

## ИЗУЧЕНИЕ КАРБОТЕРМИЧЕСКОГО СПОСОБА ВСКРЫТИЯ ТИТАНОВОГО СЫРЬЯ НА ПРИМЕРЕ ИСКУССТВЕННО СИНТЕЗИРОВАННОГО ПЕРОВСКИТА

© 2018 г. О.Н. Будин, А.Н. Кропачев, Д.Г. Агафонов, В.В. Черепов

Национальный исследовательский технологический университет (НИТУ) «МИСиС», г. Москва

*Статья поступила в редакцию 15.09.17 г., доработана 30.11.17 г., подписана в печать 05.12.17 г.*

Указаны преимущества карботермического способа вскрытия перовскитового концентрата в сравнении с гидрометаллургическими методами. Отмечены работы, в которых использовался карботермический способ. Даны сведения о существующих способах переработки перовскита, которые не нашли применения в промышленности. Приведены результаты исследования вскрытия титанового сырья на примере искусственно синтезированного перовскита  $\text{CaO-TiO}_2$ . Синтез искусственного перовскита проводили в муфельной печи, при этом смесь оксидов ( $\text{CaO}$  – 41,2 мас.% и  $\text{TiO}_2$  – 58,8 мас.%) предварительно перемешивали в течение 15 мин, затем брикетировали в таблетки с использованием стальной пресс-формы диаметром 15 мм на гидравлическом прессе с усилием 147 МПа. Температура синтеза  $\text{CaTiO}_3$  составляла 1300 °С при времени выдержки 4 ч. Проведены опыты с различным избытком углерода (20 и 30 мас.% от стехиометрически необходимого для восстановления компонентов перовскита). Карботермический процесс вскрытия искусственного перовскита (таблетки массой 4 г) осуществлялся в вакуумной печи с графитовым нагревателем в две стадии: при температуре 1500 °С, времени выдержки 1 ч и остаточном давлении 10,1 кПа в атмосфере аргона на первой стадии и  $t = 1750$  °С,  $\tau = 1$  ч, остаточном давлении в камере 1,3 Па – на второй. Продукты реакций изучали рентгенофазовым анализом на дифрактометре «D8 Advance Bruker AXS». Результаты опытов показали практическую возможность извлечения титана и кальция из перовскита карботермическим способом.

**Ключевые слова:** перовскит, карбид кальция, карбид титана, карботермическое восстановление, углерод, диссоциация.

**Будин О.Н.** – аспирант кафедры цветных металлов и золота (ЦМЗ) НИТУ «МИСиС» (119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). E-mail: o.n.budin@gmail.com.

**Кропачев А.Н.** – канд. техн. наук, доцент кафедры ЦМЗ, НИТУ «МИСиС». E-mail: kan@misys.ru.

**Агафонов Д.Г.** – магистрант кафедры ЦМЗ, НИТУ «МИСиС». E-mail: agafonov-1802@mail.ru.

**Черепов В.В.** – аспирант кафедры ЦМЗ, НИТУ «МИСиС». E-mail: tcherepovv@gmail.com.

**Для цитирования:** Будин О.Н., Кропачев А.Н., Агафонов Д.Г., Черепов В.В. Изучение карботермического способа вскрытия титанового сырья на примере искусственно синтезированного перовскита // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2018. No. 5. С. 23–30. DOI: dx.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

The article states the advantages of carbothermic perovskite concentrate decomposition in comparison with hydrometallurgical methods. The papers using the carbothermic method are noted. The paper provides information on existing perovskite processing methods that found no industrial application. The results obtained when studying titanium raw material decomposition in case of  $\text{CaO-TiO}_2$  artificially synthesized perovskite are given. Artificial perovskite was synthesized in a muffle furnace where a mixture of oxides ( $\text{CaO}$  = 41,2 wt.% and  $\text{TiO}_2$  = 58,8 wt.%) was premixed for 15 minutes and then briquetted into pellets using a 15 mm steel mold on a 147 MPa hydraulic press. The temperature of  $\text{CaTiO}_3$  synthesis was 1300 °С with a holding time of 4 hours. Experiments with a different carbon excess (20 and 30 wt.% of the content stoichiometrically required to recover perovskite components) were carried out. The carbothermic process of artificial perovskite decomposition (4 g pellets) was carried out in a vacuum furnace with a graphite heater in two stages: at 1500 °С, 1 hour holding time and 10,1 kPa residual pressure in an argon atmosphere at the first stage, and at  $t = 1750$  °С,  $\tau = 1$  h, 1,3 Pa residual chamber pressure at the second one. Reaction products were studied by X-ray diffraction analysis on the «D8 Advance Bruker AXS» diffractometer. Experimental results demonstrated the practical possibility of titanium and calcium extraction from perovskite using the carbothermic method.

**Keywords:** perovskite, calcium carbide, titanium carbide, carbothermic reduction, carbon, dissociation.

**Budin O.N.** — postgraduate student, Department of non-ferrous metals and gold, National University of Science and Technology (NUST) «MISIS» (119049, Russia, Moscow, Leninskii pr., 4). E-mail: o.n.budin@gmail.com.

**Kropachev A.N.** — Cand. Sci. (Tech.), associate prof., Department of non-ferrous metals and gold, NUST «MISIS». E-mail: kan@misis.ru.

**Agafonov D.G.** — student, Department of non-ferrous metals and gold, NUST «MISIS». E-mail: agafonov-1802@mail.ru.

**Cherepov V.V.** — postgraduate student, Department of non-ferrous metals and gold, NUST «MISIS». E-mail: tcherepovv@gmail.com.

**Citation:** Budin O.N., Kropachev A.N., Agafonov D.G., Cherepov V.V. Izuchenie karbotermicheskogo sposoba vskrytiya titanovogo syr'ya na primere iskusstvenno sintetizovannogo perovskita. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2018. No. 5. P. 23–30. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2018-5-23-30.

Россия занимает одно из первых мест в мире по запасам редкометалльно-титанового сырья, однако значительная их часть приходится на труднодоступное сырье (перовскит, лопарит, сфен, титаномагнетит и др.). Особенности последнего являются сложный состав и более низкое содержание ценных компонентов. Ввиду этого требуется разработка технологических решений по комплексному извлечению из него ценных компонентов и получению широкого спектра продукции [1].

В настоящей статье рассмотрены перспективы переработки такого редкометалльно-титанового сырья, как перовскит. Результаты анализа ресурсной базы титановой промышленности, приведенного в работах [1–4], показывают неизбежность освоения месторождений с нетрадиционным сырьем, в том числе находящихся на Кольском полуострове и ранее не использовавшихся. Состав перовскитовых руд Африкандского месторождения следующий [3], %:

|                                      |            |                                      |           |
|--------------------------------------|------------|--------------------------------------|-----------|
| TiO <sub>2</sub> .....               | 50,8—56,8  | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ..... | 0,43—2,00 |
| CaO .....                            | 26,30—38,1 | MgO .....                            | < 0,30    |
| Ln <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ..... | 2,18—10,7  | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ..... | 0,15—1,30 |
| Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ..... | 0,64—2,5   | SiO <sub>2</sub> .....               | 0,12—1,93 |
| Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ..... | 0,64—2,5   | Na <sub>2</sub> O .....              | 0,10—2,35 |
| Th <sub>2</sub> O.....               | 0,07—0,14  |                                      |           |

На сегодняшний день известно множество способов переработки перовскита [5–10], которые, однако, не нашли своего применения в промышленности. Авторами [1, 3, 4] широко описаны достоинства и недостатки существующих методов. Главным принципиальным недостатком большинства технологических схем, особенно в свете современных экологических требований, является большое количество отходов — жидких, твердых и газообразных сбросов, необходимость утилизации

которых обуславливает низкую рентабельность всей технологической цепочки.

Как наиболее перспективный и удовлетворяющий большинству экологических требований по комплексной переработке поликомпонентного титансодержащего сырья следует отметить процесс карботермического вскрытия перовскитового концентрата. Он имеет ряд преимуществ по сравнению с гидрометаллургическими процессами. Карботермический способ комплексной переработки перовскитового концентрата характеризуется пониженным объемом используемых производственных площадей и оборудования на единицу готовой продукции ввиду применения печи и флотационного аппарата вместо большого количества аппаратов для операций растворения, фильтрации, сушки, прокали и др., что также обуславливает более низкие энергетические затраты. Продуктами карботермического процесса являются карбиды и оксиды титана, редкоземельных металлов (РЗМ), тантала, ниобия и др. в смеси с графитом, что служит готовым сырьем для низкотемпературного хлорирования (400 °С). Для отделения графита, как готового ценного продукта, возможно использование флотационного аппарата. В качестве попутно извлекаемого продукта выступает металлический кальций, конденсируемый на охлаждаемой поверхности печи. К преимуществам также можно отнести отсутствие больших объемов жидких отходов, в том числе радиоактивных, требующих особого внимания к их захоронению. Однако в карботермическом способе не снимается вопрос радиоактивности. В процессе последующего низкотемпературного хлорирования торий будет концентрироваться в плаве РЗМ, который, в свою очередь, будет иметь во много раз меньший объем, чем исходный концентрат. Тем самым потребуются более низкое количество реагентов для обработки плава.

Карботермия является широко распространенным способом в металлургии. Так, в работе [11] приведены результаты исследования карботермического восстановления ильменитового концентрата и синтетического рутила. Авторы [12] изучали получение оксикарида титана из синтетического титанового шлака и различных титановых сырьевых материалов. Также карботермический способ нашел применение в производстве различных металлов и исследованиях, направленных на переработку вторичного и низкосортного сырья [13–21].

Для изучения карботермического вскрытия перовскитового концентрата был синтезирован имитационный перовскит. Процесс синтеза перовскита можно представить реакцией



На рис. 1 приведена диаграмма состояния системы  $\text{CaO} - \text{TiO}_2$  [22], из которой видно, что в этой системе возможно образование трех титанатов кальция. Подбор количественного соотношения оксидов кальция и титана по диаграмме состояния и тщательное их перемешивание позволяют получить титанат кальция необходимого состава.

Смесь оксидов ( $\text{CaO}$  — 41,2 мас.% и  $\text{TiO}_2$  — 58,8 мас.%) перемешивали в течение 15 мин в «пьяной бочке» до достижения гомогенного состояния. Затем полученную шихту брикетировали в таблетки ( $d = 2$  см,  $h = 0,5$  см) при помощи гидравлического пресса с усилием 147 МПа. Таблетки загружали в печь на молибденовую подложку. Процесс спекания проводили в муфельной печи при темпе-

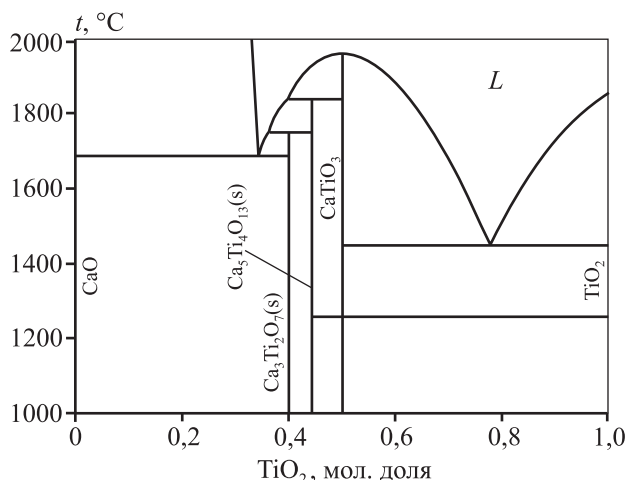


Рис. 1. Фазовая диаграмма состояния системы  $\text{CaO} - \text{TiO}_2$



Рис. 2. Внешний вид искусственного перовскита

ратуре  $1300^\circ\text{C}$  и продолжительности процесса 4 ч. Температурный режим спекания был выбран на основе диаграммы состояния (см. рис. 1).

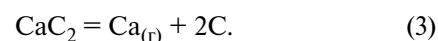
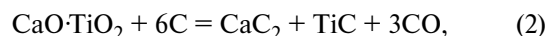
На рис. 2 представлен внешний вид таблетки искусственно синтезированного перовскита после спекания в печи.

Таблетки после спекания имели темно-серый цвет и пористую структуру. Для подтверждения получения искусственного перовскита спек был измельчен и отправлен на рентгенофазовый анализ (РФА).

Проводили РФА с использованием дифрактометра «D8 Advance Bruker AXS» (фирма «Bruker Optik GmbH», Karlsruhe, Германия). Результаты анализа автоматически наносятся на дифрактограмму. Дифрактограмма представляет собой распределение пиков определенной формы и интенсивности в зависимости от энергии характеристического излучения конкретной фазы. При помощи банка данных ICDD на дифрактограмме были идентифицированы пики, соответствующие фазе перовскита  $\text{CaTiO}_3$  (рис. 3), другие возможные образующиеся фазы обнаружены не были.

Результаты РФА подтвердили получение искусственного перовскита — исходного модельного сырья для изучения процесса вскрытия в данной работе.

Согласно данным [23], процесс карботермического вскрытия перовскита проходит в 2 этапа в одном аппарате и может быть описан следующими реакциями:



На первом этапе происходит образование карбида кальция и карбида (оксикарида) титана

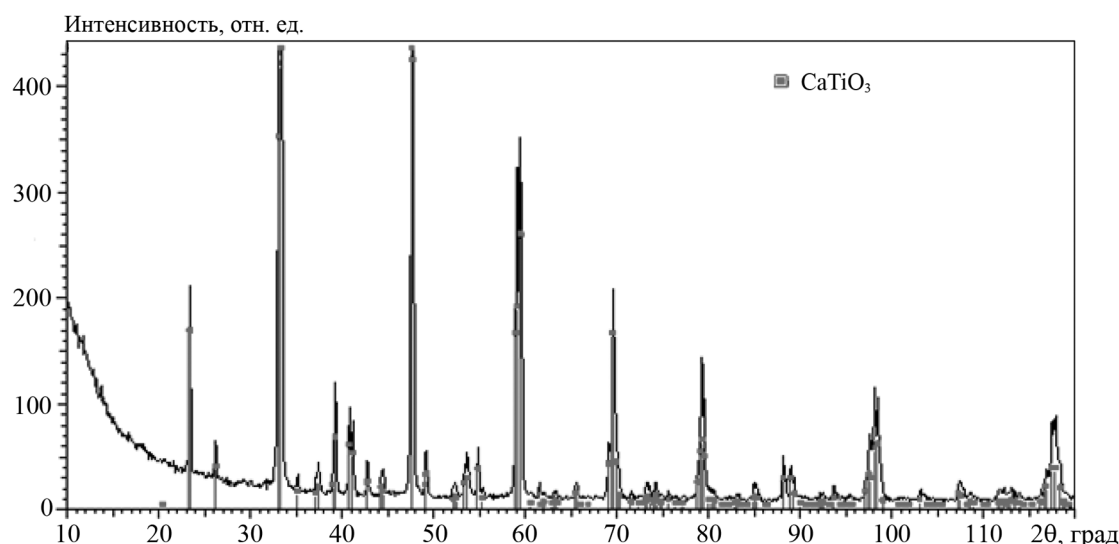


Рис. 3. Дифрактограмма спека

различного состава, на втором — диссоциация полученного карбида кальция с последующими отгонкой и конденсацией паров кальция и получением графита.

Процесс карботермического вскрытия искусственного перовскита проводили в вакуумной печи сопротивления ВД-16-22 фирмы «ВакЭТО» (г. Москва) (рис. 4), технические характеристики которой приведены ниже:

Максимальная температура в печи, °С.....2200

Остаточное давление при откачке, Па:

диффузионным насосом ..... $9 \cdot 10^{-3}$

форвакуумным насосом.....0,1

мембранным насосом .....  $10^4$

Остаточное давление при работе в атмосфере инертного газа (избыточное), не более, Па .....  $0,6 \cdot 10^6$

Максимальная загрузка шихты, кг..... 40

Размер рабочего пространства, мм:

ширина..... 200

длина..... 400

высота..... 200

Высокотемпературная установка состоит из следующих 4 блоков: вакуумная печь; вакуумная система; шкаф электроавтоматики; трансформатор. В качестве нагревательного элемента используется блок из углерод-углеродного композиционного материала. Установка позволяет улавливать пары кальция на водоохлаждаемом конденсаторе.

Опыты карботермического вскрытия осуществляли при различном количестве углерода для

реакции (2), а именно при избытке 20 мас.% для образца 1 и 30 мас.% для образца 2. С учетом результатов термодинамических расчетов [23], первую стадию процесса проводили при температуре 1500 °С в защитной атмосфере аргона при давлении 10,1 кПа. Длительность нагрева до рабочей температуры составляла 1,5 ч, а выдержка — 1 ч. Масса таблетки, поступающей на карботермическое восстановление, равная 4 г, была обусловлена небольшим объемом имеющегося графитового тигля. Согласно данным [24], диссоциация карбида кальция, описываемая уравнением (3), проходит при температуре 1750 °С и разрежении в камере печи 1 Па.

Условия проведения второй стадии были следующие: температура процесса — 1750 °С; разрежение в камере — 1,3 Па; продолжительность процесса — 1 ч.

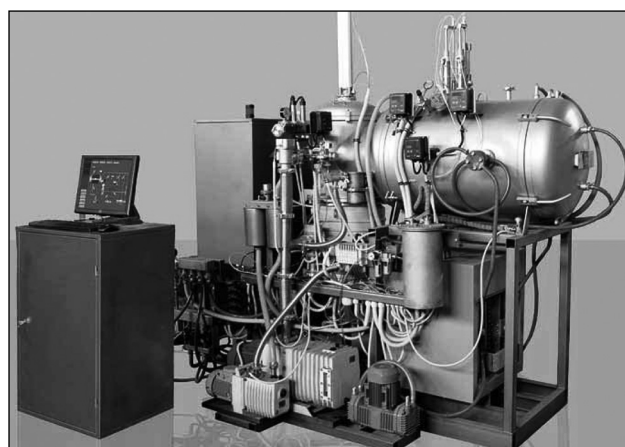


Рис. 4. Вакуумная печь сопротивления ВД-16-22

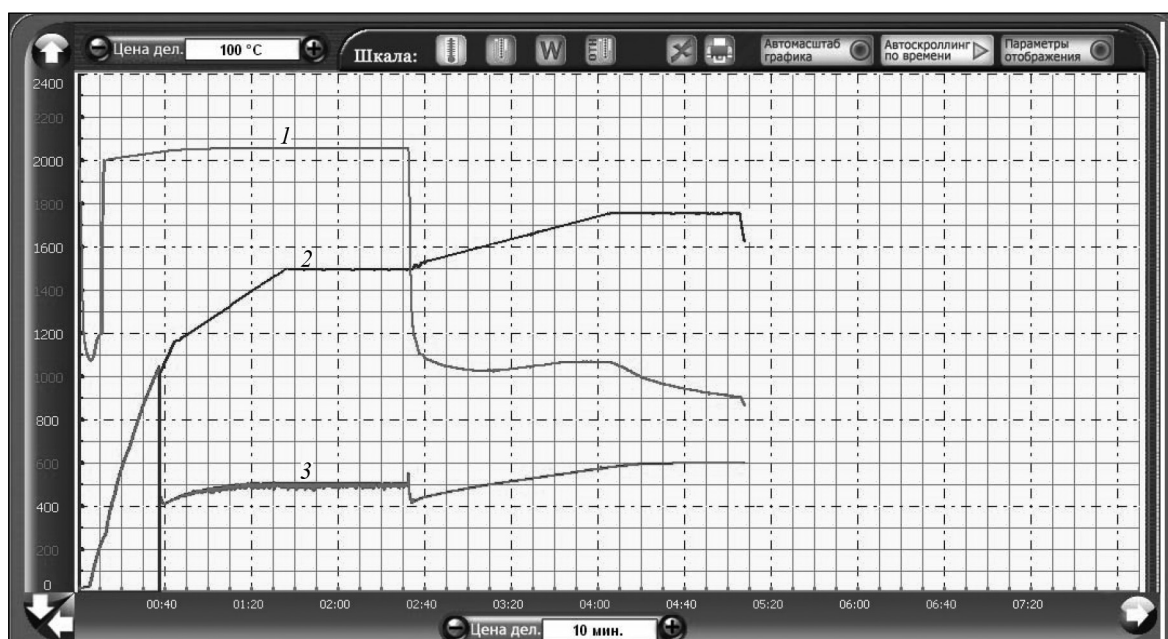


Рис. 5. Графики нагрева образцов

## Фазовые составы образцов 1 и 2

| Фаза            | Формула          | Содержание, мас. % |           |
|-----------------|------------------|--------------------|-----------|
|                 |                  | Образец 1          | Образец 2 |
| Титанат кальция | $\text{CaTiO}_3$ | 2,3                | 2,6       |
| Карбид титана   | $\text{TiC}$     | 95,3               | 94,5      |
| Графит          | $\text{C}$       | 1,2                | 2,2       |
| Известь         | $\text{CaO}$     | 0,6                | 0,1       |
| Анатаз          | $\text{TiO}_2$   | 0,7                | 0,7       |

На рис. 5 представлены графики двухстадийного нагрева образцов, где верхняя линия 1 показывает остаточное давление в камере, остальные — изменение температуры (средняя линия 2 — измерение термометром, нижняя 3 — термопарой).

Полученные образцы после выгрузки из печи измельчали и отправляли на рентгенофазовый анализ, результаты которого сведены в таблицу.

Результаты РФА показали, что с увеличением содержания избыточного восстановителя возрастает извлечение кальция в конденсированную фазу — это видно по меньшему количеству  $\text{CaO}$  в продуктах процесса карботермического вскрытия. При этом повышенное содержание избыточного восстановителя сопровождается меньшим выходом карбида титана.

## Заключение

Результаты проведенных исследований вскрытия искусственного перовскита показали практическую возможность применения двухстадийного способа извлечения титана и кальция на современном вакуумном оборудовании. Дальнейшие исследования будут направлены на изучение комплексной переработки перовскита Африкандского месторождения с использованием карботермического вскрытия. Данный способ в наибольшей степени удовлетворяет экологическим требованиям и отличается простотой аппаратного оформления по сравнению с гидрометаллургическими схемами переработки перовскита.

## Литература

1. Калинин В.Т., Николаев А.И. Создание базового пакета технологий для формирования национального резерва стратегических материалов на основе рудно-сырьевого потенциала Кольского полуострова // Химико-металлургический комплекс и наукоемкие производства: Сб. ст. Апатиты: Кольский научный центр РАН, 2005. С. 191—206.
2. Калинин В.Т., Николаев А.И., Герасимова Л.Г. Кольский химико-технологический кластер для решения проблем экономики и экологии российской Арктики // Север и рынок: Форми-

- рование экономического порядка. 2014. No. 3. С. 21—24.
3. Кулифеев В.К., Кропачев А.Н., Бидыло А.П. Проблема перовскита — комплексное использование сырья (ч. 1) // Технол. металлов. 2013. No. 3. С. 3—9.
  4. Николаева О.А. Перспективы развития производств по титановому сырью месторождений Кольского полуострова // Национальные интересы: Приоритеты и безопасность. 2012. No. 47. С. 31—36.
  5. Копкова Е.К., Громов П.Б., Щелокова Е.А., Муждабаева М.А., Кадырова Г.И. Сольвометаллургия в переработке нетрадиционного титаноредкометаллического сырья и техногенных продуктов // Синтез знаний в естественных науках. Рудник будущего: Проекты, технологии, оборудование: Матер. Междунар. науч. конф. в 2 т. (Пермь, 21—25 нояб. 2011 г.). Пермь: Изд-во Перм. гос. нац. исслед. ун-та, 2011. С. 438—443.
  6. Мотов Д.Л. Технологическое решение проблемы перовскита // Тр. Ферсмановской научной сессии ГИ КНЦ РАН. 2010. No. 7. С. 187—192.
  7. Герасимова Л.Г., Николаев А.И., Петров В.Б., Калинин В.Т., Склокин Л.И., Майоров В.Г. Способ переработки перовскитового концентрата: Пат. 2244726 (РФ). 2005.
  8. Калинин В.Т., Николаев А.И., Коцарь М.Л. Нетрадиционное редкометаллическое сырье Кольского полуострова: Обоснование и перспективы его использования в технологии // Горн. инф.-анал. бюл. (науч.-техн. журн.). 2007. No. 12. С. 13—23.
  9. Герасимова Л.Г., Мельник Н.Т., Николаев А.И., Петров В.Б., Щукина Е.С., Бычяня Ю.Г. Солянокислотная технология перовскитового концентрата и ее радиационная оценка // Экология пром. пр-ва. 2015. No. 1(89). С. 54—58.
  10. Крысенко Г.Ф., Эпов Д.Г., Медков М.А. Комплексная переработка перовскитового концентрата по фторидной технологии // Вестн. Дальневост. отд-ния Российской академии наук. 2015. No. 4 (182). С. 113—117.
  11. Sheikh Abdul Rezan, Guangqing Zhang, Oleg Ostrovski. Carbothermal reduction and nitridation of ilmenite concentrates // ISIJ Int. 2012. No. 3. P. 363—368.
  12. Jiusan Xiao, Bo Jiang, Kai Huang, Shuqiang Jiao, Hongmin Zhu. Selective reduction of  $TiO_2-SiO_2$  in the carbothermal reduction of titanium raw materials for preparation of titanium oxycarbide // The Minerals, Metals & Materials Society: 7th Intern. Symp. on high-temperature metallurgical processing. 2016. P. 419—425. DOI: 10.1002/9781119274643.ch52.
  13. Божко Г.Г., Кулифеев В.К., Елсукова М.А., Кропачев А.Н. Совмещенный карботермический способ получения кальция из карбоната: Пат. 2501871 (РФ). 2013.
  14. Черняховский Л.В., Тиунов Ю.А., Янчевский И.В., Тороев А.А. Способ карботермического восстановления кремния: Пат. 2383493 (РФ). 2010.
  15. Фруэхан Ричард Дж. (US). Способ получения низкоуглеродистого алюминия с использованием карботермического восстановления в одной печи с обработкой и рециклированием отходящих газов: Пат. 2407816 (РФ). 2010.
  16. Pickles C.A. Thermodynamic analysis of the selective carbothermic reduction of electric arc furnace dust // J. Hazard. Mater. 2008. Vol. 150. No. 2. P. 265—278. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.04.097.
  17. Qianxu Ye, Hongbo Zhu, Libo Zhang, Peng Liu, Guo Chen, Jinhui Peng. Carbothermal reduction of low-grade pyrolusite by microwave heating // RSC Adv. 2014. Iss. 102. P. 58164—58170. DOI: 10.1039/C4RA08010F.
  18. Lebukhova N.V., Karpovich N.F. Carbothermic reduction of copper, nickel, and cobalt oxides and molybdates // Inorg. Mater. 2008. Vol. 44. No. 8. P. 889—892.
  19. Mudzanapabwe N.T., Chinyamakobvu O.S., Simbi D.J. In situ carbothermic reduction of a ferro-columbite concentrate in the recovery of Nb and Ta as metal matrix composite from tin smelting slag waste dump // Mater. Design. 2004. Vol. 25. Iss. 4. P. 297—302. DOI: 10.1016/j.matdes.2003.10.015.
  20. Ono K., Moriyama J. Carbothermic reduction and electron beam melting of vanadium // J. Less Common Met. 1981. Vol. 81. Iss. 1. P. 79—89. DOI: 10.1016/0022-5088(81)90271-X.
  21. Welham N.J. A parametric study of the mechanically activated carbothermic reduction of ilmenite // Miner. Eng. 1996. Vol. 9. Iss. 12. P. 1189—1200.
  22. Database Documentation. URL: <http://www.crct.polymtl.ca/fact/documentation/> (дата обращения: 15.04.2017).
  23. Кулифеев В.К., Кропачев А.Н., Бидыло А.П. Проблема перовскита — комплексное использование сырья (ч. 3) // Технол. металлов. 2013. No. 5. С. 3—9.
  24. Фалин В.В., Сухарев А.В. Термические методы получения металлического кальция // Технические науки — от теории к практике. No. 9 (22): Сб. ст. по матер. XXVI междунар. науч.-практ. конф. (Новосибирск, 2 окт. 2013). Новосибирск: Изд-во «СибАК», 2013. С. 101—114.

## References

1. Kalinnikov V.T., Nikolaev A.I. Sozdanie bazovogo paketa tekhnologii dlya formirovaniya natsional'nogo

- rezerva strategicheskikh materialov na osnove rudno-syr'evogo potentsiala Kol'skogo poluostrova [Creating a basic package of technologies for the formation of a national reserve of strategic materials based on the ore resource potential of the Kola Peninsula]. In: *Khimiko-metallurgicheskii kompleks i naukoemkie proizvodstva* [Chemical and metallurgical complex and high-tech industries]. Apatity: Kol'skii nauchnyi tsentr RAN, 2005. P. 191—206.
2. Kalinnikov V.T., Nikolaev A.I., Gerasimova L.G. Kol'skii khimiko-tekhnologicheskii klaster dlya resheniya problem ekonomiki i ekologii rossiiskoi Arktiki [Kola chemical-technological cluster for solving the problems of the economy and ecology of the Russian Arctic]. In: *Sever i rynek: Formirovanie ekonomicheskogo poriadka* [North and market: Formation of the economic order]. 2014. No. 3. P. 21—24.
  3. Kulifeyev V.K., Kropachev A.N., Bidylo A.P. Problema perovskita — kompleksnoe ispol'zovanie syr'ya (ch. 1) [The problem of perovskite — complex use of raw materials (part 1)]. *Tekhnologiya metallov*. 2013. No. 3. P. 3—9.
  4. Nikolaeva O.A. Perspektivy razvitiya proizvodstv po titanovomu syr'yu mestorozhdenii Kol'skogo poluostrova [Prospects of development of production facilities for titanium feedstock deposits in the Kola Peninsula]. In: *Natsional'nye interesy: Prioritety i bezopasnost'* [National interests: Priorities and safety]. 2012. No. 47. P. 31—36.
  5. Kopkova E.K., Gromov P.B., Shchelokova E.A., Muzhdabaeva M.A., Kadyrova G.I. Sol'vometallurgiya v pererabotke netraditsionnogo titanoredkometall'nogo syr'ya i tekhnogennykh produktov. In: *Sintez znaniy v estestvennykh naukakh. Rudnik budushchego: Proekty, tekhnologii, oborudovanie: Materialy Mezhdunarodnoi nauchnoi konferentsii* [Solvometallurgy in the processing of non-traditional titanium-rare-metal raw materials and technogenic products. In: *Synthesis of knowledge in natural sciences. Mine of the future: Projects, technologies, equipment: Mater. of the Intern. Sci. Conf.* (Perm, 21—25 Nov. 2011)]. Perm State National Research University, 2011. P. 438—443.
  6. Motov D.L. Tekhnologicheskoe reshenie problemy perovskita [Technological solution of perovskite problem]. *Trudy Fersmanovskoi nauchnoi sessii GI KNTs RAN*. 2010. No. 7. P. 187—192.
  7. Gerasimova L.G., Nikolaev A.I., Petrov V.B., Kalinnikov V.T., Sklokin L.I., Maiorov V.G. Sposob pererabotki perovskitovogo kontsentrata [Method for processing perovskite concentrate]: Pat. 2244726 (RF). 2005.
  8. Kalinnikov V.T., Nikolaev A.I., Kotsar' M.L. Netraditsionnoe redkometall'noe syr'e Kol'skogo poluostrova: Obosnovanie i perspektivy ego ispol'zovaniya v tekhnologii [Unconventional rare-metal raw materials of the Kola Peninsula: The rationale and prospects for its use in technology]. *Gornyi informatsionno-analiticheskii byulleten'*. 2007. No. 12. P. 13—23.
  9. Gerasimova L.G., Mel'nik N.T., Nikolaev A.I., Petrov V.B., Shchukina E.S., Bychenya Yu.G. Solyanokislottaya tekhnologiya perovskitovogo kontsentrata i ego radiatsionnaya otsenka [Hydrochloric acid technology of perovskite concentrate and its radiation evaluation]. *Ekologiya promyshlennogo proizvodstva*. 2015. No. 1(89). P. 54—58.
  10. Krysenko G.F., Epov D.G., Medkov M.A. Kompleksnaya pererabotka perovskitovogo kontsentrata po fluoridnoi tekhnologii [Complex processing of perovskite concentrate by fluoride technology]. *Vestnik Dal'nevostochnogo otdeleniya Rossiiskoi akademii nauk*. 2015. No. 4 (182). P. 113—117.
  11. Sheikh Abdul Rezan, Guangqing Zhang, Oleg Ostrovski. Carbothermal reduction and nitridation of ilmenite concentrates. *ISIJ Int*. 2012. No. 3. P. 363—368.
  12. Jiusan Xiao, Bo Jiang, Kai Huang, Shuqiang Jiao, Hongmin Zhu. Selective reduction of  $\text{TiO}_2$ — $\text{SiO}_2$  in the carbothermal reduction of titanium raw materials for preparation of titanium oxycarbide. In: *The Minerals, Metals & Materials Society: 7th Intern. Symp. on high-temperature metallurgical processing*. 2016. P. 419—425. DOI: 10.1002/9781119274643.ch52.
  13. Bozhko G.G., Kulifeyev V.K., Elsukova M.A., Kropachev A.N. Sovmeshchennyi karbotermicheskii sposob polucheniya kal'tsiya iz karbonata [Combined carbothermic method of obtaining calcium carbonate]: Pat. 2501871 (RF). 2013.
  14. Chernyakhovskii L.V., Tiunov Yu.A., Yanchevskii I.V., Toroev A.A. Sposob karbotermicheskogo vosstanovleniya kremniya [Method carbothermic reduction of silicon]: Pat. 2383493 (RF). 2010.
  15. Fruekhan Richard Dzh. (US). Sposob polucheniya nizkouglerodistogo alyuminiya s ispol'zovaniem karbotermicheskogo vosstanovleniya v odnoi pechi s obrabotkoi i retsiklirovaniem otkhodyashchikh gazov [A method of producing low carbon aluminum using a carbothermic reduction in one furnace with processing and recycling of exhaust gases]: Pat. 2407816 (RF). 2010.
  16. Pickles C.A. Thermodynamic analysis of the selective carbothermic reduction of electric arc furnace dust. *J. Hazard. Mater.* 2008. Vol. 150. No. 2. P. 265—278. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.04.097.
  17. Qianxu Ye, Hongbo Zhu, Libo Zhang, Peng Liu, Guo Chen, Jinhui Peng. Carbothermal reduction of low-grade pyrolusite by microwave heating. *RSC Adv*. 2014. Iss. 102. P. 58164—58170. DOI: 10.1039/C4RA08010F.
  18. Lebukhova N.V., Karpovich N.F. Carbothermic reduction

- of copper, nickel, and cobalt oxides and molybdates. *Inorg. Mater.* 2008. Vol. 44. No. 8. P. 889—892.
19. Mudzanapabwe N.T., Chinyamakobvu O.S., Simbi D.J. In situ carbothermic reduction of a ferro-columbite concentrate in the recovery of Nb and Ta as metal matrix composite from tin smelting slag waste dump. *Mater. Design.* 2004. Vol. 25. Iss. 4. P. 297—302. DOI: 10.1016/j.matdes.2003.10.015.
  20. Ono K., Moriyama J. Carbothermic reduction and electron beam melting of vanadium. *J. Less Common Met.* 1981. Vol. 81. Iss. 1. P. 79—89. DOI: 10.1016/0022-5088(81)90271-X.
  21. Welham N.J. A parametric study of the mechanically activated carbothermic reduction of ilmenite. *Miner. Eng.* 1996. Vol. 9. Iss. 12. P. 1189—1200.
  22. Database Documentation. URL: <http://www.crct.polymtl.ca/fact/documentation/> (accessed: 15.04.2017).
  23. Kulifeev V.K., Kropachev A.N., Bidylo A.P. Problema perovskita — kompleksnoe ispol'zovanie syr'ya (ch. 3) [The problem of perovskite — complex use of raw materials (part 3)]. *Tekhnologiya metallov.* 2013. No. 5. P. 3—9.
  24. Falin V.V., Sukharev A.V. Termicheskie metody polucheniya metallichesкого kal'tsiya. In: *Tekhnicheskie nauki — ot teorii k praktike: Mater. XXVI mezhdunar. nauch.-prakt. konf. [Thermal methods of production of metallic calcium. In: Engineering — from theory to practice: Materials of the XXVI Intern. Sci. and Pract. Conf. (Novosibirsk, 2 Oct. 2013)].* Novosibirsk: SibAK, 2013. P. 101—114.

### Уважаемые коллеги!

Предлагаем вашему вниманию новую книгу

## ФТОРИДНЫЙ ПЕРЕДЕЛ В ТЕХНОЛОГИИ ВОЛЬФРАМА

**Автор:** Ю.М. Королев

М.: Изд-во «Спутник +», 2018. — 152 с. ISBN 978-5-9973-4806-9



В книге описана принципиально новая технология производства беспористых полуфабрикатов и готовых изделий из вольфрама нелимитированных размеров, что расширяет ассортимент и повышает качество выпускаемой продукции. Фторидный передел в технологии вольфрама базируется на получении гексафторида вольфрама и его газофазном восстановлении водородом при полном кругообороте фторсодержащих компонентов и водорода, что обеспечивает экологическую чистоту производства, а также отсутствие расходимых реагентов и складированных отходов. Приведены методики оптимизации процессов и аппаратурно-технологические решения для производства крупногабаритных заготовок для последующей деформации, а также разнообразных изделий из плотного вольфрама, которые затруднительно или невозможно получить традиционными методами. Предлагаемая технология позволяет значительно снизить себестоимость выпускаемой продукции. Приведены физико-механические свойства получаемого вольфрама.

Книга предназначена для научных и инженерно-технических работников, занятых в области разработки, производства и применения изделий из вольфрама, а также для преподавателей, аспирантов и студентов металлургических и металловедческих специальностей.