

УДК 66.099.2:552.52

## ВОССТАНОВЛЕНИЕ ТИТАНОМАГНЕТИТОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ МЕТАНОМ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЖЕЛЕЗНОГО ПОРОШКА И АНАТАЗА

<sup>1</sup>Гасымова А.М., <sup>1</sup>Самедзаде Г.М., <sup>1</sup>Келбалиев Г.И., <sup>1</sup>Мамедов А.Н., <sup>2</sup>Шадлинская Г.Б.

<sup>1</sup>Институт катализа и неорганической химии им. М. Нагиева НАН Азербайджана, Баку;

<sup>2</sup>Азербайджанский государственный педагогический университет, Баку,

e-mail: asif.mammadov.47@mail.ru

Изучены условия восстановления титаномагнетитовых концентратов (основные компоненты до Fe – 54%, TiO<sub>2</sub> – 7%) природным газом для получения железного порошка и анатаза. На основе теории гранулирования в барабанном аппарате получены гранулы с флюсовыми добавками 25% соды с оптимальным диаметром, влажностью, прочностью и пористостью. С использованием термодинамических расчетов определены условия восстановления гранул природным газом со смесью 15% (по объему) водорода и монооксида углерода в фильтрующем слое трубчатой печи при 875–925 °С с получением железного порошка и титановой фракции. Показано, что в этих реакциях СО и Н<sub>2</sub> являются индукторами, а СН<sub>4</sub> – акцептором. Первые две реакции инициируют восстановление магнетита метаном до металла. Фактор индукции  $I = n(\text{CH}_4)/n(\text{H}_2 + \text{CO}) \geq 5$ . Это явление имеет место при высокой скорости проникновения молекул во все слои гранул, обладающих достаточной пористостью и прочностью. Показано, что в оптимальных условиях степень металлизации офлюсованных гранул титаномагнетитового концентрата достигает до 99% порошкообразного железа. Выявлено, что при прокаливании порошка полититановой кислоты xTiO<sub>2</sub>·yH<sub>2</sub>O с добавкой биоактивного вещества хитозана в интервале температур 850–900 °С получается технический диоксид титана в виде смеси 94,5% анатаза и 4,5% рутила.

**Ключевые слова:** титаномагнетит, восстановление, метан, железо, анатаз

## RECOVERY OF TITANOMAGNETITE CONCENTRATES BY METHANE FOR THE PRODUCTION OF IRON POWDER AND ANATAZIS

<sup>1</sup>Gasymova A.M., <sup>1</sup>Samedzade G.M., <sup>1</sup>Kelbaliev G.I., <sup>1</sup>Mamedov A.N., <sup>2</sup>Shadlinskaya G.B.

<sup>1</sup>M.F.Nagiev Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry of ANAS, Baku;

<sup>2</sup>Azerbaijan State Pedagogical University, Baku, e-mail: asif.mammadov.47@mail.ru

Conditions for the recovery of titanomagnetite concentrates (basic components up to Fe – 54%, TiO<sub>2</sub> – 7%) by natural gas for obtaining iron powder and anatase were studied. Based on the theory of granulation in the drum apparatus, granules with flux additives of 25% soda with optimum diameter, moisture, strength and porosity were obtained. Using the thermodynamic calculations, the conditions for the reduction of granules with natural gas with a mixture of 15% (by volume) of hydrogen and carbon monoxide in the filter layer of a tubular furnace at 875–925 °C were determined, with the production of an iron powder and a titanium fraction. It is shown that in these reactions, CO and H<sub>2</sub> are inductors, and CH<sub>4</sub> is an acceptor. The first two reactions initiate the reduction of magnetite by methane to the metal. The induction factor is  $I = n(\text{CH}_4) / n(\text{H}_2 + \text{CO}) \geq 5$ . This phenomenon occurs at a high rate of molecular penetration into all layers of granules that have sufficient porosity and strength. It is shown that, under optimal conditions, the degree of metallization of the fluxed granules of the titanomagnetite concentrate reaches up to 99% of the powdered iron. It has been revealed that when calculating the polytitanic acid xTiO<sub>2</sub>·yH<sub>2</sub>O powder with the addition of the bioactive substance chitosan in the temperature range 850–900 °C, technical titanium dioxide is obtained as a mixture of 94,5% anatase and 4,5% rutile.

**Keywords:** titanomagnetite, reduction, methane, iron, anatase

Титаномагнетиты представляют собой в основном смесь магнетита Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, гематита Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ильменита FeTiO<sub>3</sub>, ульвошпинели Fe<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> (FeO·FeTiO<sub>3</sub>) и других титанатов с примесями ванадия и хрома. Магнетит и ильменит находятся в виде твердых растворов [1]. При этом Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и промежуточная фаза ульвошпинель Fe<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> (FeO·FeTiO<sub>3</sub>) неограниченно растворяются друг в друге. С использованием мокрой магнитной сепарации из титаномагнетитовых песчаников получают титаномагнетитовые концентраты [2, 3]. Исследования по технологии переработки титаномагнетитовых концентратов для выделения железа, титана, хрома, ванадия и др. продуктов проводятся в течение

нескольких десятков лет [4–7]. В последние годы возрос интерес к методам получения титанатов лития и натрия, обладающих функциональными свойствами [8, 9].

В зависимости от соотношения рудных и нерудных минералов, химический состав титаномагнетитовых песчаников различных месторождений изменяется в широких пределах. Так, в составе различных проб Аджинаурских песчаников Азербайджана нами обнаружено [10]: Fe<sub>общ</sub> – в пределах 6–12%, иногда до 22–38,5%; TiO<sub>2</sub> – в пределах 0,7–1,7%, иногда до 3,2–5,9%; Mn – до 0,5–0,7%; V – до 0,3–0,5%; Cr – 0,01–0,1%; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 10–18%; SiO<sub>2</sub> – 23–60%; CaO – 5–10%; MgO – 4–6%; P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – 0,1–0,3%;

SO<sub>3</sub> – 0,07–0,2%; CoO – 0,005–0,01 %. Обогащением Аджинаурских песчаников Азербайджана получают титаномагнетитовые концентраты, в которых общее содержание железа и титана Fe<sub>общ</sub> – 54% и TiO<sub>2</sub> – 7% мас. доли. Титаномагнетитовые концентраты, полученные из различных месторождений, помимо содержания целевых компонентов, существенно отличаются по физико-химическим свойствам и, следовательно, по условиям восстановления гранул. В известных методах [4–7] процесс металлизации продуктов восстановления проводится при высоких температурах (выше 1500 °С) для плавления и коагуляции металлического железа и образования титанованадиевого шлака.

Целью этой работы является определение условий прямого восстановления гранул титаномагнетитового концентрата метаном для получения железного порошка

и анатазной модификации диоксида титана при температурах ниже 1000 °С.

Объектами исследования являются гранулы концентратов титаномагнетитов с флюсовыми добавками 25% мас. доли соды, фазовые составы которых указаны в дифрактограмме, представленной на рис. 1. Гранулы с размером 5–6 мм титаномагнетитовых концентратов получены по методике, описанной в [11].

**Термодинамический анализ восстановительных реакций и получение железного порошка**

Для определения оптимального температурного интервала получения железа рассчитывали температурные зависимости свободной энергии Гиббса реакций восстановления гранул титаномагнетитового концентрата метаном. Использовано уравнение, успешно апробированное в работе [12]:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 - \Delta c_{p,298}^0 T [\ln(T / 298) + (298 / T)] - RT [x \ln(x) + (1 - x) \ln(1 - x)] + RT \ln K_{p,T},$$

где  $\Delta G_T^0$ ,  $\Delta H_{298}^0$  и  $\Delta S_{298}^0$  – стандартные свободные энергии, энтальпии и энтропии для реакций (1–14).  $x$  – мольная доля TiO<sub>2</sub> в твердых растворах (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)<sub>1-x</sub>(TiO<sub>2</sub>)<sub>x</sub>.

Commander Sample ID (Coupled TwoTheta/Theta)

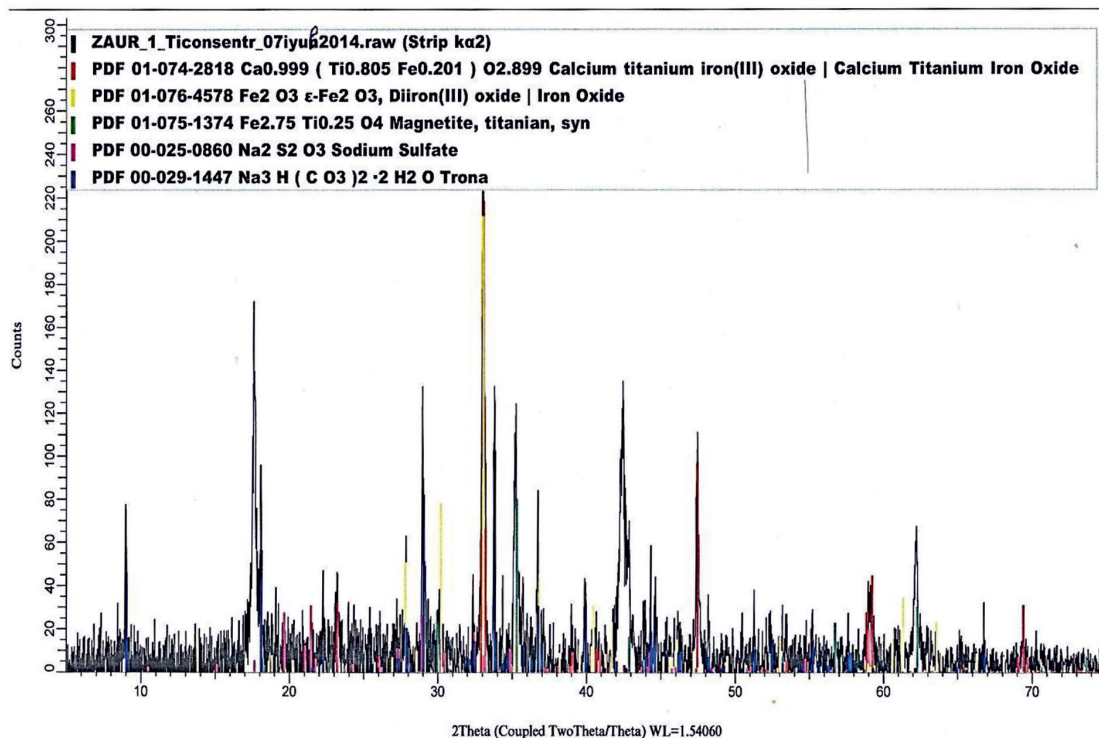
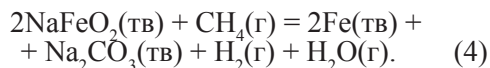
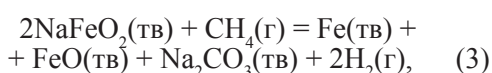
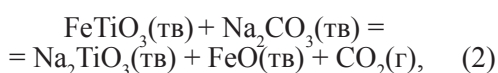


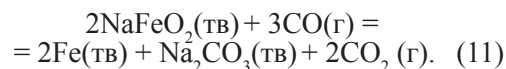
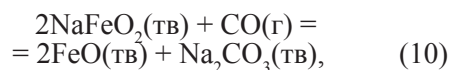
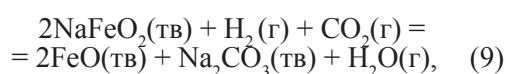
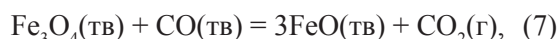
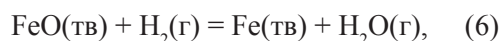
Рис. 1. Дифрактограмма для офлюсованного с содой титаномагнетитового концентрата. Дифрактограмма получена на основе измерений порошкового дифрактометра D2 Phaser (Bruker)

$\Delta c_{p,298}^0$  – изменение молярной изобарной теплоемкости веществ в реакциях,  $K_{p,T}$  – константа равновесия реакции для газообразных веществ. Термодинамические функции образования соединений и простых веществ, участвующих в реакциях, заимствованы из справочника [13]. Результаты термодинамического расчета приведены на рис. 2.

Из рис. 2 следует, что при пониженных температурах восстановление железа природным газом в присутствии соды протекает через феррит натрия и оксид железа (II). При 500–550 °С магнетит (титаномагнетитовый концентрат) начинает взаимодействовать с содой с получением феррита (III) натрия. С повышением температуры до 850–930 °С реакция протекает с большой скоростью, образующийся феррит натрия восстанавливается до металла с регенерацией соды, и, таким образом, ферритообразование вступает как переходный процесс в каталитическом действии соды на металлизацию магнетита:



Титанат натрия, полученный по реакции (2), переходит в немагнитную фазу. Метан частично подвергается термическому распаду, а также конверсии с продуктами восстановления – водяным паром и диоксидом углерода. Образующиеся вторичные восстановители водород и СО также восстанавливают магнетит и промежуточные продукты FeO и NaFeO<sub>2</sub> до металла:



При более высоких оптимальных температурах преимущественно происходит непосредственное восстановление магнетита через вюстит до металла:

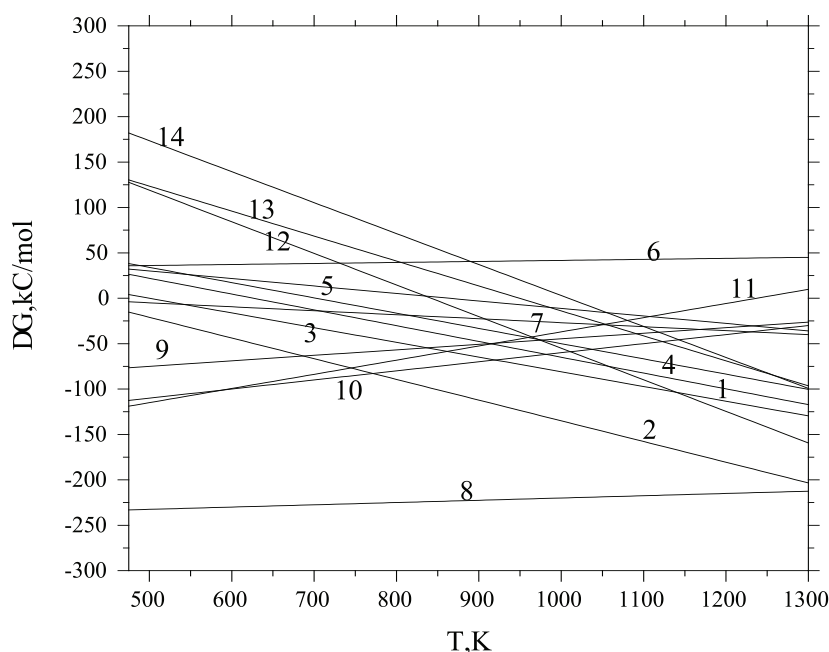
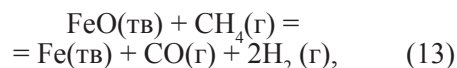
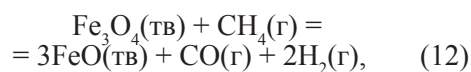


Рис. 2. Зависимости свободной энергии Гиббса реакций (1–14) от температуры

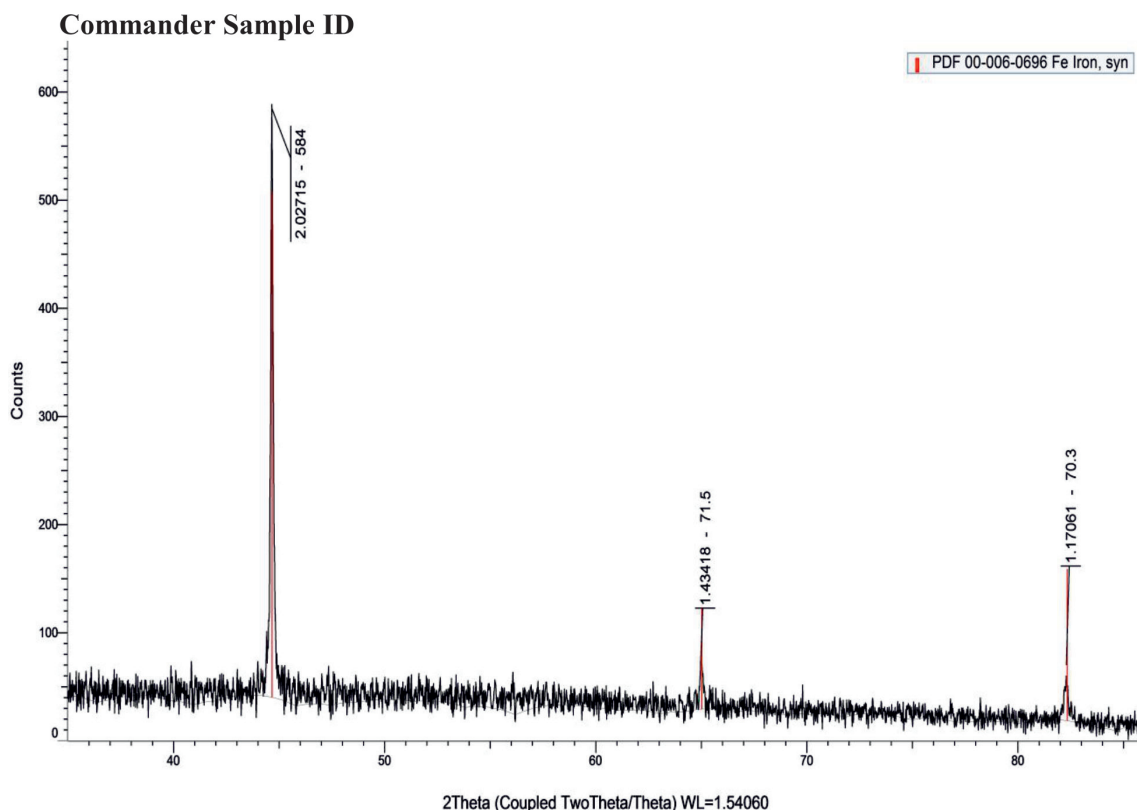
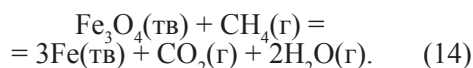


Рис. 3. Диффрактограмма железного порошка ( $\alpha$ -Fe – 99%), полученного из титаномагнетитового концентрата

Обобщенное уравнение реакции восстановления магнетита имеет вид



Из рис. 2 следует, что реакция (14) при сравнительно низких температурах протекает очень слабо. Равновесие в реакции (14) смещается в правую сторону, начиная с 750 °С ( $\Delta G_T^0 < 0$ ). В то же время отрицательные значения свободной энергии Гиббса для реакций восстановления оксида железа (II) водородом (реакция б), восстановления феррита натрия водородом (9), монооксидом углерода (7, 10, 11), с повышением температуры сменяются положительными значениями. Однако в проточной, неравновесной системе непрерывное удаление из зоны продуктов реакции способствует постоянному смещению равновесия вправо. Таким образом, термодинамические расчеты показали, что при температурах 850–930 °С большинство реакций восстановления гранул природным газом завершаются получением железа. Проведенные эксперименты подтвердили результаты термодинамического расчета (рис. 3). Был получен порошок

$\alpha$ -Fe 99%-ной чистоты при отсутствии науглероженности и слипания металлизированных частиц.

Продукты восстановления подвергались мокрой магнитной сепарации и делились на две фракции: магнитную и немагнитную. Из магнитной фракции после промывки и сушки был получен природнолегированный железный порошок (рис. 3). Из немагнитной фракции после промывки, фильтрации и сушки извлекалась титановая фракция для получения технического диоксида титана.

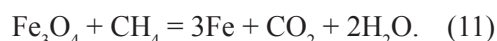
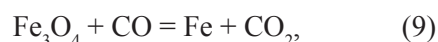
### Получение анатаза из титановой фракции

Титана диоксид  $\text{TiO}_2$  имеет три модификации: рутил, анатаз и брукит. Рутил является более стабильной формой и представляет собой плотно упакованную структуру анатаза (тетрагональную). Анатаз представляет собой тетрагональную структуру и переходит в рутил модификацию при 915 °С. Брукит обладает орторомбической структурой и спонтанно превращается в рутил при температуре около 750 °С. В большинстве работ при комплексной переработке титаномагнетитов и титановых





руд получают рутил [14]. В нашей работе для выщелачивания титановой фракции использовали 15%-ную соляную кислоту. Было выявлено, что при обработке титановой фракции таким раствором при 85 °С в течение 1 часа ионы железа, кальция и магния переходят в раствор в виде хлоридов. Для обескремнивания диоксида титана смесь обрабатывали слабым раствором гидроксида натрия при температуре кипения раствора. Порошок полититановой кислоты  $x\text{TiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  смешивали с порошком чистого хитозана в массовом соотношении 20:1 и прокаливали в интервале температур 850–900 °С до получения технической двуокиси титана в виде смеси 94,5 % анатаза и 4,5 рутила (рис. 4).

сажеобразования, слипания и спекания восстановленных окатышей.

Реакции восстановления в температурном интервале  $T = 875 \div 925$  °С протекают в том случае, если в природный газ добавляется смесь водорода и монооксида углерода до 15 % по объему. Это объясняется тем, что реакции восстановления магнетита и других соединений метаном, водородом и монооксидом углерода являются сопряженными. В частности



### Pattern List #3

Show	Icon	Color	Index	Name	Scan
Yes			0	PDF 03-065-5714	TiO2_98.raw (Strip ka2) (X-Offset) #1
Yes			1	PDF 01-070-7347	TiO2_98.raw (Strip ka2) (X-Offset) #1

Compound Name	Formula	Quality	Y-Scale	I/Ic DB	S-Q	System	Space Group
Anatase, syn	Ti O2	Star (*)	95.55%	5.040	93.9%	Tetragonal	I41/amd (141)
Rutile	Ti O2	Star (*)	4.50%	3.620	6.1%	Tetragonal	P42/mnm (136)

a	b	c	Z	Volume
3.78500		9.51400	4	136.30
4.59300		2.96100	2	62.46

Рис. 4. Результаты рентгенофазового анализа технического диоксида титана с содержанием 94,5 % анатаза и 4,5 % рутила, полученного из титановой фракции титаномагнетитового концентрата

Использование хитозана в качестве модификатора не является случайным. В работе [15] выявлено влияние биоактивного природного полимера – хитозана как органического реагента на формирование текстуры морфологии и фазового состава продуктов при гидротермальной обработке порошков  $\text{TiO}_2$ .

#### Закключение

Для восстановления офлюсованных гранул размерами 4–6 мм титаномагнетитового концентрата природным газом были установлены следующие оптимальные условия:  $T = 875 \div 925$  °С, продолжительность процесса  $t = 30$  минут, скорость природного газа – 0,1 л/мин, при расходе – 0,6 м<sup>3</sup>/кг. При таких условиях степень металлизации офлюсованных гранул титаномагнетитового концентрата достигает 99 % при отсутствии

В этих реакциях CO и H<sub>2</sub> являются индукторами, CH<sub>4</sub> акцептором. Первые две реакции инициируют восстановление магнетита метаном до металла. Фактор индукции  $I = n(\text{CH}_4)/n(\text{H}_2 + \text{CO}) \geq 5$ . Это явление имеет место при высокой скорости проникновения молекул во все слои гранул, обладающих достаточной пористостью и прочностью.

При использовании биоактивного природного полимера хитозана в процессе гидротермальной обработки порошков полититановой кислоты  $x\text{TiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  в интервале температур 850–900 °С получен технический диоксид титана в виде смеси 94,5 % анатаза и 4,5 % рутила.

#### Список литературы

1. Голлай А.В., Самойлова О.В., Лыкасов А.А., Павловская М.С. Система Fe-Ti-O // Изв. Челябинского НЦ. Физи-

- ческая химия и технология неорганических материалов. – 2005. – вып. 1 (27). – С. 24–27.
2. Ализаде З.И., Микаилова А.М., Самедзаде К.М. и др. Обогащение Аджинаурских железосодержащих песчаников с получением титаномагнетитовых концентратов для комплексного использования // *Азерб. хим. журнал.* – 2008. – № 4. – С. 64–67.
3. Ализаде З.И., Самедзаде К.М., Гасимова А.М. и др. Восстановительный обжиг титаномагнетитовых концентратов Аджинаурских песчаников природным газом в присутствии карбоната натрия / IV Межд. конф. РХО им. Д.И. Менделеева / Хим. техн. и биотехн. новых материалов и продуктов. Тезисы докладов. – М., 2012. – С. 110–112
4. Манзор Д.Э., Тлеугабдулов Б.С. Разработка технологии комплексной переработки ванадийсодержащих титаномагнетитов // *Tech. science. Juvenis Sci.* – 2016. – № 1. – С. 13–16.
5. Смирнов Л.А., Кушнарев А.В. Современное состояние и перспективы титаномагнетитового ванадийсодержащего сырья в России // *Черная металлургия.* – 2013. – № 5. – С. 3–21.
6. Jiann-Yang Hwang, Tao Jiang, Naiyang Ma, Xiping et al. *Technology & Engineering.* Springer, Dec.23, 2016. – 772 p.
7. Roschin A.V. and Roschin V.E. Pirometallurgical treatment of titanomagnetite ore from the ural region // *Innovations in Ferro Alloy Industry. INFACON.* – 2007. – P. 814–821.
8. Fancheng Meng, Yahui Liu, Tianyan Xue, Qian Su, Weijing Wang and Tao Qi. Structures, formation mechanisms, and ion-exchange properties of  $\alpha$ -,  $\beta$ -, and  $\gamma$ - $\text{Na}_2\text{TiO}_3$  // *RSC Adv.* – 2016. – V. 6. – P. 112625–112633.
9. Reddy M.V., Subba Rao G.V., and Chowdari B.V.R., Metal oxides and oxysalts as anode materials for Li ion batteries // *Chem. Rev.* – 2013. – V. 113. – P. 5364–72.
10. Мамедов А.Н., Самедзаде Г.М., Гасимова А.М., и др. Восстановление офлюсованных окатышей титаномагнетитовых концентратов песчаников природным газом с получением металлизированных окатышей // *Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований.* – 2016. – № 2–2. – С. 174–177.
11. Kelbaliyev G.I., Mamedov A.N., Samedzade Q.M., Gasimova A.M. Modelling of granule formation process of Titan- Magnetite powdered materials by the method of rolling // *Elixir International Journal. Materials Science.* – 2016. – № 96. – P. 41434–41442.
12. Asadov M.M., Mammadov A.N., Tagiev D.B., Akhmedova N.A. Defining Borders of Vitrification Region in the  $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{B}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--Yb}_2\text{O}_3\cdot\text{B}_2\text{O}_3$  System // *MRS Online Proceedings Library.* – 2015. – Vol. 1765. – P. 6.
13. Физико-химические свойства полупроводниковых веществ. Справочник. Коллектив авторов. – М.: Наука, 1978. – 339 с.
14. Manhique A.J. Titania Recovery from Low-grade Titaniferrous Minerals. Philosophiae Doctor in Chemistry // University of Pretoria Pretoria. November 2012. – 194 p.
15. Zima T.M., I.Yu. Prosanov I.Yu. Surface Modification of Elongated One-Dimensional Titanium Dioxide Structures with Ferromagnetic Nanoparticles *Neorganicheskie Materialy.* – 2016. – V. 52, № 11. P. – 1160–1165.