с содержанием TiO_2 до 20%.

После грохочения черновой лейкоксеновый концентрат направляется на магнетирующий обжиг и последующую магнитную сепарацию по разработанной для флотационного концентрата схеме. При этом получаемый из руды титановый концентрат по составу практически не отличается от получаемого из флотационного концентрата.

Для определения эффективности предлагаемой схемы, была проведена её сравнительная экономическая оценка с разработанной ранее флотационной технологией. В таблице 4.7 представлены основные переделы технологии и их относительные себестоимости. Суммарная себестоимость процессов выражается в себестоимость конечного продукта. Помимо этого, в таблице также представлено пооперационное извлечение TiO_2 на каждой технологической стадии. Из таблицы видно, что для технологии флотационного обогащения наиболее дорогостоящим процессом является измельчение с последующей флотацией. На его долю приходится до 65% из общей себестоимости получаемого продукта. Кроме этого, на данной стадии теряется до 25% титана. Замена флотационного обогащения на разработанный процесс магнетирующего обжига с последующей

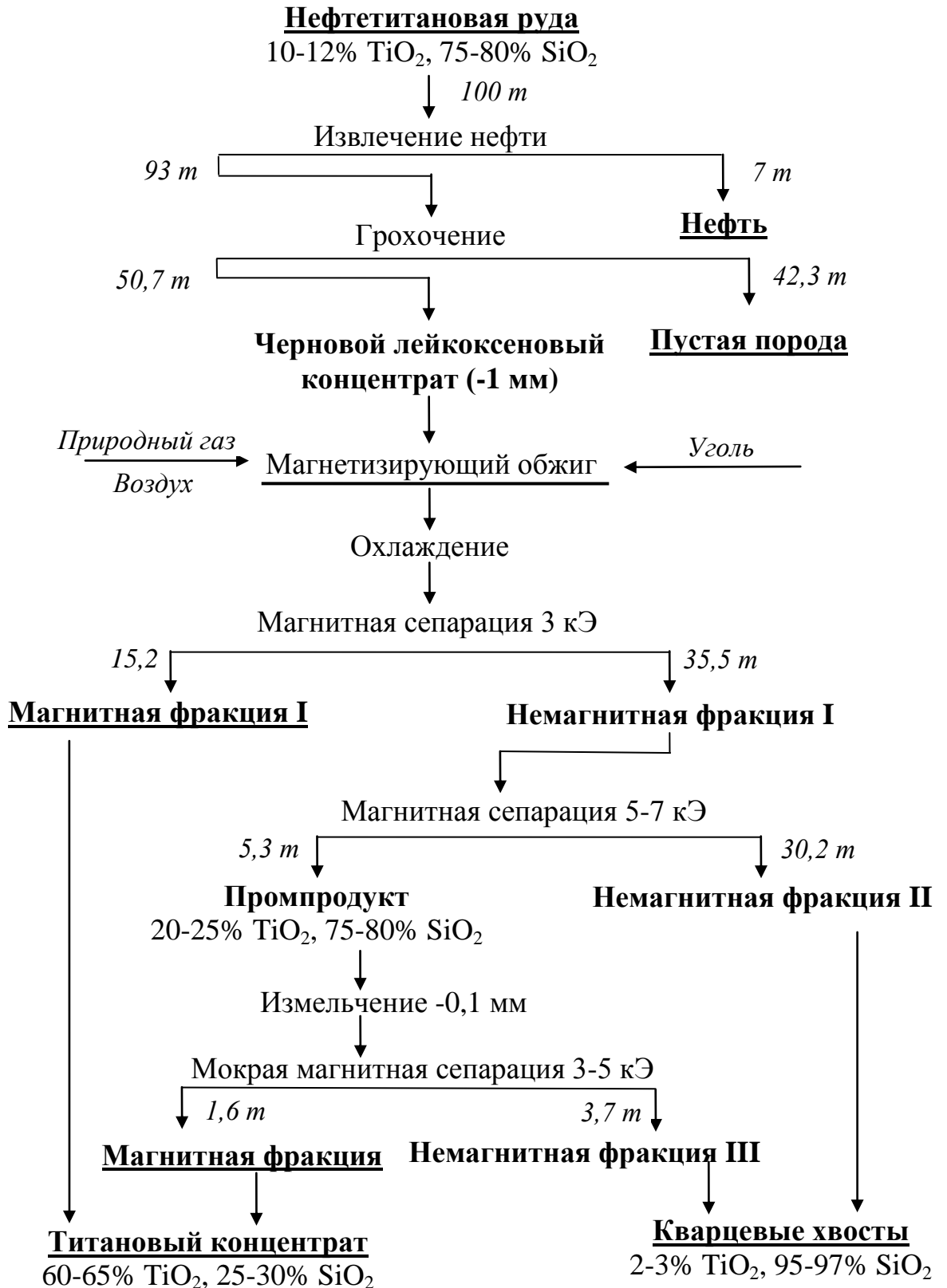


Рис.4.6. Принципиальная технологическая схема переработки лейкоксеновой руды с указанием материальных потоков.

электромагнитной сепарацией позволяет снизить себестоимость получаемого концентрата практически в два раза. Одновременно с этим, удается повысить сквозное извлечение TiO_2 до 93% и более, снизив до минимума его потери, и потери сопутствующих ценных компонентов в хвосты.

Таким образом, обогащение лейкоксеновой руды Ярегского месторождения с применением магнетизирующего обжига с последующей магнитной сепарацией позволяет исключить из схемы переделы измельчения руды и ее флотации при одновременном увеличении сквозного извлечения титана с 76 до 94%. При этом титановые концентраты, получаемые по обеим схемам практически не отличаются по химическому составу и содержат 63-65% TiO_2 и 25-30% SiO_2 .

Таблица 4.7

Сравнительная экономическая оценка переработки лейкоксеновой руды методом флотационного обогащения и с применением магнетизирующего обжига

Название передела	Технология с флотационным обогащением руды		Технология без флотационного обогащения руды	
	Относительная себестоимость передела, %	Извл. TiO_2	Относительная себестоимость передела, %	Извл. TiO_2
Добыча руды	19,2	-	19,2	-
Извлечение нефти	-	-	18	99
Грохочение	-	-	2	98
Измельчение	57,7	80	-	-
Флотация			-	-
Экстракция нефти с ректификацией растворителя	8,7 Флотационный нефтетитановый концентрат (35% нефти + 65% минеральная часть)	99	-	-
Магнетизирующий обжиг	14,4	97	32	97
Магнитная сепарация				
Себестоимость концентрата	100	76,8	71,2	94

Выводы по главе 4

1. Выявлены характер распределения и условия разделения лейкоксена и кварца при магнитном обогащении продуктов магнетизирующего обжига лейкоксенового концентрата. Установлено, что титан, железо, алюминий, ниобий и тантал концентрируются в магнитной фракции. Оставшаяся часть кварца находится в зернах лейкоксена в виде тонкого прорастания с рутилом и может быть удалена только химическими методами обогащения. В оптимальных условиях магнитной сепарации получаемый титановый концентрат содержит 60-65% TiO_2 при извлечении титана около 97%.

2. На основании проведенных исследований разработана принципиальная технологическая схема переработки флотационного концентрата и показано возможность ее эффективного использования на исходной руде после предварительного извлечения нефти и грохочения для удаления грубой пустой породы. Это позволит исключить из схемы обогащения операции измельчения всей руды с тяжелой нефтью до – 0,3 мм и флотации измельченной руды, а также увеличить сквозное извлечение титана из руды на 10-20%. При использовании исходной руды материальные потоки увеличиваются примерно в 2 раза в сравнении с лейкоксеновым концентратом.

3. Выполнен сравнительный экономический анализ предлагаемых схем по переделам и показано, что использование исходной руды является более эффективным, чем использование флотационного концентрата.

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% Fe₂O₃).

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 (TiO₂) 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 Ti⁴⁺ до Ti³⁺ ускоряется и при определенном содержании углерода в шихте происходит восстановление рутила с формированием железосодержащих фаз Магнели – (Fe²⁺Ti³⁺)₂Ti_{n-2}O_{2n-1}, где n = 4÷10, которые при охлаждении распадаются с выделением в них ультрадисперсных частиц металлического железа. Увеличение расхода восстановителя способствует образованию нежелательной фазы аносовита (aFeTi₂O₅·bTi₃O₅), 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 $700-800^{\circ}C$, причем чем меньше скорость охлаждения, тем выше степень распада.

6. Определены основные факторы, влияющие на показатели магнетизирующего 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 $1200-1300^{\circ}C$ 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 магнетизирующего 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% $Fe_{общ}$, 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% SiO_2 и до 3% TiO_2 .

8. В результате исследований разработана и предложена новая принципиальная технологическая схема обогащения лейкоксеновых руд и концентратов с получением титанового концентрата с содержанием TiO_2 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 TiO_2 в России с попутным извлечением редких и редкоземельных элементов.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

<i>A</i>	– аносовит ($n[MeO \cdot 2TiO_2] \cdot m[Me_2O_3 \cdot TiO_2] \cdot pTiO_2$)
<i>Br</i>	– брукиит (TiO_2)
<i>Д</i>	– дититанат железа ($FeO \cdot 2TiO_2$)
<i>Fe</i>	– железо
<i>P</i>	– рутил (TiO_2)
<i>Br</i>	– «восстановленный рутил»
Ti_4O_7 - Ti_9O_{17}	– высшие фазы Магнели
<i>Кв</i>	– кварц (SiO_2)
<i>Кр</i>	– кристобалит (SiO_2)
<i>Пр</i>	– псевдорутит ($Fe_2O_3 \cdot 3TiO_2$)
<i>Пб</i>	– псевдобрукиит ($Fe_2O_3 \cdot TiO_2$)
<i>ФМ</i>	– фазы Магнели (Ti_nO_{2n-1} , $10 \leq n \leq 99$)
<i>T</i>	– Титансодержащие фазы

<i>H</i>	– напряженность магнитного поля, (кЭ)
<i>t</i>	– температура, (°C)
Δm	– потери массы, (%)
η	– выход магнитной фракции, (%)
α	– извлечение TiO_2 , (%)
τ	– продолжительность, (мин)
<i>C</i>	– концентрация сажи, (%)

СПИСОК 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. – № 3. – С. 66-74.
2. Гармата, В.А. Metallургия титана / В.А. Гармата, Б.С. Гуляницкий, В.Ю. Крамник и др. – М.: Metallургия, 1967. – 643 с.
3. Букина, Р.А. Технология производства искусственного рутила за рубежом / Р.А. Букина. – М.: Цветметинформация, 1976. – 30 с.
4. Зеликман, А.Н. Metallургия редких металлов / А.Н. Зеликман, Б.Г. Коршунов. – М.: Metallургия, 1991. – 432 с.
5. Веймарн, А. Вершки и корешки отечественного титана / А. Веймарн // Однако. – 2012. – №4. – С. 38-42.
6. Тигунов, Л.П. Титановые руды России: состояние и перспективы освоения / Л.П. Тигунов, Л.З. Быховский, Л.Б. Зубков. – М.: ВИМС, 2005. – 104 с.
7. Гернгардт, Н.Э. Лейкоксен – новый вид комплексного сырья / Н.Э. Гернгардт. – М.: Наука, 1969. – 76 с.
8. Игнатъев, В.Д. Лейкоксен Тимана / В.Д. Игнатъев, И.Н. Бурцев. – СПб.: Наука, 1997. – 215 с.
9. Полькин, С.И. Обогащение руд и россыпей редких металлов / С.И. Полькин. – М.: Недра, 1967. – 616 с.
10. Тарасов, А.В. Metallургия титана / А.В. Тарасов. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2003. – 328 с.
11. Быховский, Л.З. Актуальные проблемы повышения инвестиционной привлекательности месторождений титана России / Л.З. Быховский, Е.А. Калиш, Ф.П. Пахомов, М.А. Турлова // Разведка и охрана недр. – 2007. – №11. – С. 14-18.
12. Резниченко, В.А. Титанаты: научные основы, технология, производство / В.А. Резниченко, В.В. Аверин, Т.В. Олюнина. – М.: Наука, 2010. – 267 с.
13. Быховский, Л.З. Минерально-сырьевая база и перспективы комплексного использования титаномагнетитовых и ильменитовых магматогенных

месторождений России / Л.З. Быховский, Ф.П. Пахомов, М.А. Турлова // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2008. – № 1. – С. 209-215.

14. Быховский, Л.З. Комплексные руды титаномагнетитовых месторождений России – крупная минерально-сырьевая база черной металлургии / Л.З. Быховский, Ф.П. Пахомов, М.А. Турлова // Разведка и охрана недр. – 2007. – №6. – С. 20-23.

15. Сорокин, А.П. Направления формирования горно-промышленного комплекса Амурской области / А.П. Сорокин, В.З. Межаков, В.С. Римкевич, И.Ф. Савченко, В.Д. Кичанов, Т.В. Артеменко // Вестник ДВО РАН. – 2006. – №6. – С. 41-51.

16. Кшпаренко, Ю.С. Рациональная технология обогащения ильменит-титаномагнетитовых руд на примере куранахского месторождения / Э.Г. Литвинцев, П.А. Масловский, Л.П. Тигунов, Н.Д. Тютюнник // Разведка и охрана недр. – 2005. – №4. – С. 61-63.

17. Шагалов, Е.С. Геохимия титаномагнетита в породах и рудах медведевского месторождения / Е.С. Шагалов, В.В. Холоднов // Тез. докл. XI Всероссийского петрографического совещания: Магматизм и метаморфизм в истории земли. – Екатеринбург: ИГГ УрО РАН. – 2010. – т. II. – С. 328-329.

18. Секисов, Г.В. Эффективная технология освоения чинейского месторождения ванадийсодержащих титаномагнетитовых руд / Г.В. Секисов, Е.Б. Шевкун, А.А. Якимов // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал), «Неделя горняка-2001» семинар №1. – 2002. – С. 152-154.

19. Калинин, В.Т. Титано-редкометальное сырье кольского региона: современные методы переработки и перспективы использования / В.Т. Калинин, А.И. Николаев // Ресурсы. Технология. Экономика. – 2004. – №3. – С. 12-19.

20. Додин, Д.А. Стратегия освоения и изучения минерально-сырьевых ресурсов российской Арктики и субарктики в условиях перехода к устойчивому

развитию / Д.А. Додин, В.Д. Каминский, К.К. Золоев, В.А. Коротеев // Литосфера. – 2010. – №6. – С. 3-24.

21. Быховский, Л.З. Освоение сырьевой базы титана – актуальная задача горной промышленности / Л.З. Быховский, Л.П. Тигунов, Л.Б. Зубков // Минеральные ресурсы России. Экономика и управление. – 2001. – №4. – С. 25-36.

22. Рикошинский, А. Е. Мировой рынок пигментного диоксида титана. Состояние, тенденции, прогнозы / А. Е. Рикошинский // Снабженец. – 2004. – №9. – С. 53-61.

23. Гармата, В.А. Титан. Свойства, сырьевая база, физико-химические основы и способы получения / В.А. Гармата, А.Н. Петрунько, Н.В. Галицкий и др. – М: Металлургия, 1983. – 559 с.

24. Плякин, А.М. О возрасте девонских полиминеральных россыпей титана / А.М. Плякин, О.В. Ершова // Известия Коми научного центра УрО РАН. – 2010. – №1. – С. 60-63.

25. Быховский, Л.З. Парадоксы титанового сырья / Л.З. Быховский, Л.П. Тигунов, Л.Б. Зубков // Металлы Евразии. – 2002. – №1. – С. 41-44.

26. Корзун, В.К. Современное состояние сырьевой базы титана и циркония России и эффективные пути промышленного освоения российских месторождений / В.К. Корзун, Л.Б. Зубков, Л.Б. Чистов // ГИРЕДМЕТ – 70 лет в металлургии редких металлов и полупроводников. Юбилейный сборн. науч. тр. к 70-летию ГИРЕДМЕТа. – М.: ЦИНАО. – 2001. – С. 66-74.

27. Кочетков, О.С. К вопросу о минералого-геохимических особенностях лейкоксенов / О.С. Кочетков // Литология и полезные ископаемые. – 1964. – №6.

28. Кочетков, О.С. Акцессорные минералы в древних толщах Тимана и Канина / О.С. Кочетков. – Л.: Наука, 1967. – 121 с.

29. Куковский, Е.Г. Рентгенографическое изучение продуктов рутилизации ильменита / Е.Г. Куковский, Ю.В. Кононов // Рентгенография минерального сырья. – 1962. – Вып.1. – С. 120-127.

30. Жердева, А.И. Минералогия титановых россыпей / А.И. Жердева, В.К. Абулевич. – М.: Недра, 1964. – 239 с.

31. Беляев, В.В. Минералогия и генезис бокситов Южного Тимана / В.В. Беляев. – Л.: Наука, 1974. – 185 с.
32. Гецен, В.Г. Строение фундамента Северного Тимана и полуострова Канин / В.Г. Гецен. – Л.: Наука, 1975. – 144 с.
33. Калюжный, В.А. Геология новых россыпеобразующих метаморфических формаций / В.А. Калюжный. – М.: Наука, 1982. – 264 с.
34. Лихачев, В.В. Редкометальность бокситоносной коры выветривания Среднего Тимана / В.В. Лихачев. – Сыктывкар: Коми НЦ УрО РАН, 1993. – 224 с.
35. Швецова, И.В. Минералогия лейкоксена Ярегского месторождения / И.В. Швецова. – М.: Наука, 1975. – 47 с.
36. Швецова, И.В. Минералогия лейкоксена Ярегского месторождения / И.В. Швецова. – Л.: Наука, 1975. – 127 с.
37. Махлаев, Л.В. О природе лейкоксена в Ярегском нефтетитановом месторождении (в связи с оценкой перспектив других титановых палероссыпей притиманья) / Л.В. Махлаев // Литосфера. – 2008. – №5. – С. 117-121.
38. Гецен, В.Г. Некоторые особенности регионального метаморфизма рифейских отложений Тимана и п-ва Канин / В.Г. Гецен // Тр. Ин-та геологии Коми фил. АН СССР. – Сыктывкар: Коми НЦ УрО РАН. – 1971. – Вып. 14. – С. 116-126.
39. Паршин, А.А. Особенности добычи и переработки высоковязких нефтей / А.А. Паршин // Геология, география и глобальная энергия. – 2008. – №3. – С. 100-102.
40. Коноплев, Ю.П. Термошахтная разработка месторождений с тяжелыми нефтями и природными битумами (на примере ярегского нефтяного месторождения) / Ю.П. Коноплев, В.В. Питиримов, В.П. Табаков, Б.А. Тюнькин // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – Изд-во: МГГУ. – 2005. – №3. – С. 246-253.
41. Рузин, Л.М. Технологические принципы разработки залежей аномальновязких нефтей и битумов: монограф. / Л.М. Рузин, И.Ф. Чупров; под ред. Н.Д. Цхадая. – Ухта: УГТУ, 2007. – 244 с.

42. Левин, Л.Ю. Особенности добычи высоковязкой нефти на примере Ярегского месторождения / Л.Ю. Левин, Д.С. Кормщиков // Научные исследования и инновации. – 2010. – Т.4. – № 2. – С. 33-36.
43. Воробьев, А.Е. Инновационные технологии экологически щадящей шахтной разработки месторождений высоковязкой нефти / А.Е. Воробьев, Р.Б. Джимиева, Е.В. Чекушина // Экология промышленного производства. – 2008. – №4. – С. 26-32.
44. Sawatzky, R. Alberta Research Council / M. Huerta, M. London and B. Meza // J. Rogtec. – 2010. – № 20. – P. 68-75.
45. Дмитровский, Е.Б. Разработка схемы использования лейкоксеносодержащих руд / Е.Б. Дмитровский, В.А. Резниченко, В.Р. Соломаха // Титан и его сплавы. – 1961. – Вып. 5. – С. 13-15.
46. Резниченко, В.А. Электрметаллургия и химия титана / В.А. Резниченко, В.С. Устинов, И.А. Карязин, А.Н. Петрунько. – М.: Наука, 1982. – 277 с.
47. Дмитровский, Е.Б. К вопросу получения высокотитанового продукта из лейкоксеносодержащего концентрата / В.А. Резниченко // Резниченко В.А. Проблемы металлургии титана / Е.Б. Дмитровский, Т.М. Бурмыстрова, В.А. Резниченко. – М.: Наука, 1967. – С. 90-101.
48. Найфонов, Т.Б. Флотация титановых минералов при обогащении комплексных титаносодержащих руд / Т.Б. Найфонов. – Л.: Наука, 1979. – 165 с.
49. Некоторые новые направления в технологии доводки ярегских нефтетитановых флотационных концентратов: записка-аннотация по работам нефтешахтной лаборатории УНГО ВНИИГАЗа / Авджиев Г.Р. – Ухта: ВНИИГАЗ, 1968. – 26 с.
50. Авджиев, Г.Р. Технология переработки Ярегского сырья / Г.Р. Авджиев // Природные ресурсы и производительные силы Республики Коми: сб. докл. науч.-анал. конф. – Ухта: ВНИИГаз, 1993. – С. 26-30.

51. Авджи́ев, Г.Р. Ярегское месторождение – крупная и перспективная сырьевая база развития титановых производств в России / Г.Р. Авджи́ев, В.В. Кордаков // Народное хозяйство Республики Коми. – 1993. – Т.2. – №1. – С. 77-84.

52. Пат. 177367 СССР 177367, МПК В 03d. Способ подготовки к флотации естественно насыщенных титансодержащих песков / Авджи́ев Г.Р., Климук А.П., Чернорицкий А.В.; заявитель и патентообладатель ВНИИПГ. – № 865871/22-3; заявл. 16.11.1963; опубл. 18.12.1965. Бюл. № 2. – 3 с.

53. Швейкин, Г.П. Карботермическая переработка лейкоксена Ярегского нефтетитанового месторождения / Г.П. Швейкин // Проблемы создания специальных видов керамики на основе природного минерального сырья. (Оперативно-информационные материалы президиума Коми научного центра УрО РАН). – Коми: НЦ УрО РАН, 1994. – 112 с.

54. Истомин, П.В. Карботермическое восстановление лейкоксенового концентрата в вакууме: дис. канд. хим. наук: 02.00.01 / Истомин Павел Валентинович. – Сыктывкар, 1998. – 153 с.

55. Беленький, Е.Ф. Химия и технология пигментов / Е.Ф. Беленький, И.В. Рискин. – Л.: Госхимиздат, 1960. – 756 с.

56. Конык, О.А. Сернокислотное разложение продуктов обогащения лейкоксенового сырья / О.А. Конык // Научные доклады: препринт. – Сыктывкар: Коми филиал АН СССР, 1985. – Вып. 135. – 28 с.

57. Леонтьев, Л.И. Пирометаллургическая переработка комплексных руд / Л.И. Леонтьев, Н.А. Ватолин, С.В. Шаврин, Н.С. Шумаков. – М.: Metallurgia, 1997. – 432 с.

58. Ватолин, Н.А. Изменение фазового состава ярегских лейкоксеновых концентратов в процессе восстановительного обжига / Н.А. Ватолин, Т.В. Сапожникова, Л.А. Овчинникова // Физико-химические основы переработки комплексных руд: препринт. – Екатеринбург: УрО РАН, 1994. – С. 13–20.

59. Пат. 2001138 Российская Федерация, МПК С01G23/00. Способ переработки лейкоксеновых концентратов / Алексеев Л.Ф., Берсенова А.М.,

Ватолин Н.А. и др.; патентообладатель ИМЕТ Уро РАН. – № 2068393; заявл. 03.07.91; опубл. 15.10.93.

60. Ватолин, Н.А. Высокотемпературная активация лейкоксенового концентрата / Н.А. Ватолин, Л.И. Леонтьев, С.В. Шаврин и др. // Комплексная переработка металлургического сырья. – Екатеринбург: УрО РАН, 1994. – С. 35-41.

61. Дмитровский, Е.Б. Титан и его сплавы / В.А. Резниченко // Резниченко В.А. Металлургия титана / Е.Б. Дмитровский, Т.М. Бурмистова, В.А. Резниченко. – М.: АН СССР, 1962. – Вып. 8. – С. 8-14.

62. Резниченко, В.А. Химическая технология титана / В.А. Резниченко, В.С. Устинов, И.А. Карязин, Ф.Б. Халимов. – М.: Наука, 1983. – 246 с.

63. Сысолятин, С.А. Обогащение лейкоксено-сидеритовых песчаников. В кн.: Титан и его сплавы / С.А. Сысолятин // Металлургия и химия титана. – М.: Изд-во АН СССР, 1961. – Вып. 5. – С. 35.

64. Батыгин, В.Г. Изучение процесса щелочного разложения титановых концентратов / В.А. Резниченко // Резниченко В.А. Проблемы металлургии титана / В.Г. Батыгин. – М.: Наука, 1967. – С. 101-108.

65. Пат. 2008125500, Российская Федерация, МПК С22В34/12. Способ переработки кремнисто-титановых концентратов / Патентообладатель: Клячко А.С., Коржаков В.В., Власенко В. И., Пранович А. А. – № 2008125500/02 заявл. 23.06.2008, опубл. 27.12.2009.

66. Пат. 2058408, Российская Федерация, МПК С22В34/12. Способ переработки титансодержащего минерального сырья / Мельниченко Е.И., Эпов Д.Г., Гордиенко П.С. и др. Заявитель и патентообладатель Институт химии Дальневосточного отделения РАН. – № 94021535/02, заявл 15.06.94, опубл. 20.04.1996.

67. Пат. 2262544, Российская Федерация, МПК С22В34/12, С22В3/06. Способ переработки кварц-лейкоксенового концентрата / Федун М.П., Баканов В.К., Пастихин В.В., Чистов Л.Б. и др. Патентообладатель: Федун М. П., Баканов

В. К., Пастихин В. В., Чистов Л. Б. и др. – № 2004115726/02, заявл. 26.05.2004, опубл. 20.10.2005.

68. Пат. 2264478, Российская Федерация, МПК С22В34/12, С22В1/02, С22В3/04. Способ переработки титан-кремнийсодержащих концентратов / Заявитель и патентообладатель: Федун М.П., Баканов В.К., Пастихин В.В., Чистов Л. Б. и др. – № 2004115725/02, заявл. 26.05.2004, опубл. 20.11.2005.

69. Пат. № 2390572, Российская Федерация, МПК С22В34/12, С22В1/02, С22В3/04. Способ переработки кварц-лейкоксовых концентратов / Чистов Л.Б., Охрименко В.Е., Выговский Е.В., Патентообладатель ООО "Гирмет". – № 2008145404/02, заявл. 19.11.2008, опубл. 27.05.2010.

70. Пат. 94017676 Российская Федерация, МПК С22В34/12. Способ переработки лейкоксенового концентрата / Голдин Б.А., Истомин П.В., Рябков Ю.И., Секушин Н.А., заявитель: Коми научный центр Уральского отделения РАН. – № 94017676/02, заявл. 11.05.1994, опубл. 10.04.1996.

71. Назарова, Л.Ю. Образование анасовита при карботермическом восстановлении лейкоксена: дис. канд. геол.-минерал. наук: 25.00.05 / Назарова Людмила Юрьевна Назарова. – Сыктывкар, 2007. – 144 с.

72. Пат. 95109678, Российская Федерация, МПК С01G23/047, С01В31/30. Способ комплексной переработки лейкоксенового концентрата / Кожевников Г.Н., Водопьянов А.Г., Ватолин Н.А., Леонтьев Л.И., заявитель: Институт металлургии Уральского отделения РАН. – № 95109678/25, заявл. 08.06.1995, опубл. 20.06.1997.

73. Швейкин, Г. П. Переработка лейкоксенового концентрата и получение на его основе продуктов и материалов / Г.П. Швейкин, И.В. Николаенко // Химическая технология. – 2008. – № 8. – С. 394-401. (– Библиогр.: – С. 400-401).

74. Швейкин Г.П. Карботермическая переработка лейкоксена Ярегского нефтетитанового месторождения / Г.П. Швейкин // Проблемы создания специальных видов керамики на основе природного минерального сырья: Оперативно-информационные материалы президиума Коми научного центра УрО РАН.- Сыктывкар: УроРАН, 1994. – С. 13-19.

75. Рябков, Ю.И. Карботермическое восстановление оксидов при получении новых карбидных материалов / Ю.И. Рябков // Конструкции из композиционных материалов. – 2006. – №4. – С. 43-46.

76. Пат. 2091303, Российская Федерация, МПК C01B31/30, C04B35/56. Материал на основе тугоплавкого соединения титана, содержащий карбид кремния, и способ его получения / Швейкин Г.П., Тимощук Т.А., заявитель и патентообладатель: Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН. – № 95107173/25; заявл. 04.05.1995; опубл. 27.09.1997.

77. Пат. 2114903, Российская Федерация, МПК C10M141/04. Твердая смазка для абразивной обработки металлов / Булатов М.А., Кононенко В.И., Лундина В.Г., заявитель и патентообладатель: Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН. – № 96117774/04, заявл. 04.09.1996, опубл. 10.07.1998.

78. Пат. 2145313, Российская Федерация, МПК C04B35/46, C04B38/08. Шихта для получения пенокерамического материала (варианты) / Тимощук Т.А., Швейкин Г.П., заявитель и патентообладатель: Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН. – № 98107609/03, заявл. 21.04.1998, опубл. – 10.02.2000.

79. Пат. 2123487, Российская Федерация, МПК C04B35/565, C04B35/46. Композиционный керамический материал / Швейкин Г.П., Смирнова В.Г., заявитель и патентообладатель: Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН. – № 96119856/03, заявл. 03.10.1996, опубл. 20.12.1998.

80. Пат. 2341484, Российская Федерация, МПК C04B30/00. Сырьевая смесь / Щепочкина Ю.А., патентообладатель: Щепочкина Ю.А. – № 2007102907/03 заявл. 25.01.2007, опубл. 27.07.2008.

81. Пат. 2248338, Способ изготовления нагревателя для микроволновой печи / Швейкин Г.П., Николаенко И.В., патентообладатель: Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН. – № 2003117311/03, заявл. 09.06.2003, опубл. 20.03.2005.

82. 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.

83. 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: сб. тр. науч.-тех. конф. – Екатеринбург: УрО РАН, 2011. – Т. 1. – С. 163-167.

84. 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.

85. 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.

86. 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.

87. 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

88. 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.

89. 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.

90. Анисонян, К.Г. Поведение железа при магнетизирующем обжиге лейкоксена // Физико-химия и технология неорганических материалов: сб. материалов XI Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов. – М.: ИМЕТ РАН, 2014. – С. 442-444.

91. Заблоцкая, Ю.В. Автоклавное выщелачивание лейкоксенового концентрата метасиликатом натрия / Ю.В. Заблоцкая, Г.Б. Садыхов, Т.В. Олюнина, Р.К. Тагиров // Технология металлов. – 2006. – № 9. – С. 2.

92. Садыхов, Г.Б. Автоклавное выщелачивание лейкоксенового концентрата растворами NaOH / Г.Б. Садыхов, Ю.В. Заблоцкая, Р.К. Тагиров // Технология металлов. – 2006. – №8. – С. 2.

93. 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.

94. Заблоцкая, Ю.В. К вопросу автоклавного обескремнивания лейкоксенового концентрата известковым молоком / Ю.В. Заблоцкая // Физико-химия и технология неорганических материалов: сб. материалов IX Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов. – М.: ИМЕТ РАН, 2012. – С. 427-428.

95. Заблоцкая, Ю.В. Получение искусственного рутила из лейкоксенового концентрата Ярегского месторождения / Ю.В. Заблоцкая // Физико-химия и

технология неорганических материалов: сб. материалов VIII Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов. – М.: ИМЕТ РАН, 2011. – С. 518-519.

96. Копьев, Д.Ю. Получение синтетического волластонита при переработке лейкоксенового концентрата / Д.Ю. Копьев // Физико-химия и технология неорганических материалов: сб. материалов VIII Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов. – М.: ИМЕТ РАН, 2011. – С. 527-528.

97. Копьев, Д.Ю. Получение искусственного рутила из лейкоксенового концентрата Ярегского месторождения / Д.Ю. Копьев, 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: сб. тр. науч.-тех. конф. – Екатеринбург: УрО РАН, 2011. – Т. 1. – С. 168-173.

98. Копьев, Д.Ю. Новый подход к решению проблемы использования лейкоксенового концентрата в производстве титана и пигментного TiO_2 / Д.Ю. Копьев // Физико-химия и технология неорганических материалов: сб. материалов IX Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов. – М.: ИМЕТ РАН, 2012. – С. 434-435.

99. Верятин, У.Д. Термодинамические свойства неорганических веществ / У.Д. Верятин, В.П. Маширев, Н.Г. Рябцев, В.И. Тарасов, Б.Д. Рогозкин, И.В. Коробов // Справочник. – М.: Атомиздат, 1965. – 460 с.

100. Чуфаров, Г.И. Термодинамика процессов восстановления окислов металлов / Г.И. Чуфаров, А.Н. Мень, М.Г. Журавлева, В.Ф. Балакирев, А.А. Щепеткин -М.: Металлургия, 1970. – 400 с.

101. Резниченко, В.А. Искусственные титанаты / В.А. Резниченко, Г.А. Меньяйлова. – М.: Наука, 1977. – 136 с.

102. Резниченко, В.А. Электрометаллургия и химия титана / В.А. Резниченко, В.С. Устинов, И.А. Карязин, А.Н. Петрунько. – М.: Наука, 1982. – 277 с.

103. Keyst, L.K. Magnetic Susceptibility measurements of rutil and the Magnely Phases of the Ti-O System / L.K. Keyst, L.N. Mulay // J. Physycal review. – 1967. – V.38. – №3. – P. 1466-1467.

104. Jones, D.G. Reaction sequences in the ilmenite: 2-gaseous reduction by carbon monoxide / D.G. Jones // CSIRO, Division of mineral chemistry. – 1973. – P. C186-C192.

105. Jones, D.G. Optical microscopy and electron-probe microanalysis study of ilmenite reduction / D.G. Jones // CSIRO, Division of mineral chemistry. – 1974. – P. C1-C8.

106. Садыхов, Г.Б. Разработка научных основ и технологии комплексного использования титаномагнетитов с высоким содержанием диоксида титана: дис. док. тех. Наук / Г.Б. Садыхов; Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова. – Москва, 2001. – 311 с.

107. Вяткин, Г.П. К термодинамике процессов восстановления оксидов железа в атмосфере водяного газа / Г.П. Вяткин, Г.Г. Михайлов, Ю.С. Кузнецов, О.И. Качурина // Вестник ЮУГРУ. – 2011. – № 36. – С. 33-38.

108. Лучинский, Г.П. Химия титана / Г.П. Лучинский. – М.: Химия, 1971. – 472 с.

109. Горощенко, Я. Г. Химия титана. Ч.2 / Я.Г. Горощенко; под ред. И. А. Шека. – Киев: Наукова думка, 1972. – 286 с.

110. Коллонг, Р. Нестехиометрия / Р. Коллонг. – М.: Мир, 1974. – 288 с.

111. Brursill, L.A. An electron microscope study of the FeO-Fe₂O₃-TiO₂ system and of the nature of iron-doped rutil / L.A. Brursill // School of chemistry. – 1974. – N 10. – P. 72-94.

112. Norenberg, H. Surface structure of the most oxygen deficient Magneli phase – an STM study of Ti₄O₇ / H. Norenberg, G.A.D. Briggs // Surface science. – 1998. – P. 738-741.

113. Smith, J. R. Electrodes based on Magneli phase titanium oxides: the properties and applications of Ebonex materials / J.R. Smith, F.C. Walsh // J. of Applied Electrochemistry. – 1998. – V. 28. – P. 1021-1033.

114. Grey, I.E. Thermodynamic Study of Iron in Reduced rutile / I.E. Grey, C.A. Li, A.F. Reid // *Journal of solid state chemistry*. – 1974. – V 11. – P. 120-127.

115. Grey, I.E. Reactions sequences in the reduction of ilmenite: 4–interpretation in terms of the Fe–Ti–O and Te–Mn–Ti–O phase diagrams / I.E. Grey, A.F. Reid, D.G. Jones // *J. Trans. Mining and Met.* – 1974. – V. 83. – № 6. – P.105-111.

116. Ding, Peng Preparation, structure and ferromagnetic properties of the nanocrystalline $Ti_{1-x}Mn_xO_2$ thin films grown by radio frequency magnetron co-sputtering / Peng Ding, Fa-Min Liu, Xin-An Yang, Jian-Qi Li // *Chinese Physics B*. – 2008. – V. 17. – № 2. – P. 721-725.

117. Grey, I.E. Phase equilibria in the system MnO-TiO₂-Ti₂O₃ at 1473 K / I.E. Grey, C. Li, A.F. Reid // *Journal of Solid State Chemistry*. – 1976. – V.17. – № 4. – P. 343–352.

118. Branch, B. Phase equilibriums in the vanadium (3+) oxide-titanium (3+) oxide-titanium (4+) oxide system / B. Branch, I.E. Grey, C. Li // *J. Solid State Chem.* – 1977. – V.20. – P.29-41.

119. Wang, Z. Room-temperature ferromagnetism in manganese doped reduced rutile titanium dioxide thin films / Z. Wang, J. Tang, Y. Chen, L. Spinu, W. Zhou, L.D. Tang // *J. Appl. Phys.* – 2004. – № 11. – P. 7384-7386.

120. Hong, N.H. Ferromagnetism at room temperature with a large magnetic moment in anatase V-doped TiO₂ thin films / N.H. Hong, J. Sakai, A. Hassini // *J. Appl. Phys. Lett.* – 2004. – P. 2602-2604.

121. Droubay, T. Cr-doped TiO₂ anatase: a ferromagnetic insulator / T. Droubay, S. M. Heald, V. Shutthanandan, S. Thevuthasan, S. A. Chambers, J. Osterwalder // *J. Appl. Phys.* 97. – 2005. – P. 046103-046105.

122. Wang, Z. Ferromagnetism and transport properties of Fe-doped reduced-rutile TiO₂ thin films / Z. Wang, J. Tang, L.D. Tung, W. Zhou, L. Spinu // *J. Appl. Phys.* 93. – 2003. – № 10. – P. 7870-7872.

123. Hong, N. H. Ferromagnetism in transition-metal-doped TiO₂ thin films / N. H. Hong, J. Sakai, W. Prellier, A. Hassini, A. Ruyter, F. Gervais // *J. Phys. Rev. B* 70. – 2004. – P. 195204–1-195204 –6.

124. Haggerty, S.E. Stability of the pseudobrookite (Fe_2TiO_5)-Ferropseudobrookite (FeTi_2O_5) / S.E. Haggerty, D.H. Lindsley // Series. Carnegie Inst Washington Yearb. – 1970. – V. 68. – P. 247-249.

125. Lattard D. New calibration data for the Fe-Ti oxide thermo-oxybarometers from experiments in the Fe-Ti-O system at 1 bar, 1000-1300°C and a large range of oxygen fugacities / D. Lattard, U. Sauerzapf, M. Kasemann // Contrib. Mineral Petrol. – 2005. – P. 735-754.

126. Andersson, S. Phase-analysis studies on the titanium-oxygen system / S. Andersson, B. Collen, U. Kuylenstierna, A. Magneli // Acta Chem. Scand. – 1957. – V. 11. – № 10. – P. 1641-1652.

127. Schlenker, C. The order-disorder transition of Ti^{3+} - Ti^{3+} pair in Ti_4O_7 and $(\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x)\text{4O}_7$ / C. Schlenker, M. Marezio // Philosophical Magazine B. – 1980. – V. 42. – № 3. – P. 453-472.

128. Васютинский, Н.А. Взаимодействие двуокиси титана с железом при высоких температурах / Н.А. Васютинский // Украинский химический журнал. – 1976. – №10. – С. 1023-1027.

129. Мороз, Ю.А. Исследование процессов совместного восстановления окислов железа и титана: дис. канд. тех. наук. / Ю.А. Мороз; Днепропетровский ордена трудового красного знамени металлургический институт. – Днепропетровск, 1971. – 162 с.

130. Русаков, А.А. Кристаллическая структура и химическая формула окиси титана Ti_3O_5 (аносовита) / А.А. Русаков, Г.С. Жданов // ДАН СССР. – 1951. – т. 77.– №33.– С. 411-414.

131. Жданов, Г.С. Рентгенографические исследования структуры аносовита и нового изоморфного ряда двойных окислов A_2BO_5 / Г.С. Жданов, А.А. Русаков // Сб. тр. Института Кристаллографии АН СССР. – 1954. – вып. 9. – С. 180-209.

132. Grey, I.E. Stability relations in the pseudobrookite solid solution $\text{Fe}_y\text{Ti}_{3-y}\text{O}_5$ / I.E. Grey, R.R. Merrit // J. Solid State Chem. – 1981. – V.37. – P.284-293.

133. Ehrlich, P. Phasenverhältnisse und magnetisches Verhalten im System Titan-Sauerstoff / P. Ehrlich // Z. Elektrochem. – 1939. – V.45. – P. 362-370.

134. Keyst, L.K. Magnetic Susceptibility measurements of rutil and the Magnely Phases of the Ti-O System / L.K. Keyst, L.N. Mulay // J. Physycal review. – 1967. – V.38. – №3. – P. 1466-1467.

135. Matsumoto, Y. Room-temperature ferromagnetism in transparent transition metal-doped titanium dioxide / Y. Matsumoto, M. Murakami, T. Shono, T. Hasegava, T. Fukumura, M. Kawasaki, P. Ahmet, T. Chikyow, S. Koshihara, H. Kounuma // Science. - 2001. – V. 291. – P. 854-857.

136. Hong, N.H. Distribution of dopant in Fe:TiO₂ and Ni:TiO₂ thin films / N.H. Hong, J. Sakai, W. Prellier // J. of magnetism and magnetic materials. – 2004. – V. 281. – P. 347-352.

137. Coey, J.M.D. Ferromagnetism in Fe-doped SnO₂ thin films / J.M.D. Coey, A.P. Douvalis, C.B. Fitzgerald, M. Venkatesan // Appl.Phys.Lett.84. – 2004. – №8. – P. 1332-1334.

138. Kwang, J.K. Room-temprature ferromagnetic properties of Fe-doped TiO_{2-δ} thin films / J.K. Kwang, R.P. Young, J. Park // J. the Korean physical society. – 2006. – V. 48. – № 6. – P. 1422-1426.

139. Wang, Z. Ferromagnetism in chromium-doped reduced-rutile titanium dioxide thin films / Z. Wang, J. Tang, H. Zhang, V. Golub, L. Spinu // J. Appl. Phys. – 2004. – V.95. – №11. – P. 7381-7383.

140. Pradahan, A.K. Ferromagnetism in nanocrystalline epitaxial Co:TiO₂ thin films / A.K. Pradahan, D. Hunter, J.B. Dadson, T.M. Williams, K. Zhang, K. Lord, B. Lasley, R.R. Rakhimov, J. Zhang, D.J. Smellmyer // Applied physics let. – 2005. – V. 86. – P. 222503-222503–1.

141. Punnoose, A. On the origin of room temperature ferromagnetism in Co-doped TiO₂ films / A. Punnoose, M.S. Seehra, W.K. Park, J.S. Moodera // J. Aool. Phys. – 2003. – V. 93. P. 7867-7869.

142. Stampe, P.A. Investigation of the cobalt distribution in the room temperature ferromagnet $\text{TiO}_2\text{:Co}$ / P.A. Stampe, R.J. Kennedy, Y. Xin and J.S. Parker // *J. Appl. Phys.* – 2003. – V. 93. – № 10. – P. 7864-7866.

143. Dietl, T. Description of Ferromagnetism in Zinc-Blende Magnetic Semiconductors / T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, D. Ferrand // *Science*. 287. – 2000. – P 1019-1022.

144. Park, M.S. Electronic structures of doped anatase TiO_2 : $\text{Ti}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (M=Co, Mn, Fe, Ni) / M.S. Park, S.K. Known, B.I. Min // *Phys.Rev.B* 65. – 2002. – P 161201.

145. Ioroi, T. Stability of Corrosion-resistant magneli-phase Ti_4O_7 -supported PEMFC catalysts at high potentials / T. Ioroi, H. Senoh, S. Ymazaki, Z. Siroma, N. Fujiwara, K. Yasuda // *J. electrochemical society.* – 2008. – V.155. – P. b321-b326.

146. Porter, V.R. Optical Spectra of the Intermediate Oxides of Titanium, Vanadium, Molybdenum and Tungsten / V.R. Porter, W.B. White and R. Roy // *J. Solid State Chem.* – 1972. – № 4. – P. 250-254.

147. Бозорт, Р. Ферромагнетизм / Р. Бозорт. – М.: ИЛ, 1956. – 782 с.

148. Селвуд, П. Магнетохимия / П. Селвуд. – М.: ИЛ, 1958. – 458 с.

149. Васютинский, Н.А. Магнитометрический анализ восстановленного железо-титанового концентрата / В.А. Резниченко // Резниченко В.А. Проблемы металлургии титана / Н.А. Васютинский, Шаповаленко В.В., Мовсесов Э.Е. – М., 1967. – С. 42-47.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1

Изменение энергии Гиббса (ΔG , кДж/моль) от температуры для приведенных реакций

Температура, К	$C+O_2=$ CO_2	$C+1/2O_2=$ CO	$C+CO_2=$ $2CO$	$4TiO_2+C=$ Ti_4O_7+CO	$2TiO_2+C=$ Ti_2O_3+CO	$TiO_2+C=$ Ti_3O_5+CO	$10TiO_2+C=$ $Ti_{10}O_{19}+CO$	$TiO_2+C=$ $Ti_{20}O_{39}+CO$
500	-394,90	-155,40	-555,68	40,00	86,80	57,10	15,42	7,60
600	-395,20	-164,45	-557,79	35,23	78,00	50,35	13,46	6,60
700	-395,50	-173,48	-559,78	30,45	69,13	43,60	11,45	5,58
800	-395,70	-182,45	-561,65	25,65	60,19	36,95	9,50	4,57
900	-395,85	-191,37	-563,40	20,84	51,19	30,30	7,55	3,55
1000	-395,99	-200,20	-565,09	16,02	42,16	23,69	5,56	2,50
1100	-396,10	-209,01	-566,68	11,17	33,08	17,08	3,57	1,50
1200	-396,20	-217,75	-568,19	6,31	23,96	10,48	1,58	0,49
1300	-396,30	-226,44	-569,62	1,43	14,81	3,87	-0,43	-0,54
1400	-396,40	-235,07	-570,98	-3,47	5,63	-2,76	-2,44	-1,57
1500	-396,46	-243,66	-572,28	-8,40	-3,58	-9,40	-4,47	-2,61
1600	-396,50	-252,19	-573,52	-13,35	-12,83	-16,10	-6,50	-3,65
1700	-396,53	-260,69	-574,71	-18,33	-22,10	-22,85	-8,50	-4,70
1800	-396,55	-269,14	-575,85	-23,33	-31,40	-29,64	-10,60	-5,75

Изменение энергии Гиббса (ΔG , кДж/моль) от температуры для приведенных реакций

Температура, К	$4\text{TiO}_2 + \text{CO} = \text{Ti}_4\text{O}_7 + \text{CO}_2$	$2\text{TiO}_2 + \text{CO} = \text{Ti}_2\text{O}_3 + \text{CO}_2$	$3\text{TiO}_2 + \text{CO} = \text{Ti}_3\text{O}_5 + \text{CO}_2$	$10\text{TiO}_2 + \text{CO} = \text{Ti}_{10}\text{O}_{19} + \text{CO}_2$	$\text{TiO}_2 + \text{CO} = \text{Ti}_{20}\text{O}_{39} + \text{CO}_2$
500	18,95	44,70	29,04	7,00	3,39
600	18,65	44,80	28,23	6,83	3,27
700	18,32	44,87	27,45	6,64	3,15
800	17,96	44,80	26,69	6,4	3,03
900	17,56	44,64	25,93	6,23	2,90
1000	17,12	44,38	25,17	6,01	2,76
1100	16,65	44,03	24,38	5,76	2,61
1200	16,13	43,60	23,57	5,50	2,45
1300	15,56	43,09	22,72	5,22	2,29
1400	14,96	42,50	21,82	4,93	2,11
1500	14,31	41,84	20,86	4,61	1,93
1600	13,61	41,10	19,85	4,28	1,74
1700	12,87	40,30	18,76	3,93	1,54
1800	12,09	39,45	17,60	3,57	1,33

Изменение энергии Гиббса (ΔG , кДж/моль) от температуры для приведенных реакций

Температура, К	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{C} = 2\text{FeO} + \text{CO}$	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CO} = 2\text{FeO} + \text{CO}_2$	$\text{FeO} + \text{C} = \text{Fe} + \text{CO}$	$\text{FeO} + \text{CO} = \text{Fe} + \text{CO}_2$	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2 = \text{FeO} + \text{H}_2\text{O}$	$\text{FeO} + \text{H}_2 = \text{Fe} + \text{H}_2\text{O}$
500	71,65	-12,57	75,91	-8,31	7,95	12,22
600	49,23	-17,11	60,46	-5,88	-0,36	10,86
700	27,082	-21,43	45,15	-3,36	-8,30	9,77
800	5,28	-25,48	29,94	-0,82	-15,81	8,85
900	-16,07	-29,18	14,79	1,68	-22,84	8,02
1000	-36,88	-32,44	-0,36	4,08	-29,31	7,21
1100	-57,39	-35,49	-15,59	6,32	-35,48	6,33
1200	-77,77	-38,50	-30,82	8,46	-41,52	5,44
1300	-98,08	-41,53	-46,02	10,53	-47,49	4,56
1400	-118,36	-44,61	-61,11	12,64	-53,46	3,79
1500	-138,65	-47,79	-76,08	14,78	-59,45	3,11
1600	-158,97	-51,07	-90,93	16,96	-65,50	2,53
1700	-179,34	-54,49	-105,69	19,16	-71,63	2,02
1800	-199,78	-58,05	-120,37	21,36	-77,85	1,55

Изменение энергии Гиббса (ΔG , кДж/моль) от температуры для приведенных реакций

Температура, К	$4\text{TiO}_2 + \text{H}_2 = \text{Ti}_4\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$	$2\text{TiO}_2 + \text{CO} = \text{Ti}_2\text{O}_3 + \text{CO}_2$	$3\text{TiO}_2 + \text{CO} = \text{Ti}_3\text{O}_5 + \text{CO}_2$	$10\text{TiO}_2 + \text{CO} = \text{Ti}_{10}\text{O}_{19} + \text{CO}_2$	$\text{TiO}_2 + \text{CO} = \text{Ti}_{20}\text{O}_{39} + \text{CO}_2$	$4\text{TiO}_2 + \text{H}_2 = \text{Ti}_4\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$
500	24,09	54,95	35,88	9,06	4,42	24,09
600	22,84	53,21	33,82	8,51	4,11	22,84
700	21,61	51,44	31,833	7,96	3,82	21,61
800	20,38	49,64	29,92	7,42	3,52	20,38
900	19,15	47,81	28,05	6,87	3,22	19,15
1000	17,91	45,94	26,21	6,32	2,92	17,91
1100	16,65	44,04	24,39	5,77	2,61	16,65
1200	15,38	42,09	22,57	5,20	2,30	15,38
1300	14,08	40,11	20,73	4,63	1,99	14,07
1400	12,75	38,08	18,87	4,05	1,67	12,75
1500	11,39	36,01	16,98	3,45	1,35	11,39
1600	10,01	33,90	15,04	2,84	1,02	10,01
1700	8,59	31,75	13,05	2,22	0,68	8,59
1800	7,15	29,55	11,00	1,59	0,34	7,15

Изменение энергии Гиббса (ΔG , кДж/моль) от температуры для приведенных реакций

Температура, К	$H_2+CO_2=CO+H_2O$	$Fe_2O_3+H_2=FeO+H_2O$	$FeO+H_2=Fe+H_2O$	$Fe_2O_3+CO=2FeO+CO_2$	$FeO+CO=Fe+CO_2$	$Fe_2O_3+H_2=FeO+H_2O$
500	20,52	7,951	12,215	-12,569	-8,305	7,951
600	16,746	-0,36	10,862	-17,106	-5,883	-0,36
700	13,135	-8,295	9,771	-21,43	-3,364	-8,295
800	9,673	-15,81	8,851	-25,483	-0,822	-15,81
900	6,341	-22,842	8,021	-29,184	1,68	-22,842
1000	3,124	-29,31	7,205	-32,435	4,081	-29,31
1100	0,008	-35,477	6,329	-35,485	6,321	-35,477
1200	-3,019	-41,515	5,44	-38,496	8,459	-41,515
1300	-5,969	-47,494	4,562	-41,525	10,531	-47,494
1400	-8,848	-53,461	3,789	-44,613	12,638	-53,461
1500	-11,666	-59,454	3,113	-47,787	14,779	-59,454
1600	-14,428	-65,502	2,53	-51,073	16,959	-65,502
1700	-17,139	-71,632	2,022	-54,492	19,162	-71,632
1800	-19,804	-77,851	1,553	-58,046	21,358	-77,851

Приложение 2

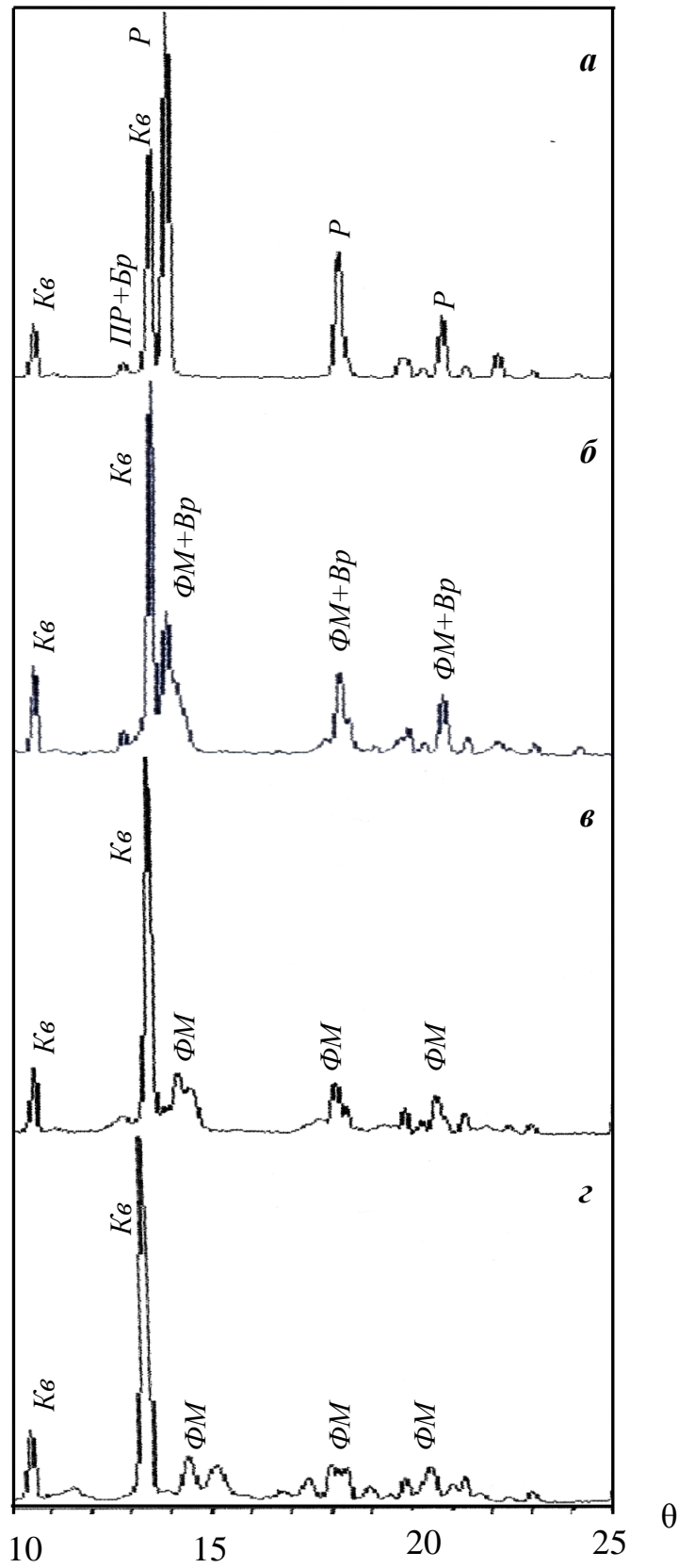


Рис.1. Дифрактограммы продуктов восстановления лейкоксена водородом при разных температурах: а – 700°C; б – 800°C; в – 900°C; г – 1000°C.

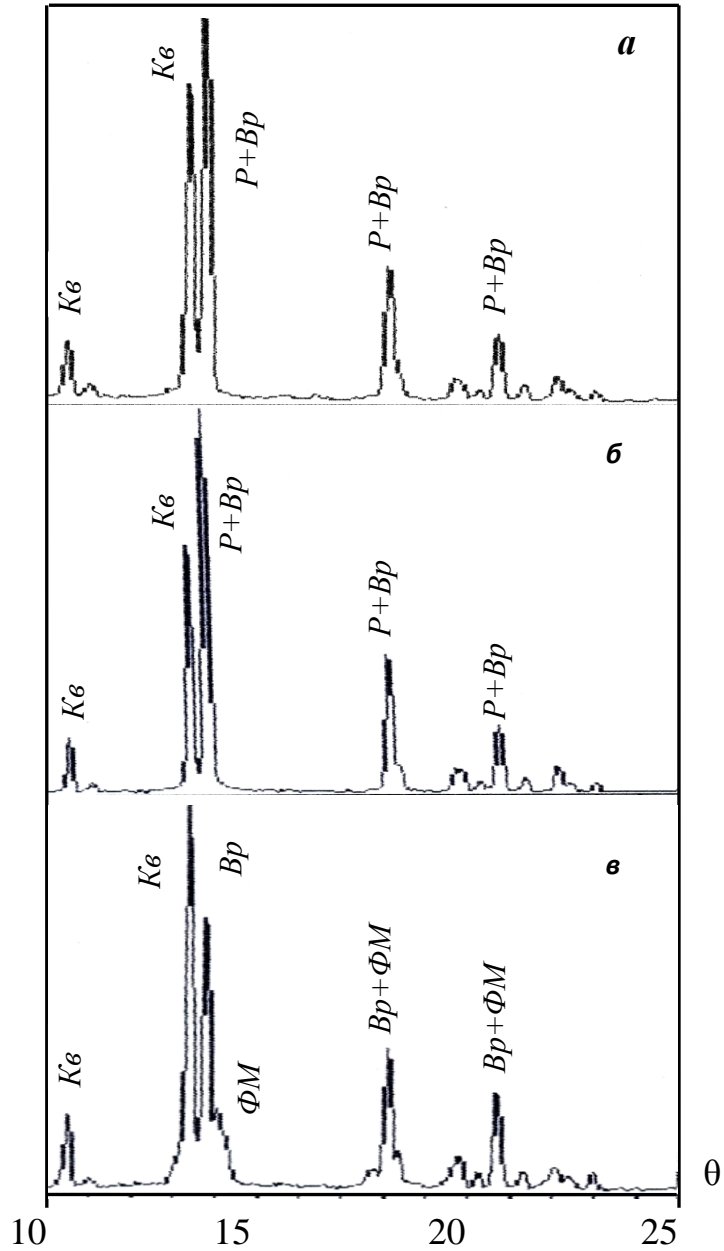


Рис.2. Дифрактограммы продуктов восстановления лейкоцена при 1000°C при различном расходе водорода (об.% H_2): а – 80; б – 95; в – 97,5.

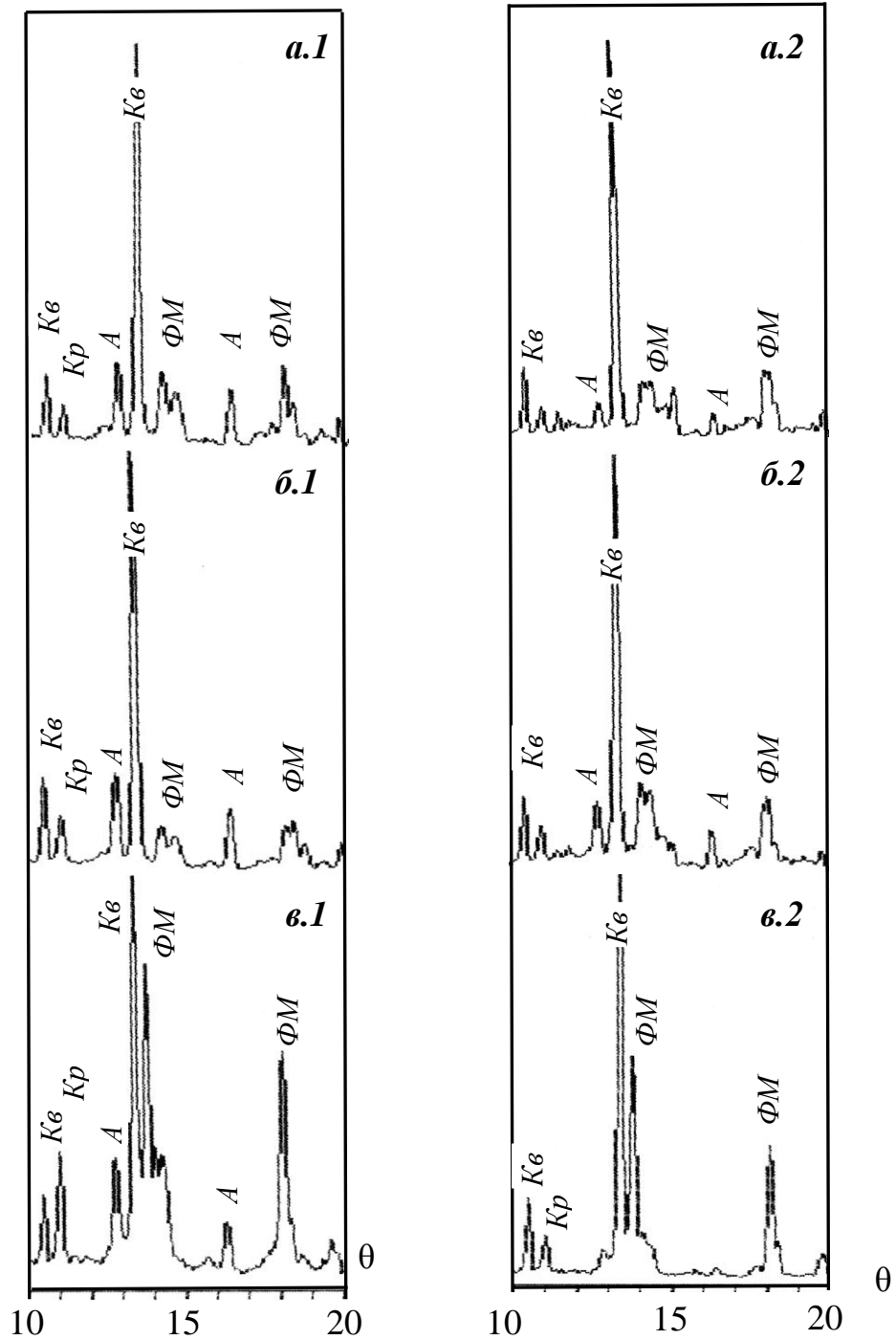


Рис.3. Дифрактограммы продуктов восстановления лейкоксена водородом при температуре 1300°C в различных условиях:

Слева охлаждение стандартное: **a.1** – 90 об.% H_2 , 3 кЭ; **б.1** – 90 об.% H_2 , 2 кЭ; **в.1** – 80 об.% H_2 , 3 кЭ;

Справа охлаждение медленное: **a.2** – 90 об.% H_2 , 3 кЭ; **б.2** – 90 об.% H_2 , 2 кЭ; **в.2** – 80 об.% H_2 , 3 кЭ.

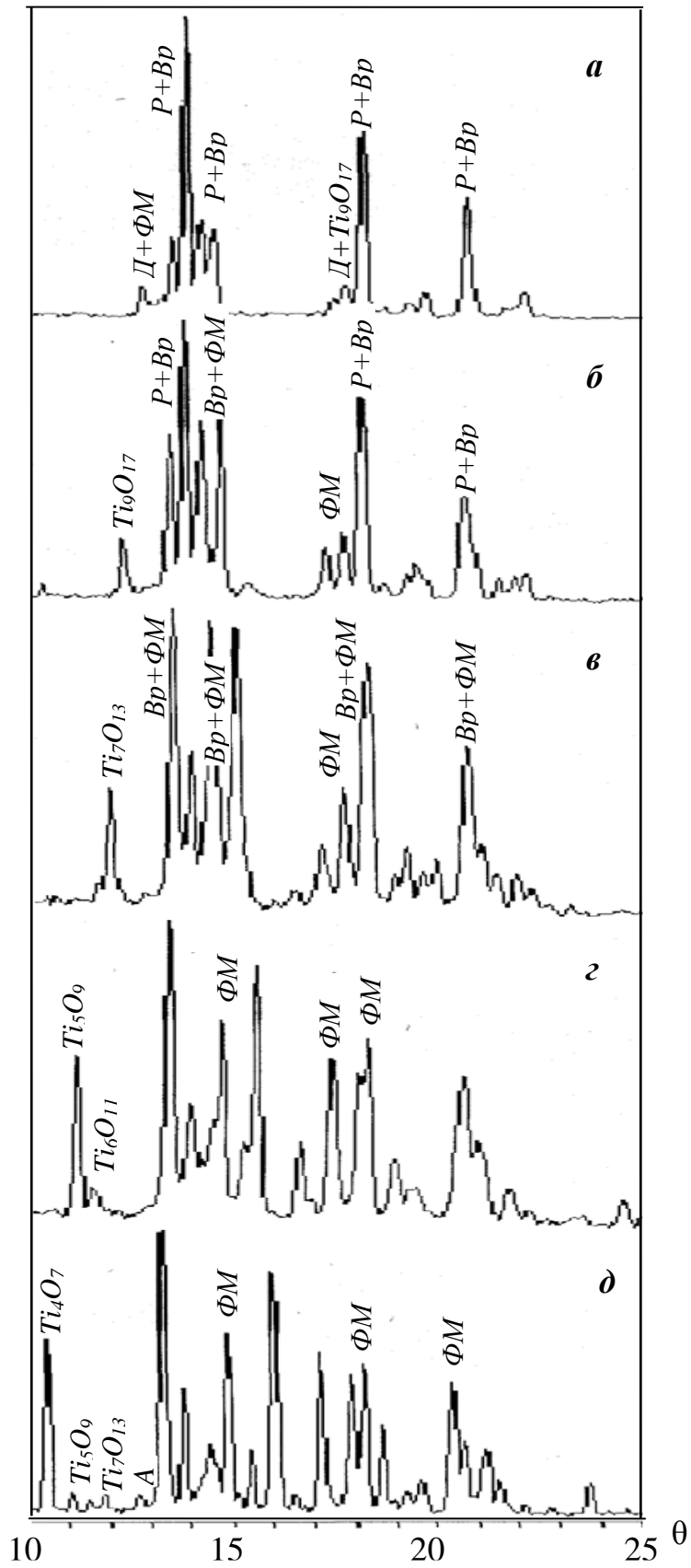


Рис.4. Дифрактограммы продуктов синтеза железосодержащих фаз Магнели ($\text{C}_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 0,5\%$) разного расчетного состава: *a* – $\text{Ti}_{15}\text{O}_{29}$, *б* – $\text{Ti}_{10}\text{O}_{19}$, *в* – Ti_7O_{13} , *г* – Ti_5O_9 , *д* – Ti_4O_7 ; $t = 1300^\circ\text{C}$. $\tau = 60$ мин.

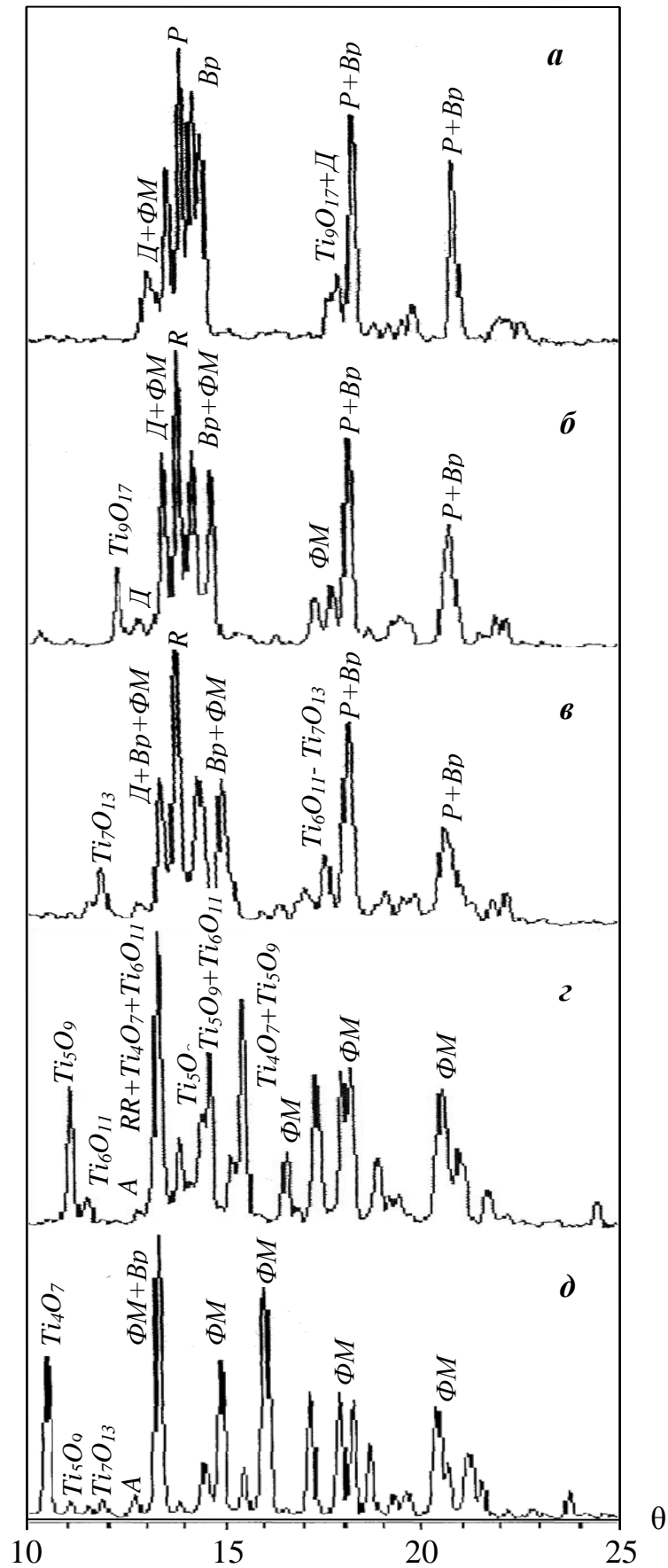


Рис.5. Дифрактограммы продуктов синтеза железосодержащих фаз Магнели ($C_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 2,0\%$) разного расчетного состава: *a* – $\text{Ti}_{15}\text{O}_{29}$, *б* – $\text{Ti}_{10}\text{O}_{19}$, *в* – Ti_7O_{13} , *з* – Ti_5O_9 , *д* – Ti_4O_7 ; $t = 1300^\circ\text{C}$, $\tau = 60$ мин.

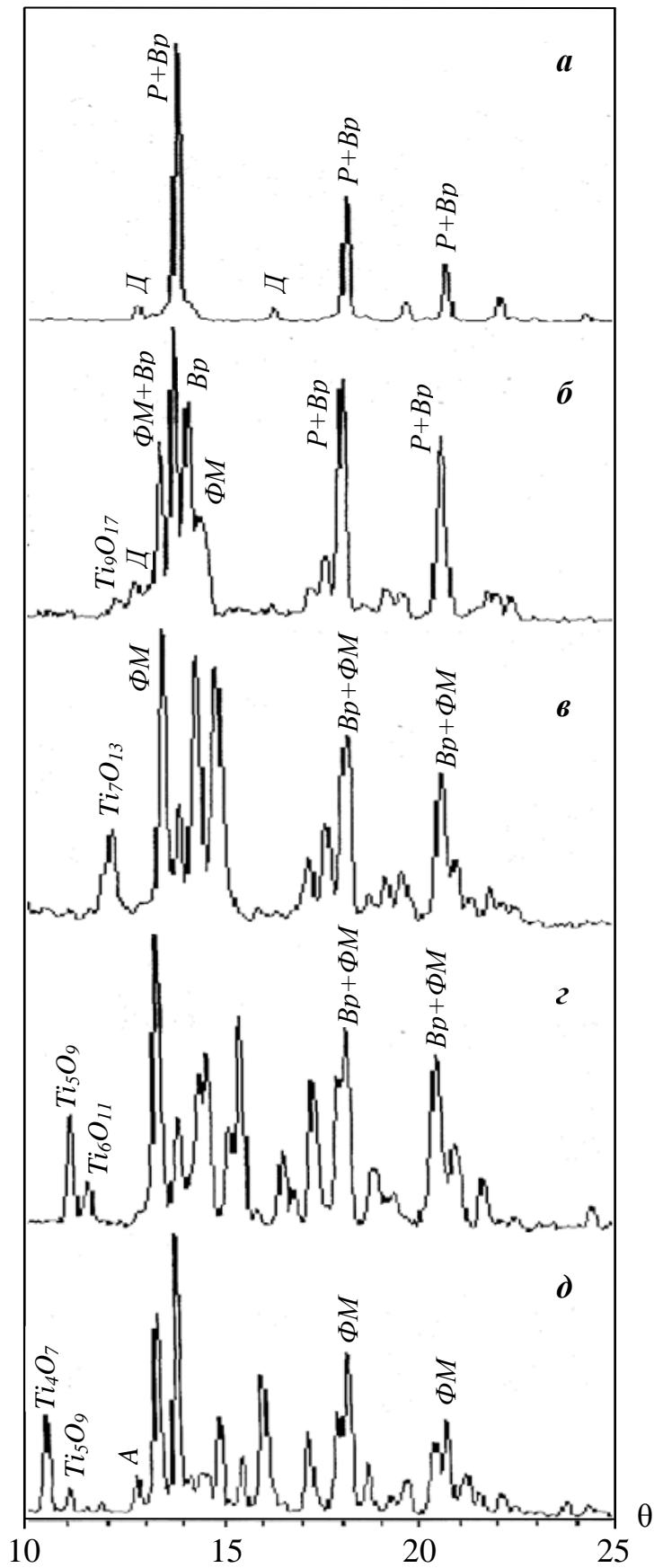


Рис.6. Дифрактограммы продуктов синтеза железосодержащих фаз Магнели ($C_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 3,0\%$) разного расчетного состава: *a* – $\text{Ti}_{15}\text{O}_{29}$, *б* – $\text{Ti}_{10}\text{O}_{19}$, *в* – Ti_7O_{13} , *г* – Ti_5O_9 , *д* – Ti_4O_7 ; $t = 1300^\circ\text{C}$, $\tau = 60$ мин.

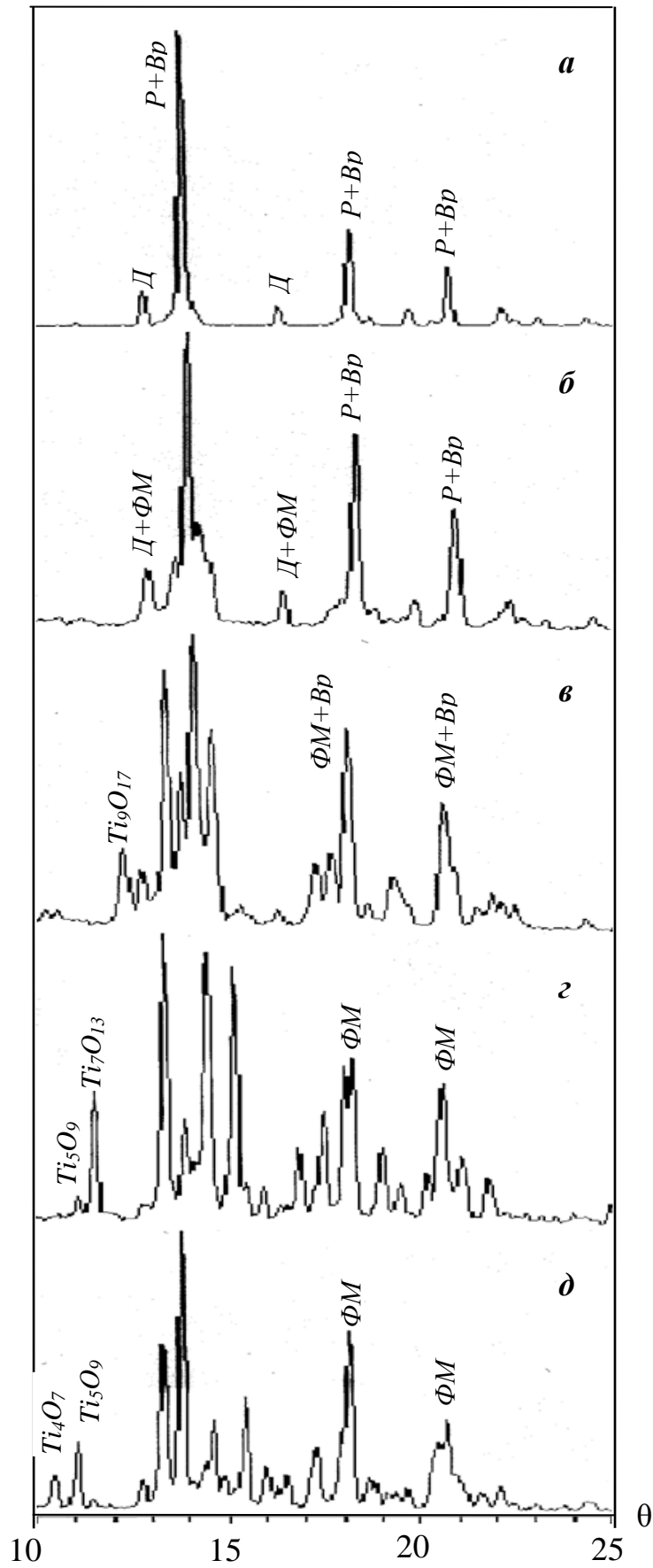


Рис.7. Дифрактограммы продуктов синтеза железосодержащих фаз Магнели ($C_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 5,0\%$) разного расчетного состава: *a* – $\text{Ti}_{15}\text{O}_{29}$, *б* – $\text{Ti}_{10}\text{O}_{19}$, *в* – Ti_7O_{13} , *г* – Ti_5O_9 , *д* – Ti_4O_7 ; $t = 1300^\circ\text{C}$, $\tau = 60$ мин.

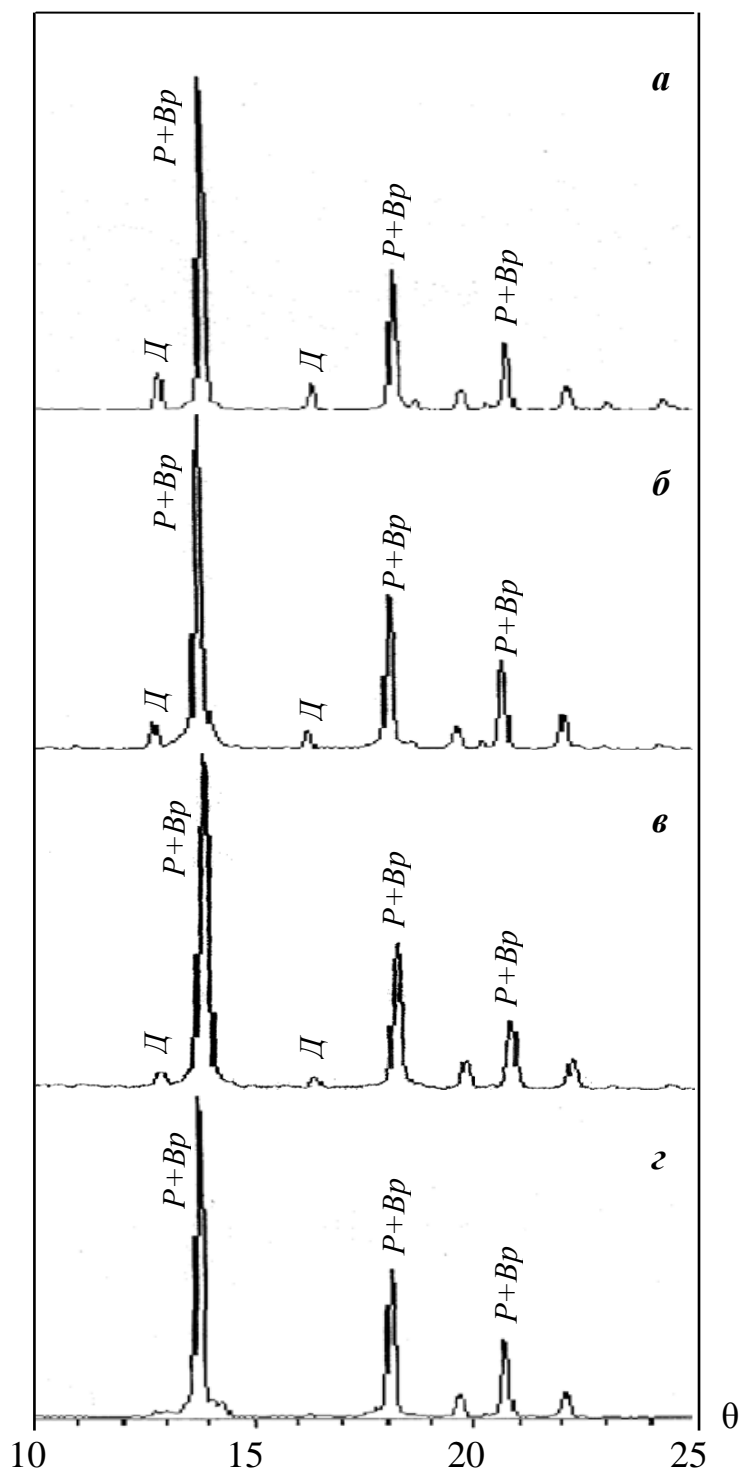


Рис.8. Дифрактограммы продуктов синтеза железосодержащих фаз Магнели расчетного состава $Ti_{20}O_{39}$, с разным содержанием Fe_2O_3 : а – 5,0%, б – 3,0%, в – 2,0%, г – 0,5%; $t - 1300^{\circ}C$, $\tau - 60$ мин.

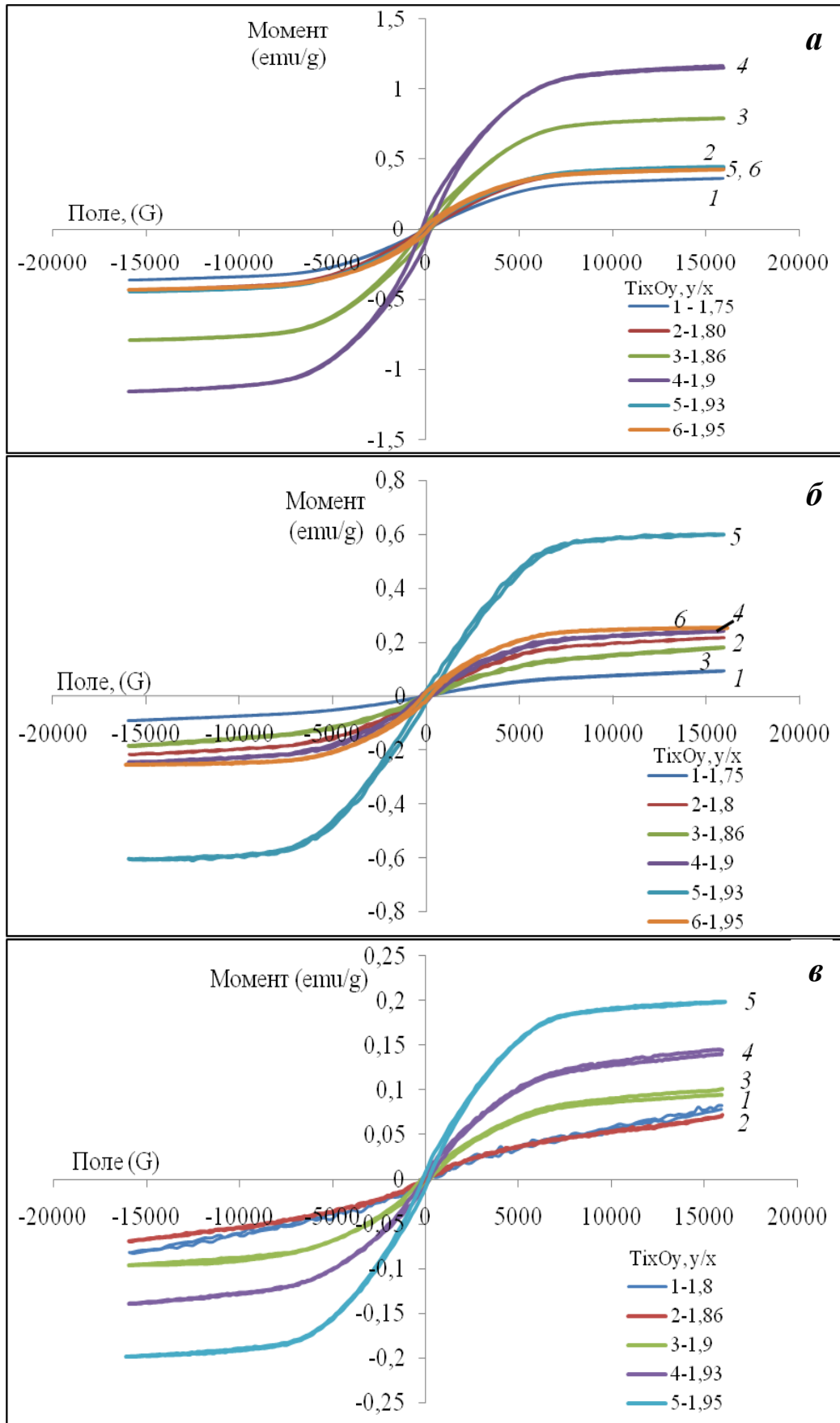


Рис.9. Петли гистерезиса, снятые на вибрационном магнитометре (VSM) при температуре 300К для образцов серий: *a* – 3 (3% Fe_2O_3), *б* – 2 (2% Fe_2O_3), *в* – 1 (0,5% Fe_2O_3).

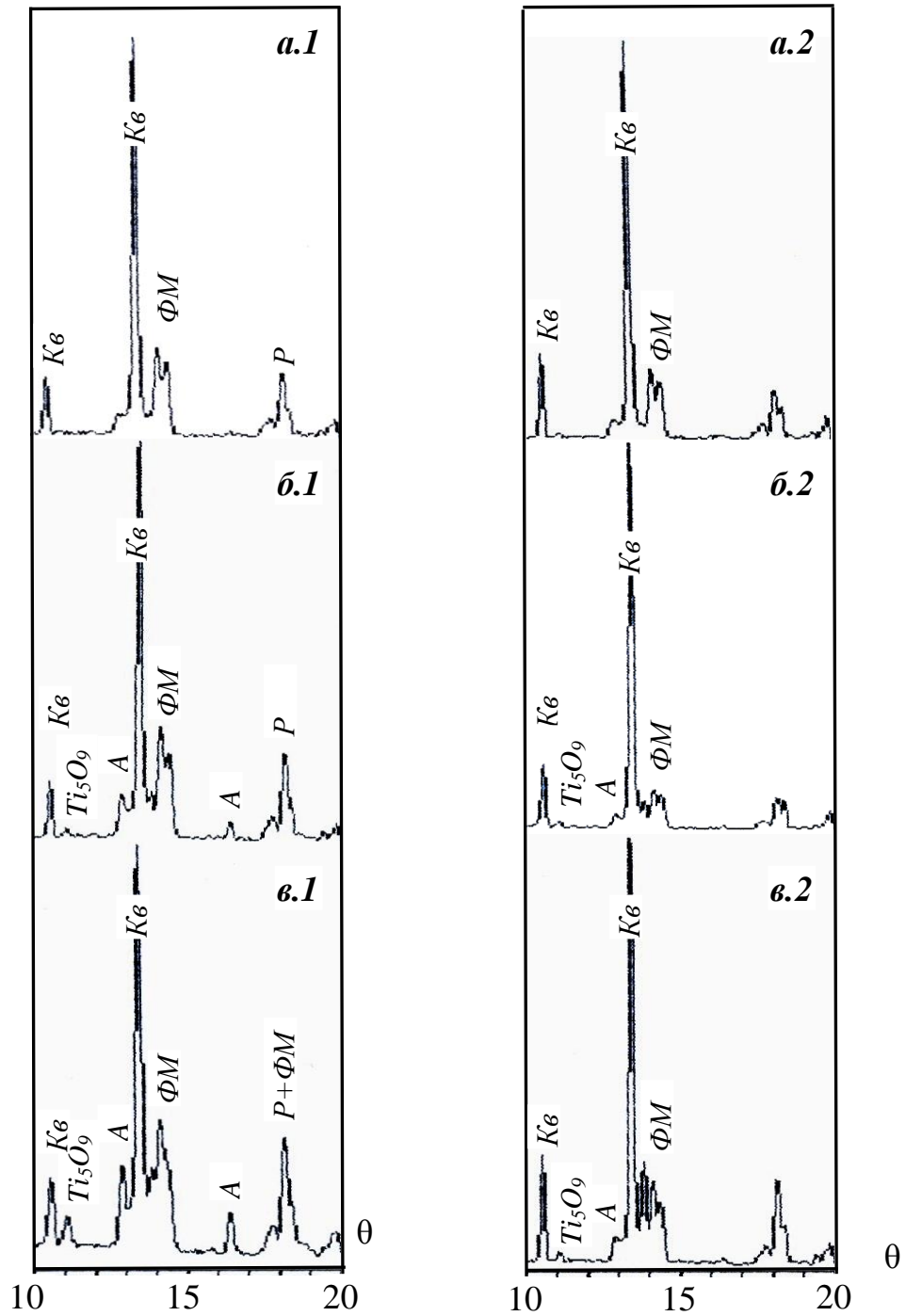


Рис.10. Дифрактограммы различных от классов крупности магнитных фракций продуктов магнетизирующего обжига:

Слева магнитная фракция при 2 кЭ: **a.1** $-0,315+0,05$; **б.2** $-0,63+0,315$; **в.3** $-1+0,63$;

Справа магнитная фракция при 5 кЭ, **a.2** $-0,315+0,05$; **б.2** $0,63+0,315$; **в.3** $-1+0,63$.

Приложение 3

Акт об использовании результатов работы

УТВЕРЖДАЮ

УТВЕРЖДАЮ

Зам. директора
ИМЕТ РАНЗаболотный В.Т.
"22" октября 2013 г.Генеральный директор
ОАО «ЯрегаРуда»

Власенко В.И.

"15" октября 2013 г.



АКТ

об использовании результатов
кандидатской диссертационной работы
Анисоняна Карена Григорьевича

Мы, нижеподписавшиеся сотрудники ОАО «ЯрегаРуда» генеральный директор Власенко В.И., ведущий инженер производственно-технологического отдела Борисов Д.В. и сотрудники ИМЕТ РАН зав.лаб. №1, д.т.н. Садыхов Г.Б. (руководитель работы), научные сотрудники Анисонян К.Г., Заблоцкая Ю.В. и Копьёв Д.Ю. (ответственные исполнители) составили настоящий акт о том, что результаты диссертационной работы Анисоняна К.Г. по теме «Физико-химические основы магнетизирующего обжига лейкоксеновых руд и концентратов для разделения лейкоксена и кварца магнитной сепарацией», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук, были использованы при разработке технологического регламента для опытно-промышленных испытаний совместно с ОАО «ЯрегаРуда» по Государственному контракту в рамках Федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2013гг». На основании разработанного технологического регламента проведены укрупненные испытания по магнетизирующему обжигу лейкоксенового концентрата, и в результате электромагнитной сепарации продуктов обжига получена опытная партия титанового концентрата с содержанием около 65% TiO_2 . Полученный концентрат был использован для дальнейшего глубокого обескремнивания с получением искусственного рутила и искусственного волластонита.

Реализация разработанного процесса при освоении крупнейшего Ярегского месторождения лейкоксеновых руд позволит провести эффективное обогащение рудного сырья с минимальными потерями титана и других ценных составляющих, в частности редких и редкоземельных элементов, и создать надежную и качественную сырьевую базу для производства пигментного TiO_2 в России.

От ИМЕТ РАН:

Садыхов Г.Б.

Анисонян К.Г.

Заблоцкая Ю.В.

Копьёв Д.Ю.

От «ЯрегаРуда»

Власенко В.И.

Борисов Д.В.