



УДК 669.053.2: 544.3

DOI 10.17073/0368-0797-2025-5-444-453



Оригинальная статья
Original article

ОЦЕНКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ ВОЗМОЖНОСТИ СОВМЕСТНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ИЛЬМЕНитОВЫХ И ПЕРОВСКитОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ

С. Н. Агафонов¹, Л. Ю. Удоева¹, А. С. Вусихис¹, Л. И. Леонтьев^{1, 2, 3}

¹ Институт металлургии имени академика Н.А. Ватолина Уральского отделения РАН (620016, Россия, Екатеринбург, ул. Амундсена, 101)

² Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС» (Россия, 119049, Москва, Ленинский пр., 4)

³ Президиум РАН (Россия, 119991, Москва, Ленинский пр., 32а)

✉ agafonovs@ya.ru

Аннотация. Актуальной задачей, стоящей перед современной металлургической промышленностью, является повышение комплексности использования минерального и техногенного сырья путем разработки новых технологий, основанных на принципе совместной переработки сырья из месторождений, отличающихся минеральным составом рудной составляющей, например, титаносодержащих руд – ильменитовых и перовскитовых. Совместная переработка титаносодержащих руд позволит повысить экологическую и экономическую эффективность переработки отечественного минерального сырья, а также создаст предпосылки для развития производства диоксида титана в России. С целью научного обоснования целесообразности совместной переработки разнотипного титанового сырья методом термодинамического моделирования установлено влияние температуры, расхода восстановителя и соотношения концентратов на процесс фазообразования при карботермическом восстановлении смесей концентратов. Рассмотрено распределение целевых металлов по продуктам взаимодействия, предложены оптимальные параметры процесса формирования богатых титановых шлаков. Оценены перспективы попутного извлечения редких и редкоземельных металлов. Термодинамический анализ процесса карботермического восстановления смесей, выполненный на модельных составах перовскитового концентрата (ПК) и ильменитового концентрата (ИК), показал, что при малых значениях соотношения ПК/ИК возможно образование высокотитанистых шлаков с содержанием TiO_2 более 80 %. Однако концентрация извлекаемого в сплав ниобия и содержание в шлаке редкоземельных элементов снизятся в разы по сравнению с их исходными значениями в перовскитовом концентрате. При соотношении ПК/ИК, равном 1, можно аккумулировать в сплаве до 2,5 % Nb при содержании в шлаке до 74 % TiO_2 . Преимущество совместной переработки ильменитового и перовскитового сырья пирометаллургическим способом заключается в возможности в рамках одной технологической схемы получать богатые титановые шлаки и селективно концентрировать редкие металлы в металлической фазе, отделяя их от титана, и редкоземельные металлы в шлаке.

Ключевые слова: титановые концентраты, ильменит, перовскит, карботермическое восстановление, термодинамическое моделирование

Благодарности: Работа выполнена по Государственному заданию Института металлургии имени академика Н.А. Ватолина Уральского отделения РАН.

Для цитирования: Агафонов С.Н., Удоева Л.Ю., Вусихис А.С., Леонтьев Л.И. Оценка технологической возможности совместной переработки ильменитовых и перовскитовых концентратов. *Известия вузов. Черная металлургия*. 2025;68(5):444–453.

<https://doi.org/10.17073/0368-0797-2025-5-444-453>

ASSESSMENT OF THE TECHNOLOGICAL POSSIBILITY OF JOINT PROCESSING OF ILMENITE AND PEROVSKITE CONCENTRATES

S. N. Agafonov¹, L. Yu. Udоеva¹, A. S. Vusikhis¹, L. I. Leont'ev^{1, 2, 3}

¹ Vatin Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (101 Amundsena Str., Yekaterinburg 620016, Russian Federation)

² National University of Science and Technology "MISIS" (4 Leninskii Ave., Moscow 119049, Russian Federation)

³ Presidium of the Russian Academy of Sciences (Department of Chemistry and Material Sciences) (32a Leninskii Ave., Moscow 119991, Russian Federation)

✉ agafonovs@ya.ru

Abstract. An urgent task facing the modern metallurgical industry is to increase the complexity of using mineral and technogenic raw materials by developing new technologies based on the principle of joint processing of raw materials from deposits that differ in the mineral composition

of the ore component, for example, titanium-containing ores – ilmenite and perovskite. Joint processing of titanium-containing ores will improve the environmental and economic efficiency of processing domestic mineral raw materials, and will also create prerequisites for the development of titanium dioxide production in Russia. In order to scientifically substantiate the feasibility of joint processing of different types of titanium raw materials, the effect of temperature, reducing agent consumption and concentrate ratio on the phase formation process during carbothermic reduction of concentrate mixtures was established using thermodynamic modeling. The distribution of target metals by interaction products is considered, optimal parameters for the process of formation of rich titanium slags are proposed. The authors assessed the prospects for the associated extraction of rare and rare-earth metals. Thermodynamic analysis of the process of carbothermic reduction of mixtures, performed on model compositions of perovskite and ilmenite concentrates, showed that at low values of the perovskite concentrate / ilmenite concentrate (PC/IC) ratio, one can expect the formation of high-titanium slags with a TiO_2 content of more than 80 %. However, concentration of Nb extracted into the alloy and content of rare earth elements in the slag will decrease several times compared to their initial values in the perovskite concentrate. At a PC/IC ratio of 1, it is possible to accumulate up to 2.5 % Nb in the alloy with a TiO_2 content of up to 74 % in the slag. The advantage of joint processing of ilmenite and perovskite raw materials by the pyrometallurgical method is the ability to obtain rich titanium slags and selectively concentrate rare metals in the metallic phase, separating them from titanium, and rare earth metals in the slag within the framework of a single process flow sheet.

Keywords: titanium concentrates, ilmenite, perovskite, carbothermic reduction, thermodynamic modeling

Acknowledgements: The work was performed according to the State assignment of the Vatin Institute of Metallurgy of the Ural Branch of RAS.

For citation: Agafonov S.N., Udоеva L.Yu., Vusikhis A.S., Leont'ev L.I. Assessment of the technological possibility of joint processing of ilmenite and perovskite concentrates. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2025;68(5):444–453. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2025-5-444-453>

ВВЕДЕНИЕ

Титан находит широкое применение в лакокрасочной, химической и других отраслях промышленности в виде металла и пигментного диоксида. Прекращение поставок титанового сырья в РФ из-за рубежа привело к дефициту пигментного диоксида на отечественном рынке. В то же время Россия обладает богатейшими месторождениями титановых руд [1], освоение которых заложено в ближайшие планы развития отрасли. Основным промышленным типом месторождений титана в России являются циркон-рутил-ильменитовые россыпи, обеспечивающие до 60 % добычи титана. Вторыми по значимости являются коренные месторождения ильменитовых и ильменит-титаномagnetитовых руд. Большая часть запасов титана находится в перовскит-титаномagnetитах рудах, вовлечение в производство которых остается проблематичным: с одной стороны, перовскитовые руды являются полиметаллическими и присутствие в них редких и редкоземельных металлов определяет их перспективность, с другой – на сегодняшний день нет достаточно эффективной технологии комплексной переработки такого вида сырья.

В настоящее время на Кольском полуострове наряду с добычей ильменитовых руд (Гремяха-Вырмес) приступили к освоению перовскит-титаномagnetитового месторождения Африканда, в рудах которого содержатся, кроме титансодержащих минералов, ниобий и редкоземельные элементы (РЗЭ) [2 – 5].

Выбор способа вскрытия ильменитового концентрата предопределяет эффективность последующих технологических операций по получению диоксида титана. Согласно литературным данным, предложены и используются различные методы подготовки концентратов к их вскрытию. Выделяют пирометаллургические и гидрохимические способы разложения, суть которых заключается в отделении оксидов железа от диоксида титана.

Карботермическое восстановление ильменитовых концентратов с получением высокотитанистых шлаков (75 – 85 % TiO_2) и чугуна – довольно известный процесс и различные его вариации обычно вызваны особенностями сырья, либо задачами производства [6 – 8]. Плавку концентрата на высокотитанистый шлак ведут в электродуговой печи при температурах до 1600 °С, в качестве восстановителя применяют углеродсодержащий материал (кокс, антрацит и т. п.). Проведение плавки без флюсов предусматривает остаточное содержание FeO в шлаке на уровне 10 – 12 %. Добавки извести или кальцинированной соды [9] позволяют поднять извлечение железа в чугун до его остаточного содержания в шлаке 3 – 5 % FeO. В обоих случаях процесс ведут при 1600 – 1650 °С и степень извлечения титана в шлак практически одинакова.

При обогащении руд Африканды получают титаномagnetитовый и перовскитовый концентраты, последний содержит, мас. %: 48 – 50 TiO_2 ; 33 – 35 CaO; 2 – 4 РЗЭ; 0,9 – 1,2 (Nb, Ta) $_2\text{O}_5$ [10]. Разработанные в Кольском научном центре РАН технологические решения по переработке перовскитового концентрата основаны на различных гидрохимических способах разложения перовскита азотной, серной кислотой или ее смесью с азотной и соляной кислотами [11 – 14].

Пирометаллургия перовскитовых концентратов – область мало исследованная, поскольку на сегодняшний день наиболее рациональными выглядят гидрометаллургические способы вскрытия. Однако ряд принципиальных недостатков экологического аспекта, а именно, большие объемы агрессивных отходов (кислотные растворы, шламы, отходящие газы), требующих утилизации, снижают рентабельность кислотного разложения этого сложного вида титанового сырья. Использование карботермического восстановления для переработки титансодержащих материалов (ильменитовый концентрат, рутил, титановый шлак и др.) [15; 16], в том числе и перовскитового концентрата [17], может

открыть новые перспективы для пирометаллургических процессов в технологии производства титана.

Известно, что высокотитанистые шлаки восстановительной плавки ильменитового концентрата тугоплавкие и «короткие» [18; 19], их вязкость зависит от содержания FeO, TiO₂ и основности (CaO/SiO₂) шлака [20; 21]. Для увеличения плавкости используют добавки оксида кальция, приводя отношение CaO/TiO₂ в область эвтектического состава с температурой плавления 1460 °С [22]. Основываясь на технологии переработки ильменитовых концентратов, рассмотрена возможность использования перовскитового концентрата как кальцийсодержащей добавки в качестве флюса. Преимуществом совместной переработки ильменитовых и перовскитовых концентратов является возможность в рамках одной комплексной технологической схемы получать титановые продукты и попутно извлекать редкие и редкоземельные металлы.

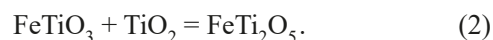
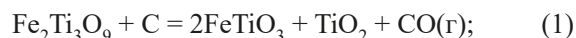
Для обоснования возможности совместной переработки ильменитового и перовскитового концентратов выполнен термодинамический анализ взаимодействий смеси концентратов с углеродом.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В исследованиях использовали пробы ильменитового концентрата (ИК) и перовскитового концентрата (ПК), химический и фазовый составы которых приведены в табл. 1. Методами РФА, СЭМ и РСМА установлено, что титан в ИК сосредоточен в рутиле TiO₂ и продукте лейкоксенизации ильменита – псевдуритиле Fe₂O₃·3TiO₂. В пробе ПК основными рудными минералами являются перовскит CaO·TiO₂, титанит CaTiSiO₅ и ульвошпинель Fe₂TiO₄. Редкие металлы, в частности ниобий, содержатся в лопарите (5,0 %), анкилите (1,9 %) и торите (26,5 %), а редкоземельные (Ce, La, Nd) – в перовските (2,8 %) и лопарите (22,8 % Ce).

Для оптимизации параметров процесса, а также расчета равновесного состава продуктов и основных технологических показателей выполнено термодинамическое моделирование с использованием программного пакета HSC 6.12 Chemistry (Outotec Oy) [23]. В расчеты закладывали составы рабочего тела, близкие к пробам концентратов, взятых для дальнейших экспериментальных исследований. Поскольку в базе данных программы нет сведений по псевдуриту, его заменили ильменитом и рутилом по реакции (1), так как,

по данным работы [24], восстановление псевдуритила протекает через последовательное образование ильменита, а затем дититаната:



Для упрощения расчетов, учитывая существенное влияние на процесс в основном рудных минеральных составляющих, для термодинамического анализа использовали модельные составы ПК и ИК с соотношением основных элементов, аналогичным реальным пробам титанового сырья, мас. %:

- перовскитовый концентрат – 60 CaO·TiO₂, 10 TiO₂, 10 SiO₂, 10 Fe₂TiO₄, 9 CaCO₃, 1 Nb₂O₅;
- ильменитовый концентрат – 40 FeO·TiO₂, 50 TiO₂, 8 Fe₂O₃, 2 SiO₂.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Важным фактором оценки эффективности совместной переработки смесей рассматриваемого титансодержащего сырья является определение рационального соотношения ПК/ИК в шихте карботермического восстановительного обжига.

Рассмотрено равновесие в химически реагирующих системах ПК–ИК – углерод для соотношений ПК/ИК, равных 0,2; 0,5; 0,8; 1,0 в зависимости от температуры в интервале 700 – 1700 °С и расхода восстановителя. Расчеты выполнены на 100 кг смеси плюс углерод в инертной атмосфере (100 моль N₂).

Независимо от соотношения компонентов смесей, металлический продукт, кроме железа (основа сплава), содержит карбиды ниобия, титана и силициды железа, доля которых возрастает симбатно с расходом углерода (рис. 1). С увеличением соотношения ПК/ИК закономерно растет концентрация в сплаве ниобия в виде NbC (от 0,7 до 2,7 %), поскольку повышается его исходное содержание в смеси. При 1500 °С заметный переход ниобия в сплав возможен при расходах восстановителя выше 4 кг/100 кг смеси независимо от соотношения ПК/ИК. Титан появляется в сплаве при больших содержаниях углерода в шихте: при ПК/ИК, равном 0,2 и 0,4 – выше 6 кг С, при 0,8 – выше 5 кг С и при 1,0 – выше 4 кг С на 100 кг смеси.

По мере увеличения в смеси ПК ожидаемо растет соотношение в шлаке TiO₂/CaO·TiO₂, возрастаая, напри-

Таблица 1. Химический состав ильменитового и перовскитового концентратов

Table 1. Chemical composition of ilmenite and perovskite concentrates

Концентрат	Ti	Fe	Al	Ca	Mg	Cr	Ce	Si	Nb
Ильменитовый	41,43	18,90	1,53	0,13	0,22	0,60	–	0,90	–
Перовскитовый	20,78	7,23	0,71	16,79	1,67	–	0,49	5,25	0,81

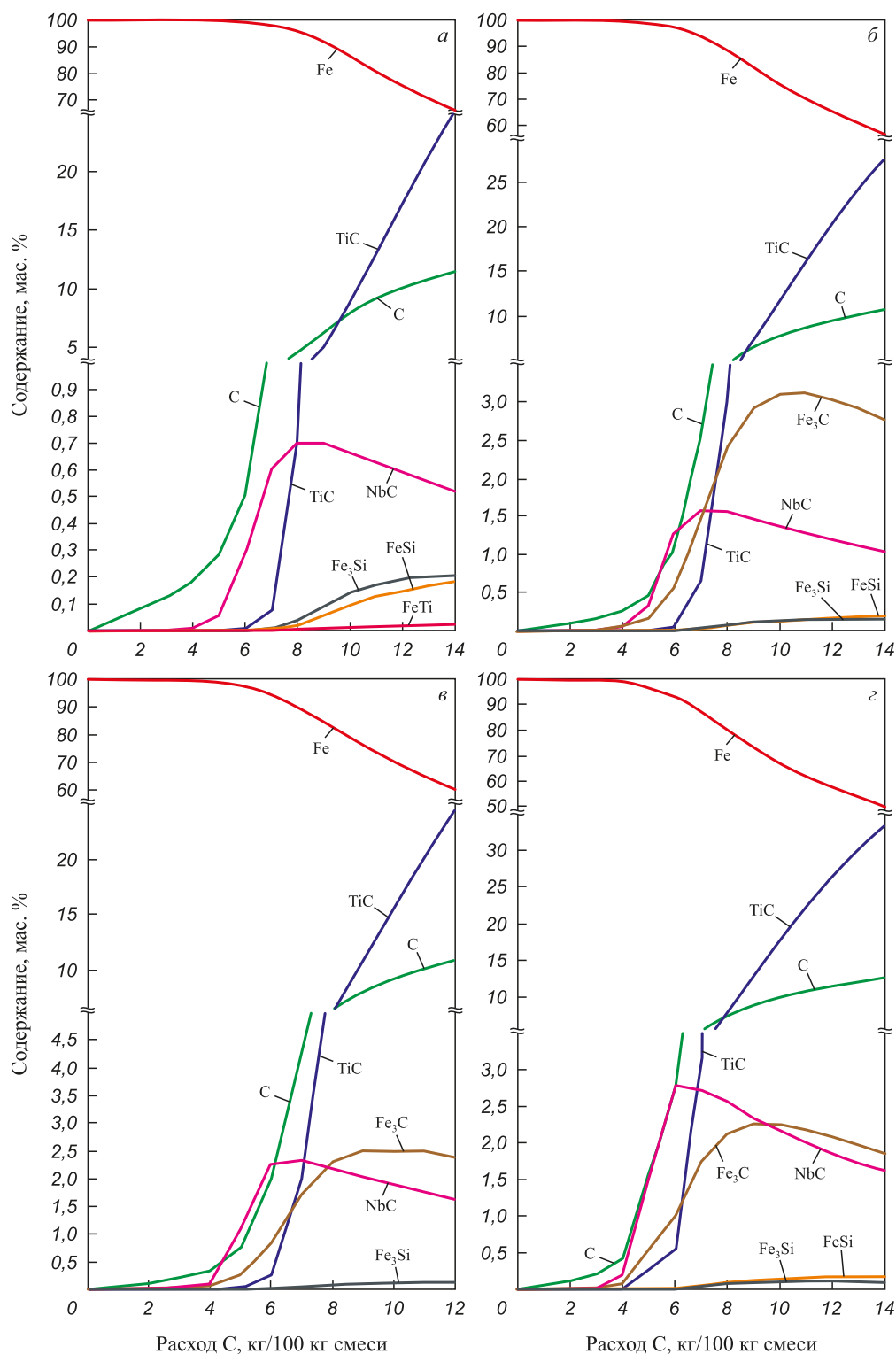


Рис. 1. Зависимость равновесного состава шлаков восстановления модельной смеси руды и концентрата с различным соотношением ПК/ИК:

a – 0,2; *б* – 0,5; *в* – 0,8; *г* – 1,0 от расхода восстановителя при температуре 1500 °С

Fig. 1. Dependence of equilibrium composition of the slags from reduction of the model mixture of ore and concentrate with different PC/IC ratios on consumption of the reducing agent at a temperature of 1500 °C:

a – 0.2; *б* – 0.5; *в* – 0.8; *г* – 1.0

мер, при 1 кг С от 4,5 при ПК/ИК, равном 0,2, до практически сравнимых содержаний (1,1) при ПК/ИК, равном 1 (рис. 2). Следует отметить, что, согласно модели,

с повышением расхода углерода в шлаке растет доля низших оксидов титана, причем в основном за счет восстановления титана из рутила (TiO_2) и ильменита

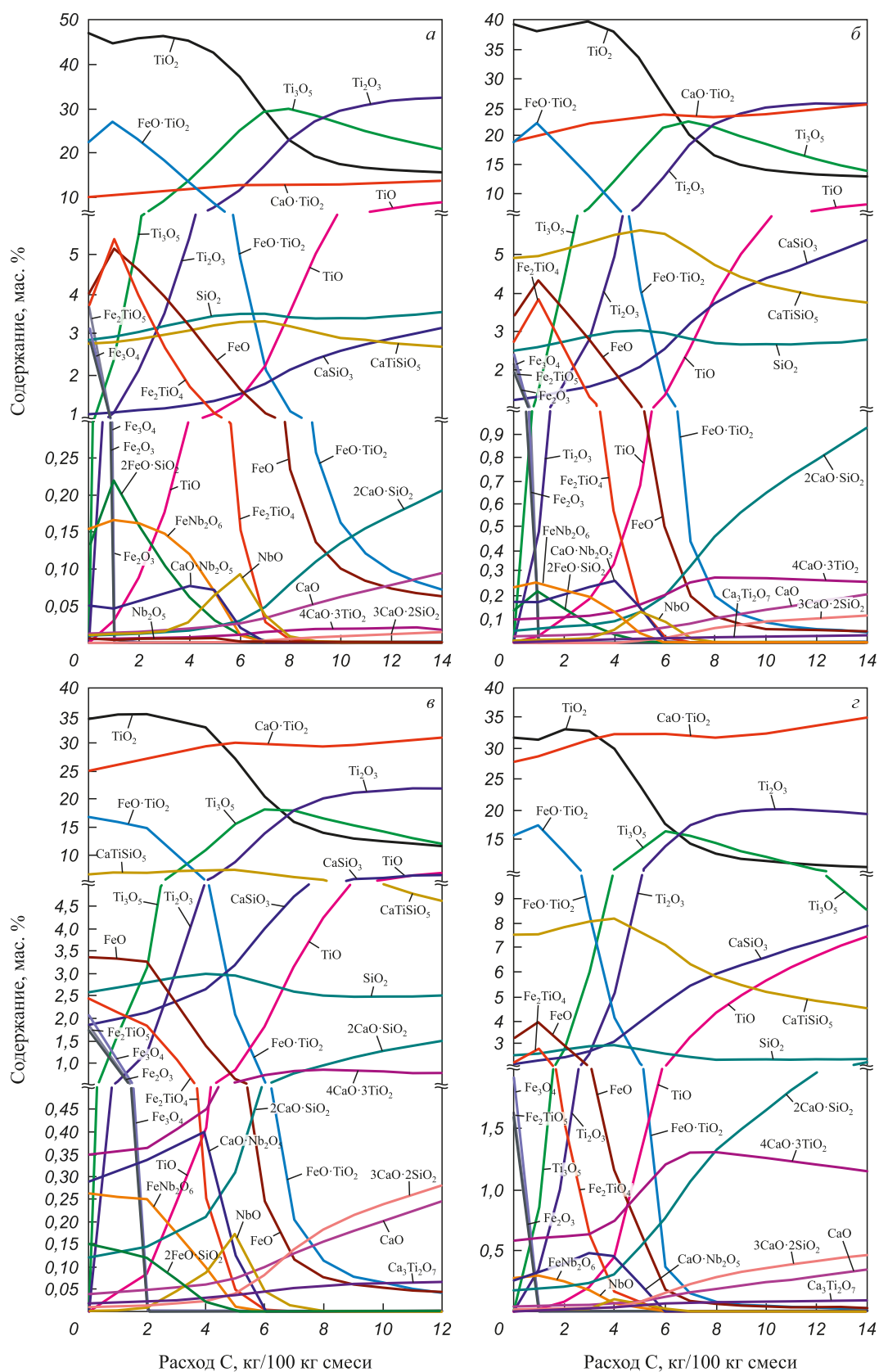


Рис. 2. Зависимость равновесного состава сплавов восстановления модельной смеси руды и концентрата с различным соотношением ПК/ИК:

a – 0.2; *б* – 0.5; *в* – 0.8; *г* – 1.0 от расхода восстановителя при температуре 1500 °C

Fig. 2. Dependence of equilibrium composition of the alloys from reduction of the model mixture of ore and concentrate with different PC/IC ratios on consumption of the reducing agent at a temperature of 1500 °C:

a – 0.2; *б* – 0.5; *в* – 0.8; *г* – 1.0

($\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$), т. е. минеральных составляющих ильменитового концентрата. При этом содержание перовскита ($\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$) изменяется незначительно, плавно возрастающая в пределах 5 – 8 % во всем исследуемом интервале расхода восстановителя. При 1500 °С восстановление титана из рутила и ильменита начинается уже при малых содержаниях углерода, достигая максимума, например, в случае Ti_3O_5 , при 6 – 8 кг восстановителя на 100 кг смеси концентратов. С увеличением в смеси содержания ПК доля низших оксидов (Ti_3O_5 , Ti_2O_3 и TiO) снижается, что положительно влияет на технологические свойства шлака.

В табл. 2 приведены равновесные составы продуктов восстановления смесей ИК и ПК при 1500 °С. Для каждого соотношения ПК/ИК выбраны расходы углерода, соответствующие по термодинамическим моделям началу и максимуму перехода ниобия в сплав. До извлечения ниобия в сплав железный продукт соответствует низко- или среднеуглеродистой стали (<0,25 или не более 0,55 % С), с полным переходом ниобия в металлическую фазу в виде карбида образуется чугуи.

Расчеты изменения равновесного состава продуктов карботермии от температуры на примере смеси концентратов с соотношением ПК/ИК, равном 1,0, при расходе восстановителя, выбранного в соответствии с условиями начала перехода ниобия в сплав (4 кг С) и его максимального извлечения (6 кг С) показали, что появление ниобия в сплаве возможно при температуре выше 900 °С независимо от количества углерода в шихте. В области максимума содержания NbC (выше 1200 °С) в сплав может переходить титан также в виде карбида, достигая 0,5 % при 1500 °С. При высоких температурах появляются металлический ниобий и силициды железа.

Количество продуктов восстановления титана в шлаке при выбранных расходах углерода в исследуемом интервале температур возрастает в случае Ti_3O_5 , Ti_2O_3 на два порядка – от десятых долей процента до 10 и 15 % при 4 и 6 кг С соответственно. Монооксид TiO образуется после 1000 °С и его прирост с температурой чувствительнее к количеству восстановителя.

До 1100 °С восстановление железа из ильменита ведет к увеличению в шлаке рутила, доля которого при дальнейшем повышении температуры резко снижается в результате восстановления титана из TiO_2 до низших оксидов.

При этом во всем температурном интервале содержание в шлаке соединений четырехвалентного титана, связанного с кальцием (перовскит $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$, сфен CaTiSiO_5), меняется незначительно, что говорит об устойчивости титана (IV) к восстановлению в составе кальцийсодержащих минералов. В этой связи резонно вносить в шихту карботермической плавки добавки флюса в виде CaO , что должно ингибировать образование низших оксидов титана, предотвращая формирова-

ние тугоплавких шлаков с высокой температурой плавления/кристаллизации. По данным работ [18; 25], при переработке высокотитанистого сырья относительно легкоплавкие шлаки с температурой кристаллизации 1400 – 1450 °С и содержанием TiO_2 порядка 60 % образуются при основности (CaO/SiO_2), равной 4,0. В данном случае в расчетных составах шлаков для смесей с соотношением ПК/ИК от 0,2 до 1,0 основность возрастает от 1,4 до 2,5 соответственно (рис. 3) и определяется в целом исходным отношением CaO/SiO_2 в ПК, поскольку в ИК содержание CaO не более 0,3 %, а SiO_2 около 2,0 %. Для кондиционирования шлака до желаемого отношения CaO/SiO_2 , равного 4,0, необходимо введение в шихту плавки добавок CaO , например, в смесь с ПК/ИК, равном 1, достаточно на 100 кг добавить 9,2 кг флюса (рис. 3).

Таким образом, термодинамический анализ процесса карботермического восстановления смесей, выполненный на модельных составах ПК и ИК, показал, что при малых значениях соотношения ПК/ИК можно ожидать образование высокотитанистых шлаков с содержанием TiO_2 более 80 %. Однако концентрация извлекаемого в сплав ниобия и содержание в шлаке РЗЭ снизятся в разы по сравнению с их исходными значениями в ПК. При соотношении ПК/ИК, равном 1, можно аккумулировать в сплаве до 2,5 % Nb при содержании в шлаке до 74 % TiO_2 (табл. 2). Однако концентрация РЗЭ в шлаке снизится и в этом случае, но не более, чем в 1,5 раза.

Для прогнозирования состава продуктов восстановительной плавки смеси ПК и ИК проведено термодинамическое моделирование процесса в интервале 700 – 1700 °С. В расчетах использовали полные химические и вещественные составы проб титановых концентратов (табл. 1), принятых к исследованию, в соотношении ПК/ИК, равном 1.

Температурные зависимости равновесных составов продуктов взаимодействия рассчитаны при двух

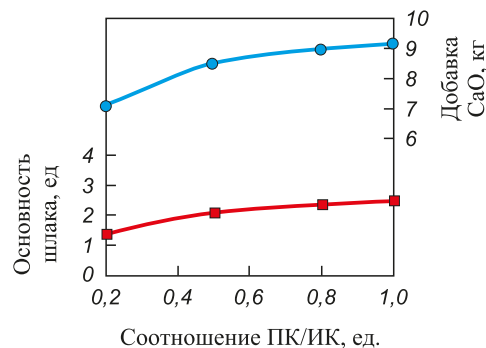


Рис. 3. Расчетная зависимость основности шлаков карботермического восстановления модельных смесей и количества флюса для его кондиционирования от соотношения ПК/ИК

Fig. 3. Calculated dependence of basicity of the slags from carbothermic reduction of the model mixtures and the flux amount for its conditioning on PC/IC ratio

Таблица 2. Равновесные составы продуктов взаимодействия смесей ПК и ИК с углеродом
Table 2. Equilibrium compositions of the interaction products of mixtures of PC and IC with carbon

ПК/ИК	Исходное содержание в смеси, %					Расход углерода, кг/100 кг смеси	Состав продуктов восстановления											
	TiO ₂	FeO	Fe ₂ O ₃	Nb ₂ O ₅	CaO		SiO ₂	сплав, %					шлак, %					
								выход	Fe	C	Nb	Ti	выход	CaO	SiO ₂	TiO ₂	FeO	Nb ₂ O ₅
0,2	69,3	16,2	6,2	0,17	4,8	3,33	4,0	11,0	100,0	0	0	0	79,5	5,9	4,0	80,3	9,7	0,1
							8,0	16,9	96,0	2,8	0,6	0,6	66,6	6,5	4,0	89,0	0,5	0
							5,0	12,7	99,6	0,1	0,3	0	75,4	12,1	5,7	78,8	3,0	0,4
0,5	64,6	15,0	5,3	0,33	10,0	4,67	7,0	14,7	95,6	3,0	1,4	0	70,3	12,5	5,9	81,2	0,4	0
							3,0	8,1	99,8	0,2	0	0	84,0	15,0	6,4	70,5	7,6	0,5
							6,0	13,0	95,5	2,3	2,0	0,2	73,4	15,9	6,9	76,7	0,5	0
0,8	62,4	13,6	4,5	0,45	13,4	5,65	4,0	10,3	99,4	0,4	0,2	0	83,5	17,5	7,1	71,7	3,0	0,7
							6,0	12,6	93,9	3,2	2,5	0,4	74,1	18,3	7,3	74,1	0,3	0

Таблица 3. Состав шихты карботермического восстановления смесей ПК и ИК при их соотношении, равном 1
Table 3. Composition of the charge of carbothermic reduction of mixtures of perovskite and ilmenite concentrates with a PC/IC ratio equal to 1

Состав шихты	Содержание, %									
	Al	Ca	Ce	Fe	Mg	Nb	Si	Ta	Ti	Cr
Смесь руды и концентрата	1,12	8,5	0,25	13,1	2,10	0,405	3,10	0,007	31,11	0,32
Шихта 1 (100 кг смеси, 10 кг CaO, 4 кг C)	0,98	7,50	0,22	11,5	1,84	0,360	2,72	0,006	27,29	0,26
Шихта 2 (100 кг смеси, 10 кг CaO, 6 кг C)	0,96	7,33	0,22	11,3	1,81	0,350	2,67	0,006	26,82	0,26

Таблица 4. Расчетный состав продуктов взаимодействия смеси проб ПК и ИК при 1500 °С
Table 4. Calculated composition of the interaction products of a mixture of perovskite and ilmenite concentrate samples at 1500 °C

Шихта	Расход углерода, кг	Выход сплава, %	Содержание элементов в сплаве, %					Выход шлака, %	Содержание в шлаке, %						
			Fe	C	Nb	Cr	Ti		TiO ₂	CaO	SiO ₂	Nb ₂ O ₅	CeO ₂	Al ₂ O ₃	FeO
1	4	12,1	98,9	0,5	0	0,6	0	89,3	59,2	25,8	7,8	0,7	0,35	2,3	1,6
2	6	14,9	90,3	4,3	2,7	2,0	0,7	85,6	62,4	24,3	8,9	0	0,41	2,3	1,7

расходах восстановителя: 4 кг С на 100 кг смеси концентратов, исключая переход в сплав титана в виде карбида, и 6 кг С, обеспечивающих максимальное извлечение в сплав ниобия. Добавки флюса взяты в количестве 10 кг CaO/100 кг смеси концентратов. Составы шихты для обоих вариантов представлены в табл. 3. Согласно расчетам, при низком расходе углерода (4 кг/100 кг смеси) сплав состоит в основном из железа с примесью хрома (0,6 %) и углерода (0,5 %) (табл. 4). При 1500 °С доля NbC в сплаве составляет сотые доли процента. Титан (IV) содержится в шлаке в основном в виде $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$ (до 45 %), TiO_2 (до 22 %) и CaTiSiO_5 (10 %), а также солей магнезии MgTiO_3 , MgTi_2O_5 в количестве 1,0 – 1,5 %. Остальной титан представлен субоксидами: 2 % Ti_2O_3 , 4 % Ti_3O_5 и 0,5 % TiO . Его общее содержание в шлаке в пересчете на TiO_2 равно 59,2 %. Ниобий из ниобатов железа и кальция с повышением температуры тоже переходит в низшие оксиды – NbO_2 и NbO . Церий из диоксида CeO_2 частично восстанавливается до алюмината $\text{Ce}^{3+}\text{AlO}_3$, полностью оставаясь в шлаке.

При расходах углерода выше стехиометрически необходимого для полного восстановления железа (6 кг С) в сплаве содержится 3 % Nb в виде карбида и 2,0 % Cr, извлечение которых в железный продукт близко к 100 % (табл. 4). Полностью переходит в сплав и тантал, аналогично ниобию в виде карбида (0,06 % TaC). Восстановление титана до карбида начинается с 1000 °С, достигая максимума при 1500 – 1600 °С, что составляет 0,7 % Ti. При более высоких расходах углерода его концентрация возрастает до 4,4 %, опережая ниобий. По содержанию углерода железный продукт относится к чугунам (4,3 % С). С увеличением расхода углерода до 6 кг существенных изменений качественного состава шлака не происходит. Количественно с повышением температуры резко сокращается доля субоксидов NbO и NbO_2 , составляющих при 1500 °С менее 0,01 и 0,02 % соответственно, а содержание низших оксидов титана возрастает до 10 %. Церий постоянен как в формах нахождения в шлаке, так и по их соотношению. Следует отметить, что при выбранном составе смеси с ПК/ИК, равном 1, концентрация церия в шлаке (0,4 % CeO_2) в сравнении с его содержанием в ПК (0,6 % CeO_2) будет ниже в 1,5 раза. Другие компоненты сырья (Al, Mg, Si) из нерудных минералов находятся в шлаке в виде простых или сложных (двойных, тройных) оксидов, но содержание их невелико и ограничивается единичными процентами. Как показали расчеты, введенного количества флюса (по 10 кг CaO) недостаточно для получения шлаков с заданной основностью: при расходах 4 и 6 кг отношение CaO/SiO_2 составило 3,4 и 2,7 соответственно. Таким образом, в первом случае в шихту следует добавлять не 10, а 15 кг CaO, во втором – 20 кг CaO. Если недостаток кальция компенсировать увеличением доли ПК в смеси, то в образующемся титановом шлаке

должно повысится содержание редких и редкоземельных металлов.

Выводы

Преимущество совместной переработки ильменитового и перовскитового сырья пирометаллургическим способом заключается в возможности в рамках одной технологической схемы получать богатые титановые шлаки и селективно концентрировать редкие металлы в металлической фазе, отделяя их от титана, и редкоземельные металлы в шлаке. Кроме того, нет необходимости обогащать до концентрата перовскит-титаномagnetитовую руду, удаляя из нее железосодержащие минералы и кальцит.

Согласно полученным термодинамическим моделям, процесс совместного восстановления ильменитового и перовскитового концентратов протекает с образованием железного сплава и высокотитанистого шлака (более 70 % TiO_2), состав продуктов плавки зависит от температуры и расхода углерода. При температуре 1500 °С и расходах восстановителя ниже стехиометрически необходимого для извлечения ниобия в сплав, железный продукт соответствует низко- или среднеуглеродистой стали (не более 0,55 % С), с полным переходом ниобия в металлическую фазу в виде карбида образуется чугун.

При низких значениях соотношения ПК/ИК < 0,5 можно ожидать образование высокотитанистых шлаков с содержанием TiO_2 более 80 %. Однако концентрация извлекаемого в сплав ниобия будет низкой, а концентрация в шлаке РЗЭ сократится в несколько раз по сравнению с исходной в руде. Восстановлением смеси концентрата с соотношением ПК/ИК, равным 1, при температуре 1500 °С и расходе восстановителя 6 кг на 100 кг смеси можно полностью перевести ниобий в сплав, содержащий до 3,0 % Nb, получив богатый по титану шлак (62 – 74 % TiO_2). Концентрация церия, как и других РЗЭ, снизится в этом случае не более, чем в 1,5 раза.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. Быховский Л.З., Тигунов Л.П. Титановое сырье России. *Российский химический журнал*. 2010;54(2):73–86.
Bykhovskii L.Z., Tigunov L.P. Titanium raw materials of Russia. *Rossiiskii khimicheskii zhurnal*. 2010;54(2):73–86. (In Russ.).
2. Николаев А.И., Герасимова Л.Г., Петров В.Б., Майоров В.Г. Перовскитовый концентрат – перспективное нетрадиционное сырье для производства титановой и редкометалльной продукции. *Комплексное использование минерального сырья (КИМС)*. 2015;(2(293)):26–34.
Nikolaev A.I., Gerasimova L.G., Petrov V.B., Mayorov V.G. Perovskite concentrate - as a source for titanium and rare-metal products. *Kompleksnoe ispol'zovanie mineral'nogo syr'ya (KIMS)*. 2015;(2(293)):26–34. (In Russ.).

3. Красоткин И.С., Войтеховский Ю.Л., Лесков А.Л. Африканда: начало истории. В сб.: *Труды VIII Всероссийской Ферсмановской научной сессии, (18–19 апреля 2011 г.)*. 2011:23–30.
4. Соколов С.В., Нечелюстов Г.Н., Быстров И.Г. Щелочной магматизм земли и связанные с ним месторождения стратегических металлов. Школа «Щелочной магматизм Земли». В сб.: *Труды XXXIII Международной конференции Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской Академии Наук*. 2016:116–118.
Sokolov S.V., Nechelyustov G.N., Bystrov I.G. Alkaline magmatism of the Earth and related deposits of strategic metals. School “Alkaline magmatism of the Earth”. In: *Proceedings of the XXXIII Int. Conf. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of the Russian Academy of Sciences*. 2016:116–118. (In Russ.).
5. Герасимова Л.Г., Артеменков А.Г., Николаев А.И., Щукина Е.С. Титано-редкометалльные концентраты из сырья Кольского региона и возможность их совместной переработки с получением дефицитной продукции. *Арктика: экология и экономика*. 2024;14(2):217–225.
<https://doi.org/10.25283/2223-4594-2024-2-217-225>
Gerasimova L.G., Artemenkov A.G., Nikolaev A.I., Shchukina E.S. Titanium-rare metal concentrates from raw materials of the Kola region and the possibility of their joint processing to obtain scarce products. *Arctic: Ecology and Economics*. 2024;14(2):217–225. (In Russ.).
<https://doi.org/10.25283/2223-4594-2024-2-217-225>
6. Резниченко В.А., Устинов В.С., Карязин И.А., Петрунько А.Н. Электрометаллургия и химия титана. Москва: Наука; 1982:276.
7. Ma N., Warner N.A. Smelting reduction of ilmenite by carbon in molten pig iron. *Canadian Metallurgical Quarterly*. 1999;38(3):165–173.
8. Smirnov K.I., Gamov P.A. Pyro-metallurgical processing of ilmenite concentrate with production of iron and titanium oxides. *Solid State Phenomena*. 2021;316:385–389.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/ssp.316.385>
9. Гудим Ю.А., Мейржан А., Рошин В.Е. Возможности пирометаллургического обогащения ильменитовых концентратов. *Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Metallurgy*. 2016;16(1):23–32. <http://dx.doi.org/10.14529/met160103>
Gudim Yu.A., Meirzhan A., Roshchin V.E. Possibilities of pyrometallurgical enrichment of ilmenite concentrates. *Bulletin of the South Ural State University. Series: Metallurgy*. 2016;16(1):23–32. (In Russ.).
<http://dx.doi.org/10.14529/met160103>
10. Мотов Д.Л. Технологическое решение проблемы перовскита. В сб.: *Труды VII Всероссийской Ферсмановской научной сессии, (2–5 мая 2010 г.)*. 2010:187–192.
11. Горощенко Я.Г., Мотов Д.Л., Белокосков В.И. и др. К вопросу и выборе схемы технологического процесса для получения титановых пигментов из перовскитового концентрата с попутным извлечением редких металлов. *Сборник трудов по химической технологии минерального сырья Кольского полуострова*. Ленинград: Издательство АН СССР; 1959;1:148–221.
12. Киселев Ю.Г., Щукина Е.С. Растворимость гидратного продукта, полученного при азотнокислотной обработке перовскита, в серной кислоте. *Вестник Кольского научного центра РАН*. 2017;(2):81–86.
Kiselev Yu.G., Shchukina E.S. The solubility of the hydrated product obtained by perovskite nitric acid treatment in sulfuric acid. *Bulletin of the Kola Science Center of the Russian Academy of Sciences*. 2017;(2):81–86. (In Russ.).
13. Gerasimova L.G., Maslova M.V., Shchukina E.S. Preparation of titanium dioxide for heat-resistant sealants. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. 2011;45(4):511–516. <https://doi.org/10.1134/S0040579513050035>
14. Герасимова Л.Г., Мельник Н.А., Николаев А.И., Петров В.Б., Щукина Е.С., Быченя Ю.Г. Солянокислотная технология перовскитового концентрата и ее радиационная оценка. *Экология промышленного производства*. 2015;89:54–58.
Gerasimova L.G., Mel'nik N.A., Nikolaev A.I., Petrov V.B., Shchukina E.S., Bychenya Yu.G. Hydrochloric acid technology of perovskite concentrate and its radiation assessment. *Ekologiya promyshlennogo proizvodstva*. 2015;89:54–58. (In Russ.).
15. Rezan S.A., Zhang G., Ostrovski O. Carbothermal reduction and nitridation of ilmenite concentrate. *ISIJ International*. 2012;52(3):363–368.
16. Xiao J., Jiang B., Huang K., Jiao S., Zhu H-m. Selective reduction of TiO_2-SiO_2 in the carbothermal reduction of titanium raw materials for preparation of titanium oxycarbide. In: *The Minerals, Metals & Materials Society: 7th Int. Symp. on High-Temperature Metallurgical Processing*. 2016:419–425. https://doi.org/10.1007/978-3-319-48093-0_52
17. Будин О.Н., Кропачев А.Н., Агафонов Д.Г., Черепов В.В. Изучение карботермического способа вскрытия титанового сырья на примере искусственно синтезированного перовскита. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2018;(5):23–30.
<https://doi.org/10.17073/0021-3438-2018-5-23-30>
Budin O.N., Kropachev A.N., Agafonov D.G., Cherepov V.V. Study into carbothermic method of titanium raw material decomposition in case of artificially synthesized perovskite. *Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy*. 2018;(5):23–30. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2018-5-23-30>
18. Васютинский Н.А. Титановые шлаки. Москва: Металлургия; 1972:208.
19. Асанов А.В., Аношкин И.В., Мальков А.В., Сенин А.В., Рошин А.В. Влияние химического состава и температуры на вязкость высокотитанистых шлаков. *Вестник ЮУрГУ*. 2008;(9):7–9.
Asanov A.V., Anoshkin I.V., Mal'kov A.V., Senin A.V., Roshchin A.V. Influence of chemical composition and temperature on the viscosity of high-titanium slags. *Bulletin of SUSU*. 2008;(9):7–9. (In Russ.).
20. Jing J., Guo Y., Wang S., Chen F., Yang L., Yang J., Xu F., Yu L. Melting properties and phase composition transformation of Ti-bearing electric furnace slags in $CaO-SiO_2-MgO-Al_2O_3-50\%TiO_2$. *Metals and Materials International*. 2024;30:2045–2056.
<https://doi.org/10.1007/s12540-024-01630-y>
21. Yan Z.-m., Lv X.-w., Li Z.-s. Physicochemical properties and structure of titania-containing metallurgical slags: A review. *Journal of Iron and Steel Research International*.

2022;29:187–206.

<https://doi.org/10.1007/s42243-021-00678-z>

22. Daněk V., Nerád I. Phase diagram and structure of melts of the system $\text{CaO-TiO}_2\text{-SiO}_2$. *Chemical Papers*. 2002; 56(4):241–246.
23. Roine A. HSC Chemistry. Version 6.12 for Windows, Outotec Research Oy. Pori, Finland; 1974–2007.
24. Сафонов А.В., Якушевич Н.Ф., Лебошкин В.Н., Шадрин В.Н., Гордин С.О. Углетермическое восстановление

ильменитовых концентратов в твердой фазе. *Известия вузов. Черная металлургия*. 2004;47(2):19–22.

Safonov A.V., Yakushevich N.F., Leboshkin V.N., Shadrin V.N., Gordin S.O. Carbothermic reduction of ilmenite concentrates in the solid phase. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2004;47(2):19–22. (In Russ.).

25. Леонтьев Л.И., Ватолин Н.А., Шаврин С.В., Шумаков Н.С. Пирометаллургическая переработка комплексных руд. Москва: Металлургия; 1997:432.

Сведения об авторах

Information about the Authors

Сергей Николаевич Агафонов, к.т.н., старший научный сотрудник лаборатории редких тугоплавких металлов, Институт металлургии имени академика Н.А. Ватолина Уральского отделения РАН

ORCID: 0000-0001-6731-3595

E-mail: agafonovs@ya.ru

Людмила Юрьевна Удоева, к.т.н., ведущий научный сотрудник лаборатории редких тугоплавких металлов, Институт металлургии имени академика Н.А. Ватолина Уральского отделения РАН

ORCID: 0000-0002-8699-6587

E-mail: lyuud@yandex.ru

Александр Семенович Вусихис, к.т.н., старший научный сотрудник лаборатории пирометаллургии цветных металлов, Институт металлургии имени академика Н.А. Ватолина Уральского отделения РАН

ORCID: 0000-0002-6395-0834

E-mail: vas58@mail.ru

Леопольд Игоревич Леонтьев, академик, советник, Президиум РАН; д.т.н., профессор, Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»; главный научный сотрудник, Институт металлургии имени академика Н.А. Ватолина Уральского отделения РАН

ORCID: 0000-0002-4343-914X

E-mail: leo@presidium.ras.ru

Sergei N. Agafonov, Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher of the Laboratory of Rare Refractory Metals, Vatin Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences

ORCID: 0000-0001-6731-3595

E-mail: agafonovs@ya.ru

Lyudmila Yu. Udоеva, Cand. Sci. (Eng.), Leading Researcher of the Laboratory of Rare Refractory Metals, Vatin Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences

ORCID: 0000-0002-8699-6587

E-mail: lyuud@yandex.ru

Aleksandr S. Vusikhis, Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher of the Laboratory of Pyrometallurgy of Non-Ferrous Metals, Vatin Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences

ORCID: 0000-0002-6395-0834

E-mail: vas58@mail.ru

Leopol'd I. Leont'ev, Academician, Adviser, Presidium of the Russian Academy of Sciences; Dr. Sci. (Eng.), Prof., National University of Science and Technology "MISIS"; Chief Researcher, Vatin Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences

ORCID: 0000-0002-4343-914X

E-mail: leo@presidium.ras.ru

Вклад авторов

Contribution of the Authors

С. Н. Агафонов – проведение расчетов, проведение экспериментов.

Л. Ю. Удоева – постановка задачи исследования, проведение расчетов, подготовка текста, формирование выводов.

А. С. Вусихис – постановка задачи исследования, проведение расчетов, подготовка текста, формирование выводов.

Л. И. Леонтьев – научное руководство, анализ результатов исследований, редактирование статьи.

S. N. Agafonov – calculations, conducting experiments.

L. Yu. Udоеva – setting the research task, calculations, writing the text, drawing conclusions.

A. S. Vusikhis – setting the research task, calculations, writing the text, drawing conclusions.

L. I. Leont'ev – scientific guidance, analysis of research results, editing the text.

Поступила в редакцию 08.07.2025

После доработки 10.07.2025

Принята к публикации 28.08.2025

Received 08.07.2025

Revised 10.07.2025

Accepted 28.08.2025