

На правах рукописи



Заблоцкая Юлия Витальевна

**АВТОКЛАВНОЕ ОБЕСКРЕМНИВАНИЕ ЛЕЙКОКСЕНОВОГО КОНЦЕНТРАТА
ГИДРОКСИДОМ КАЛЬЦИЯ С ПОЛУЧЕНИЕМ ИСКУССТВЕННОГО РУТИЛА**

**Специальность 05.16.02 - Металлургия черных,
цветных и редких металлов**

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

Москва – 2015

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук.

Научный руководитель: **Садыхов Гусейнгулу Бахлул оглы**
доктор технических наук, заведующий лабораторией

Официальные оппоненты: **Медведев Александр Сергеевич**
доктор технических наук, профессор,
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»
Акатьева Лидия Викторовна
кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории химии и технологии экстракции,
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН (ИОНХ РАН)

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

Защита состоится 28 мая 2015 г. в 14 ч. на заседании диссертационного совета Д 002.060.03 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук по адресу: 119991, г. Москва, Ленинский проспект, д. 49, БКЗ.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке института (ИМЕТ РАН) и на сайте ИМЕТ РАН www.imet.ac.ru. Автореферат диссертации размещен на сайте ИМЕТ РАН www.imet.ac.ru и на сайте ВАК <http://vak.ed.gov.ru>.

Автореферат диссертации разослан « » 2015 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 002.060.03,
кандидат технических наук



Т. Н. Ветчинкина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы.

Основными потребителями титанового сырья являются производства пигментного диоксида титана, губчатого титана, ферротитана и сварочных электродов. Около 90% титанового сырья используется для производства пигмента, который применяется в лакокрасочной и бумажной промышленности, в производствах пластмасс, резиновых изделий и в др. областях.

Россия располагает крупными запасами титана, однако не имеет титанового сырья, удовлетворяющего требованиям титановой и химической промышленности, что вызывает необходимость работать на импортном титановом сырье. Одним из наиболее перспективных источников титанового сырья являются нефтеносные лейкоксеновые песчаники Ярегского месторождения (Республика Коми), на долю которого приходится около 50% промышленных запасов титана в России. Основным титансодержащим минералом песчаников является лейкоксен, который состоит, в основном, из двух минералов – рутила (анатаза) и кварца, находящихся в тонком сростании. Высокое содержание кремнезема (40-45% SiO_2) в лейкоксеновых концентратах, получаемых ранее предложенными методами обогащения, не позволяет использовать их в качестве титанового сырья по существующим технологиям [1, 2].

В начале второй половины XX века в ряде ведущих институтов СССР проводились исследовательские работы по изучению возможности использования титановых руд Ярегского месторождения в качестве сырья для производства пигментного TiO_2 . Большинство этих работ было посвящено обескремниванию лейкоксенового концентрата путем автоклавного выщелачивания растворами NaOH , а также спеканию его с содой или едким натром с целью получения высокотитановых концентратов [3-5]. Однако, из-за больших расходов дорогостоящих реагентов и трудностей, возникающих при утилизации получаемых в большом объеме щелочных и кислотных растворов, эти работы не были реализованы.

Учитывая актуальность проблемы титанового сырья в России, в последние годы в ИМЕТ РАН были проведены научно-исследовательские работы по переработке лейкоксенового концентрата, направленные на получение качественного высокотитанового сырья, пригодного для производства титана и пигментного TiO_2 . Результаты проведенных работ показали, что для получения высококачественного титанового сырья из лейкоксенового концентрата одним из перспективных направлений является применение автоклавного выщелачивания лейкоксенового концентрата известковым молоком с участием NaOH в качестве активирующего агента.

Цели и задачи работы. Целью настоящей работы являлась разработка нового технологического процесса автоклавного выщелачивания лейкоксеновых концентратов известковым молоком с получением искусственного рутила и волластонита. Для достижения поставленной цели необходимо решение следующих задач:

- исследование процессов, протекающих при автоклавном выщелачивании лейкоксенового концентрата известковым молоком при участии NaOH для удаления кварца из зерен лейкоксена;
- определение роли и концентрации NaOH, необходимой для достижения полноты связывания SiO_2 с CaO в CaSiO_3 ;
- изучение химизма и определение кинетических параметров взаимодействия NaOH с кварцем при автоклавном выщелачивании лейкоксенового концентрата при мольном отношении $\text{NaOH}/\text{SiO}_2 = 1,0$;
- определение основных параметров регенерации NaOH из растворов Na_2SiO_3 путем добавления CaO;
- термодинамический анализ возможных реакций, протекающих при автоклавном выщелачивании лейкоксенового концентрата известковым молоком;
- изучение условий разделения продуктов автоклавного выщелачивания лейкоксенового концентрата на титан- и кремнийсодержащие продукты и их очистки;
- определение возможности получения синтетического волластонита (CaSiO_3) в процессе автоклавного выщелачивания лейкоксенового концентрата известковым молоком;
- разработка экологически чистой и замкнутой технологической схемы переработки лейкоксенового концентрата с получением искусственного рутила и синтетического волластонита.

Научная новизна.

- Впервые разработан новый процесс каталитического автоклавного выщелачивания лейкоксенового концентрата известковым молоком с одновременным получением искусственного рутила и синтетического волластонита с игольчатой структурой.
- Установлены общие закономерности процессов, протекающих при автоклавном выщелачивании лейкоксенового концентрата щелочными растворами при мольном отношении $\text{NaOH}/\text{SiO}_2 = 1,0$; определены температурные области и последовательность реакций взаимодействия кварца с NaOH в зернах лейкоксена по схеме $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$.
- Выявлен химизм каталитического взаимодействия кремнезема с $\text{Ca}(\text{OH})_2$ при автоклавном выщелачивании лейкоксенового концентрата в присутствии NaOH и показано, что каталитическая роль NaOH обусловлена ее участием в качестве транспортного агента для переноса SiO_2 из зоны их взаимодействия с последующим связыванием его с CaO в CaSiO_3 .
- Определены оптимальные параметры автоклавного выщелачивания лейкоксенового концентрата известковым молоком (температура, продолжительность процесса, отношение CaO/SiO₂, концентрация NaOH) и показано, что присутствие в растворе 0,3-0,5% NaOH существенно интенсифицирует процесс выщелачивания до практически полного обескремнивания зерен лейкоксена.
- Установлено влияние кристаллической структуры и дисперсности кремнезема, а также активности CaO на степень обескремнивания зерен лейкоксена.

Практическая значимость. В результате исследований разработана и прошла укрупненные испытания принципиально новая технологическая схема переработки лейкоксенового концентрата Ярегского месторождения с получением искусственного рутила и синтетического волластонита. Реализация разработанной схемы позволит коренным образом решить сырьевую проблему титана в России и организовать в республике Коми на базе Ярегского месторождения экологически чистое производство конкурентоспособного на мировом рынке искусственного рутила и одновременно создать производство универсального многофункционального материала – синтетического волластонита.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Физико-химические закономерности процессов автоклавного выщелачивания лейкоксенового концентрата известковым молоком с участием NaOH.
2. Химизм каталитического взаимодействия кремнезема с $\text{Ca}(\text{OH})_2$ при автоклавном выщелачивании лейкоксенового концентрата в присутствии NaOH и роль щелочи как транспортного агента для переноса SiO_2 из зоны их взаимодействия с последующим связыванием его с CaO.
3. Оптимальные параметры процесса каталитического автоклавного выщелачивания лейкоксенового концентрата известковым молоком.
4. Новая экологически чистая замкнутая по жидким стокам технологическая схема переработки лейкоксенового концентрата с одновременным получением конкурентоспособных искусственных рутила и игольчатого волластонита.

Диссертация выполнялась в рамках тематического плана Института и программ и договоров:

1. Программа ОХНМ-05 «Научные основы рационального использования природных и техногенных ресурсов», проект «Получение высокотитановых концентратов из лейкоксеновых песчаников» (2008-2011 гг.);
2. Программа ОХНМ-05 «Создание новых видов продукции из минерального сырья», проект «Получение синтетического волластонита при переработке кремнисто-титановых концентратов лейкоксеновых песчаников» (2012 гг.);
3. Программа Президиума РАН № 24 П «Технологическое обеспечение переработки нефтеносных лейкоксеновых песчаников и ильменит-титаномагнетитовых руд Куранахского месторождения новыми высокоэффективными процессами» (2010-2011 гг.);
4. Программа Президиума РАН № 27 П «Фундаментальный базис инновационных технологий прогноза, оценки, добычи и глубокой комплексной переработки стратегического минерального сырья, необходимого для модернизации экономики России», проект «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.);
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».

Достоверность полученных результатов при исследованиях обеспечена применением современных методов физико-химического анализа: химического, спектрального, рентгенофазового, термогравиметрического, оптической микроскопии. Достоверность сделанных выводов подтверждается большим объемом проведенных исследований.

Апробация работы. Основные положения диссертационной работы докладывались и обсуждались на ряде международных и всероссийских научно-технических конференциях: XVII, XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (г. Казань, 2003 г., г. Москва, 2011 г.); II, IV, VIII, IX, X Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов "Физико-химия и технология неорганических материалов" (г. Москва, 2004, 2006, 2011, 2012, 2013, 2014 гг.); Всероссийская конференция "Химия твердого тела и функциональные материалы" (г. Екатеринбург, 2004, 2013 гг.); 2-я Российская конференция с международным участием "Новые подходы в химической технологии минерального сырья. Применение экстракции и сорбции" (г. Санкт-Петербург, 2013 г.), XI Всероссийской научно-практической конференции "Современные проблемы горно-металлургического комплекса. Наука и производство" (г. Старый Оскол, 2014 г.).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 6 статьи в журналах из перечня ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, рекомендованных ВАК РФ, 1 статья в журнале "Титан", докладов, тезисов докладов.

Структура и объем работы. Диссертация изложена на 136 страницах машинописного текста, состоит из введения, четырех глав, основных результатов и выводов, списка литературы из 123 наименований, приложения, содержит 36 рисунков и 19 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во **ВВЕДЕНИИ** обоснована актуальность темы и сформулированы цели и задачи исследования.

В ГЛАВЕ 1 рассмотрены основные области применения титана, основные способы получения пигментного TiO_2 и металлического титана из различных видов титанового сырья, а также производство искусственного рутила и титановых шлаков. Охарактеризованы основные титановые месторождения России, проведен анализ состояния и перспективы использования нефтеносных песчаников Ярегского месторождения в качестве сырья для производств металлического титана и пигментного TiO_2 . Представлен анализ научно-технической литературы по изучению возможности переработки лейкоксенового концентрата Ярегского месторождения с получением различных титановых концентратов. Показано, что,

несмотря на большое количество исследований, выполненных почти за полвека, проблема использования труднообогатимых титановых руд Ярегского месторождения до настоящего времени остается нерешенной. Также рассмотрены основные тенденции мирового производства синтетического волластонита и области его применения. Показана целесообразность попутного получения данного продукта при получении искусственного рутила. На основании критического анализа существующих материалов обоснованы актуальность диссертационной работы, цель и задачи научных исследований.

В ГЛАВЕ 2 представлены методики проведения экспериментальных исследований и анализов исходных концентратов и получаемых продуктов. В качестве объекта исследований были использованы:

- проба лейкоксенового концентрата Ярегского месторождения нефтеносных песчаников, крупность -0,315 мм, (%): TiO_2 - 51,2; SiO_2 - 40,05; Al_2O_3 - 3,1; Fe_2O_3 - 2,3 и др.;
- титановые концентраты, полученные при обогащении лейкоксеновых концентратов путем магнетизирующего обжига с последующей электромагнитной сепарацией, содержащие (%): TiO_2 – 63-68; SiO_2 – 25-28; Al_2O_3 – 3,0-3,5; $Fe_{общ}$ – 2,0-2,5. Крупность концентратов -1 мм и -0,315 мм.

Методика автоклавного выщелачивания лейкоксенового концентрата.

Выщелачивание лейкоксенового концентрата проводили в автоклавах двух типов: капсульный автоклав с перемешивающим устройством и обогревом в печи сопротивления (объем капсулы 50 мл); вертикальный цилиндрический автоклав с пропеллерной мешалкой с обогревом в разъемной печи сопротивления (объемом 1 л и 3 л). Опыты в капсульном автоклаве проводили в интервале температур 140-220°C. Заданная температура поддерживалась автоматически с точностью $\pm 2^\circ C$. Опыты в вертикальных цилиндрических автоклавах (скорость перемешивания 780, 900 и 1500 об/мин) проводились для уточнения параметров выщелачивания и получения более достоверных результатов.

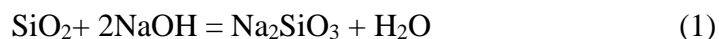
После выщелачивания образующуюся пульпу разбавляли водой и разделяли на продукты. При использовании исходного лейкоксенового концентрата пульпу разделяли на три продукта: слив – вода, шлам – силикат кальция, тяжелая фракция – кварцево-рутиловый концентрат. Тяжелую фракцию обрабатывали слабокислыми растворами для очистки ее от остаточного силиката кальция, затем промывали горячей водой и сушили при температуре 100-105°C. Количество связанного в $CaSiO_3$ диоксида кремния определяли взвешиванием твердого остатка, а также с помощью химического анализа полученного продукта на SiO_2 . Высушенный кварцево-рутиловый концентрат использовали в дальнейших опытах для изучения возможности разделения рутила и свободных зерен кварца с помощью электросепарации и флотации.

При использовании при автоклавном выщелачивании титанового концентрата пульпу после разбавления водой и предварительной подготовки подвергали мокрой электромагнитной сепарации с непосредственным получением конечного продукта - рутилового концентрата и пульпы из гидрата метасиликата кальция ($CaSiO_3 \cdot xH_2O$). Мокрая магнитная сепарация проводилась на лабораторном высокоградиентном сепараторе марки

СНЕМ-0,08/0,18x1-МФ. Метасиликат кальция, получаемый при известковом автоклавном выщелачивании, фильтровали, сушили и использовали для получения синтетического волластонита путем термической обработки.

В ГЛАВЕ 3 изложены результаты физико-химического исследования процессов, протекающих при автоклавном выщелачивании лейкоксенового концентрата щелочными растворами. Учитывая, что присутствие в растворе щелочи ускоряет процесс связывания SiO_2 с CaO , были проведены детальные исследования процесса выщелачивания при мольном отношении $\text{NaOH}/\text{SiO}_2 = 1,0$ (т.е. при 50 %-ном расходе щелочного реагента, необходимого для связывания в Na_2SiO_3 всего кварца, находящегося в концентрате) для определения возможности селективного удаления тонкодисперсного кварца из зерен лейкоксена. Изучен химизм взаимодействия щелочи с кварцем и определены кинетические параметры процесса.

Процесс автоклавного выщелачивания лейкоксеновых концентратов известковым молоком в присутствии NaOH протекает по сложному механизму и зависит от многих факторов. Связывание SiO_2 с CaO в CaSiO_3 происходит в две стадии по реакциям:



При этом скорость образования CaSiO_3 лимитируется, во-первых, скоростью реакции (1), а во-вторых, скоростью растворения $\text{Ca}(\text{OH})_2$, необходимого для протекания реакции (2). При использовании для выщелачивания грубозернистого материала скорость реакции (1) существенно зависит от размера частиц кремнезема и его полиморфной модификации, находящегося в лейкоксеновом концентрате.

В связи с этим с помощью оптической микроскопии было определено распределение зерен кварца по крупности в исходном лейкоксеновом концентрате. Установлено, что основная часть кварца (около 80%) имеет размер 1-20 мкм и находится в зернах лейкоксена в тонком срастании с рутилом («внутренний кварц»). Около 20% кварца представлено свободными зернами различного размера, а примерно 5% образует включения в рутиле размером 20-40 мкм.

Определены температурные области выщелачивания лейкоксенового концентрата, при которых происходит селективное взаимодействие «внутреннего кварца» со щелочными реагентами (NaOH , Na_2SiO_3). Процесс проводили в капсульном автоклаве в области температур 140-220°C при мольном отношении $\text{NaOH}/\text{SiO}_2 = 1,0$ и $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{SiO}_2 = 0,5$, что соответствует количеству, необходимому для связывания половины всего кварца в Na_2SiO_3 по реакции (1) или в дисиликат натрия по реакции (3). Продолжительность выщелачивания при $T:Ж=1:3$ изменялась в пределах 0,5-3 ч (рис.1).



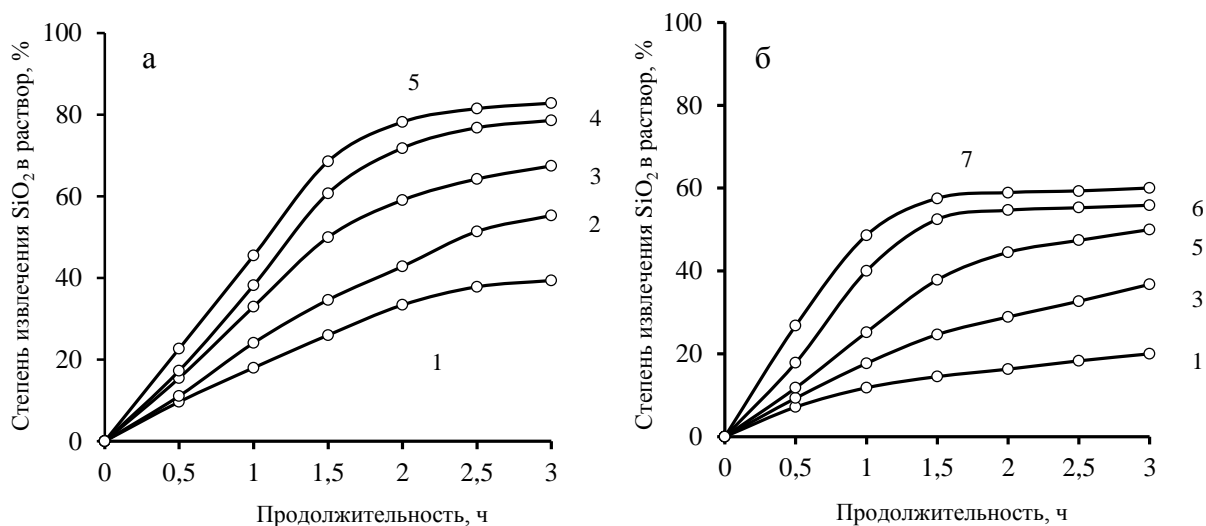


Рис. 1. Зависимость степени извлечения SiO_2 в раствор от продолжительности выщелачивания при мольном отношении $\text{NaOH}/\text{SiO}_2 = 1,0$ (а) и $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{SiO}_2 = 0,5$ (б) при различных температурах: 1- 140; 2- 150; 3 – 160; 4 – 170; 5 –180; 6 – 200; 7 –220°C.

Установлено, что в области 140-160°C при выщелачивании лейкоксенового концентрата щелочью происходит образование Na_2SiO_3 . При 160°C NaOH полностью расходуется. В этих условиях в процессе участвует только «внутренний кварц», что наглядно подтверждается оптической микроскопией (рис. 2а). Повышение температуры до 180°C приводит к заметному увеличению степени перехода SiO_2 в раствор, что обусловлено началом взаимодействия между крупными включениями кварца (или свободными зернами) с метасиликатом натрия по реакции (3) (рис. 2б).

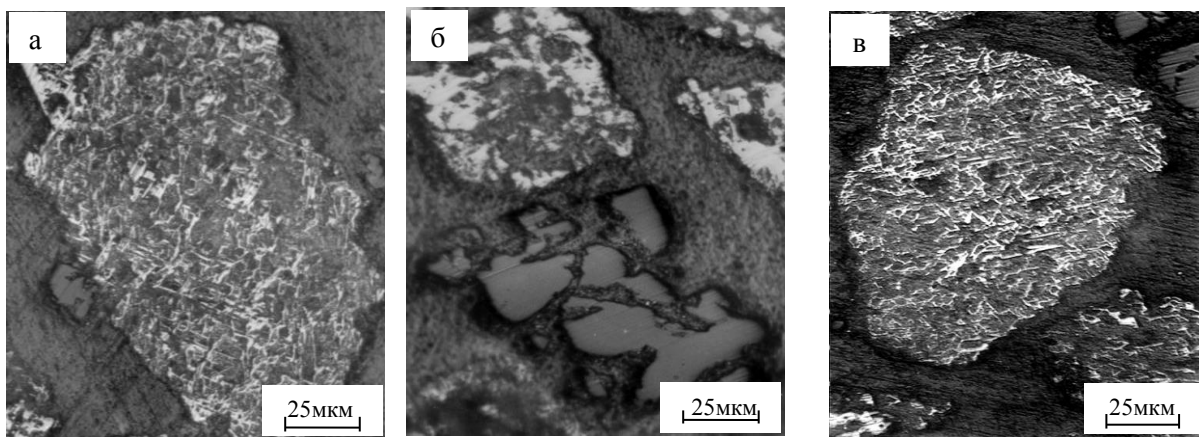
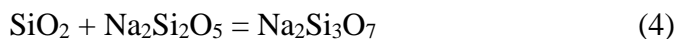


Рис. 2. Микрофотографии зерен лейкоксена после автоклавного выщелачивания при температуре: а) 160; б) 180; в) 220°C (светлое – рутил, серое – кварц, темное – поры).

При дальнейшем повышении температуры до 200-220°C из-за недостаточного количества Na_2SiO_3 одновременно с завершением реакции (3) начинается взаимодействие между дисиликатом натрия и кварцем с образованием трисиликата натрия по реакции (4):



В условиях выщелачивания концентрата как раствором NaOH при мольном отношении $\text{NaOH}/\text{SiO}_2 = 1,0$ и 160°C, так и Na_2SiO_3 при мольном отношении $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{SiO}_2 = 0,5$ и 200-

220°C достигается полное удаление кварца из зерен лейкоксена (рис. 2в). При этом свободные зерна кварца остаются практически не затронутыми. Незначительное их растворение происходит только по поверхности и на дефектных участках.

На основании полученных данных была рассчитана скорости реакции процесса выщелачивания щелочным раствором и построены кинетические кривые зависимостей логарифмов начальных скоростей взаимодействия кварца с NaOH от температуры (рис.3). Тангенс угла наклона прямых связан с кажущейся энергией активации следующим соотношением $\text{tg}\alpha = E/(2,3R)$. По данному соотношению была рассчитана энергия активации (табл. 1), по величине которой определили лимитирующую стадию процесса выщелачивания лейкоксенового концентрата.

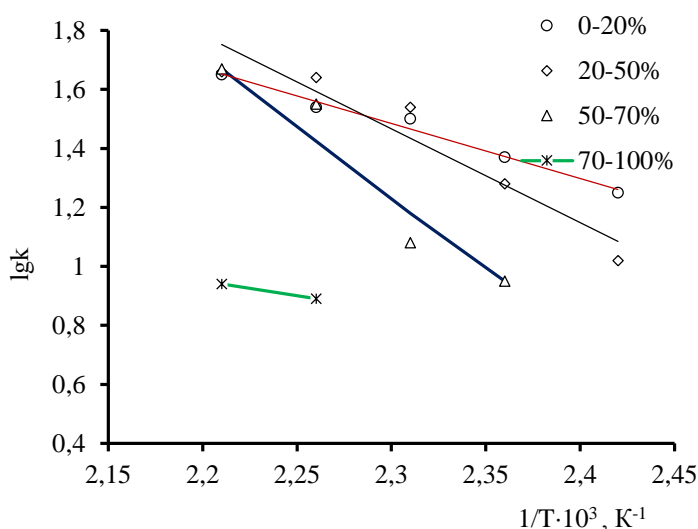


Рис. 3. Зависимость логарифма начальных скоростей взаимодействия кварца с NaOH от обратной температуры.

Таблица 1
Кинетические характеристики автоклавного выщелачивания лейкоксенового концентрата раствором NaOH

Степень извлечения SiO ₂ в раствор, %	Константа скорости реакции, ч ⁻¹	Температура выщелачивания, °C					E _{акт} , кДж/моль
		140	150	160	170	180	
0-20	k	17,90	23,50	31,30	34,50	44,40	36,60
	lgk	1,25	1,37	1,50	1,54	1,65	
20-50	k	10,30	19,23	34,88	44,12	46,15	58,56
	lgk	1,21	1,28	1,54	1,64	1,66	
50-70	k	-	8,92	12,14	35,42	47,22	92,23
	lgk	-	0,95	1,08	1,55	1,67	
70-100	k	-	-	-	7,75	8,62	19,22
	lgk	-	-	-	0,89	0,94	

В результате выявлены основные лимитирующие стадии и определен механизм процесса обескремнивания:

- внутрикинетический режим (взаимодействие щелочи с кварцем внутри зерен лейкоксена) при степени извлечения SiO₂ в раствор до 50%;

- внешнекинетический режим (взаимодействие метасиликата натрия со свободным кварцем) - степень извлечения SiO_2 в раствор от 50 до 70%;

- внешнедиффузионный режим (уменьшение концентрации реагента и поверхности взаимодействия) - степень извлечения SiO_2 в раствор от 70 до 100%.

Таким образом, на основании полученных результатов показано, что при выщелачивании лейкоксенового концентрата в области 200-220°C для селективного удаления «внутреннего кварца» расход NaOH может быть снижен примерно в 4 раза относительно стехиометрического количества, необходимого для связывания всего кварца в Na_2SiO_3 . При введении в систему определенного количества $\text{Ca}(\text{OH})_2$, благодаря образованию осадка CaSiO_3 и высвобождению NaOH по реакции (2), можно еще существенно уменьшить содержание NaOH в системе при сохранении высокой скорости процесса.

ГЛАВА 4 посвящена изучению основных параметров автоклавного выщелачивания лейкоксенового концентрата известковым молоком и влиянию концентрации щелочи на степень обескремнивания зерен лейкоксена.

Как было отмечено выше, при автоклавном выщелачивании лейкоксенового концентрата известковым молоком скорость связывания SiO_2 с CaO в CaSiO_3 существенно зависит от некоторых факторов, в частности от содержания в растворе NaOH , температуры и продолжительности процесса, крупности зерен концентрата, реакционной способности кремнезема и активности извести и т.д.

Первоначально были определены оптимальные расход $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и концентрация NaOH , необходимые для достижения высокой степени селективного обескремнивания зерен лейкоксена. Выщелачивание проводили в области температур 140-220°C в течение 3 часов при расходе CaO 15-20% от массы концентрата. Такой расход CaO достаточен для связывания «внутреннего кварца» из зерен лейкоксена в CaSiO_3 (табл. 2).

Таблица 2

Результаты автоклавного выщелачивания лейкоксенового концентрата известковым молоком с участием NaOH

C_{NaOH} , г/л	Расход CaO , %	t, °C	Степень обескремнивания, %
12,5	20,0	140	9,05
12,5	-«-	160	9,38
10	-«-	200	63,75
10	-«-	220	83,75
5	-«-	200	64,68
5	-«-	220	70,00
3	-«-	200	46,25
3	15,0	220	52,75
2	-«-	220	37,50
0	-«-	220	15,50

Показано, что практически полная очистка зерен лейкоксона от внутреннего кварца достигается в области температур 200-220°C. Проведение выщелачивания при 220°C позволяет снизить концентрацию NaOH в растворе до 3 г/л с сохранением высоких результатов по обескремниванию. Следует отметить, что при выщелачивании концентрата известковым молоком в отсутствие в растворе NaOH при температуре 220°C степень обескремнивания не превышает 15,5%, что свидетельствует об активирующем действии NaOH. Наличие в растворе 3-5 г/л NaOH существенно ускоряет связывание CaO с SiO₂ через образование Na₂SiO₃. Реакция образования силикатов кальция может быть отнесена к транспортным химическим реакциям. При этом ионы щелочного металла играют роль транспортирующего агента.

Изучено влияние расхода CaO и продолжительности процесса выщелачивания на степень обескремнивания лейкоксового концентрата при содержании в растворе 5 г/л NaOH (рис. 4).

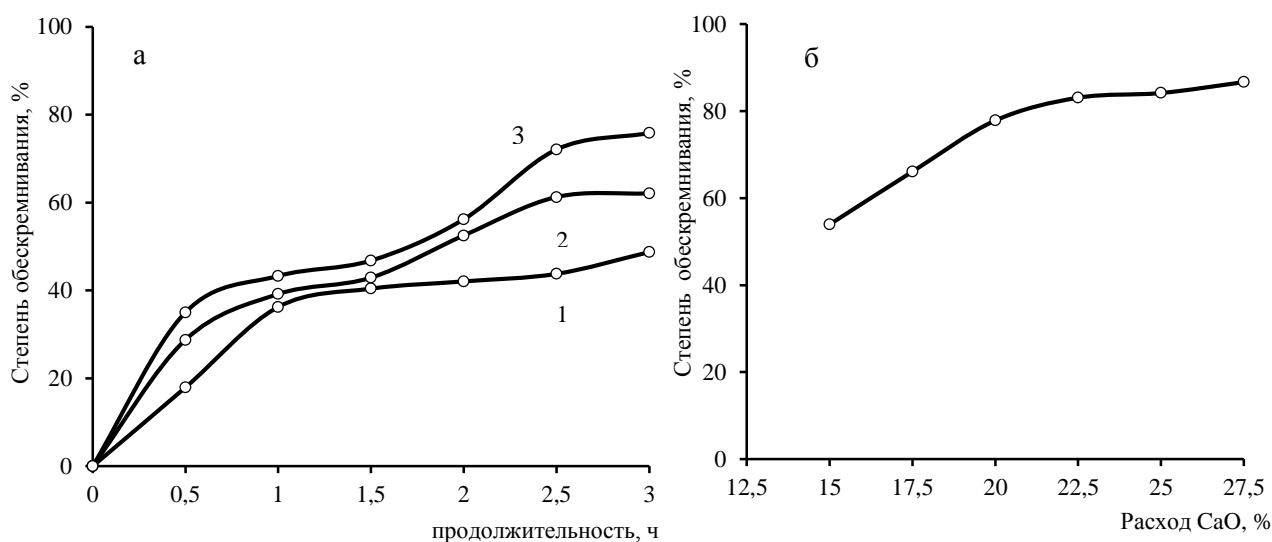


Рис. 4. Зависимость степени обескремнивания концентрата при выщелачивании при 220°C и $C_{\text{NaOH}} = 5$ г/л: а) от продолжительности при различном расходе CaO: 1-15; 2-17,5; 3- 20% (Ж:Т=4:1); б) от расхода CaO при Ж:Т=3:1.

Из рисунка 4 видно, что при расходе 15% CaO процесс идет медленно и не обеспечивается достаточной степени обескремнивания концентрата. При отношении $\text{CaO/SiO}_2 < 1$, когда содержание CaO меньше, чем необходимо по стехиометрии для образования CaSiO₃, имеет место образование гелеобразных силикатов с повышенным содержанием кремнезема. Они обволакивают зерна лейкоксона, что ухудшает условия дальнейшего участия CaO в процессе. Увеличение расхода CaO до 20% приводит к значительному ускорению процесса, при этом практически полная очистка зерен лейкоксона от кварца достигается в течение 2-3 часов. Установлено, что дальнейшее увеличение расхода CaO не приводит к заметному увеличению степени перехода кремнезема в CaSiO₃.

Для разделения рутильного продукта, получающегося после автоклавного выщелачивания, и частиц свободного кварца были применены электросепарация и флотация.

Однако при этом были получены неудовлетворительные результаты: в выделенном рутильном продукте содержание TiO_2 не превышало 85-86%, а в хвостах обогащения остается значительная часть TiO_2 , что приводит к значительным потерям титана с ними. Отрицательные результаты обогащения обусловлены близкими характеристиками физических свойств кварца и рутила.

Усиление контрастности свойств рутила и кварца достигается применением магнетирующего обжига исходного лейкоксенового концентрата, в результате которого рутил претерпевает фазовые превращения, обеспечивающие ему магнитные свойства, а кварц при этом остается немагнитным. Применение электромагнитной сепарации продуктов обжига позволяет удалить из них зерна свободного кварца и получить более богатый по TiO_2 титановый концентрат.

В связи с этим, в дальнейших исследованиях по выщелачиванию были использованы обогащенные по титану концентраты, имеющий следующий химический состав (%): TiO_2 – 63,4-67,2; SiO_2 - 25,3-28,1; Al_2O_3 – 3,0-3,5; $Fe_{общ}$ – 2,0-2,5. Концентраты были получены при разных температурах обжига: 800, 1100 и 1300°C, и имели крупность -0,315мм. Так как в результате электромагнитной сепарации обожженного концентрата удаляются зерна свободного кварца, с которыми связано около половины кремнезема в исходном концентрате, то исключаются побочные реакции с участием CaO и становится возможной более точная дозировка извести, а также существенно уменьшается объем материальных потоков при автоклавном выщелачивании.

Для оценки влияния температуры обжига лейкоксенового концентрата на степень обескремнивания титанового концентрата автоклавное выщелачивание проводили в капсульном автоклаве при температуре 220°C в течение 3 часов при расходе извести 20 и 22,5% и содержании NaOH в растворе 3-5 г/л. После выщелачивания пульпу разбавляли водой, перемешивали мешалкой для освобождения поверхности зерен рутильного продукта от осадка из силиката кальция, затем подвергали мокрой магнитной сепарации. В результате получали рутильный продукт (магнитная фракция) и пульпу из метасиликата кальция (немагнитная фракция). Магнитную фракцию сначала промывали подкисленной водой для удаления остаточного силиката кальция, затем горячей дистиллированной водой. Продукт сушили при 100-105°C. По массе продукта и по содержанию в нем SiO_2 определяли степень обескремнивания полученного при автоклавном выщелачивании титанового концентрата. Результаты выщелачивания, представленные в табл. 3 свидетельствуют о том, что с повышением температуры магнетирующего обжига степень обескремнивания концентрата существенно возрастает и при выщелачивании концентрата, полученного при температуре обжига 1300°C, она достигает 93-96% (в зависимости от расхода реагентов). Это обусловлено фазовыми изменениями в зернах лейкоксена, происходящими при высоких температурах магнетирующего обжига (фазовым переходом кварца в кристобалит, а также восстановлением рутильной фазы с образованием железосодержащих фаз Магнели с общей формулой Ti_nO_{2n-1} , где $n \geq 4$), которые, вероятно, приводят к «разрыхлению» зерен восстановленного лейкоксена в концентрате. Такой концентрат при выщелачивании

практически полностью освобождается от кремнезема, что подтверждается результатами микроскопического анализа рутильного продукта (рис.5). Остаточное содержание SiO₂ в конечном продукте составляет около 2%, а содержание TiO₂ превышает 92%.

Таблица 3

Результаты автоклавного выщелачивания титанового концентрата, полученного при разных температурах магнетизирующего обжига

Температура обжига, °С	Расход CaO, %	Содержание NaOH, г/л	Содержание SiO ₂ в выщелоченном рутильном продукте, %	Степень обескремнивания концентрата, %
800	20	3	6,6	80,18
	20	5	6,4	80,50
	22,5	5	5,2	85,03
1100	20	3	4,7	87,32
	20	5	3,8	89,89
	22,5	5	2,9	92,95
1300	20	3	3,1	92,57
	20	5	2,2	94,54
	22,5	5	1,9	95,69

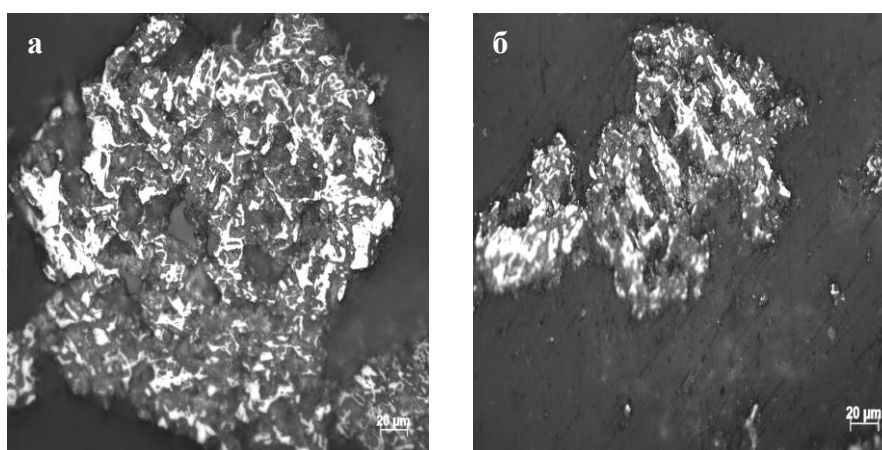


Рис. 5. Микрофотографии выщелоченных зерен лейкоксена, восстановленного при разных температурах: а - 800°С (зерно с остатками внутреннего кварца), б –1300°С (полностью выщелоченное зерно лейкоксена). Светлое - рутил, серое – кварц, темное – поры.

Для определения влияния размера зерен лейкоксена крупности частиц на степень его обескремнивание был использован титановый концентрат крупностью -1,0 мм, полученный при высокотемпературном (1300°С) магнетизирующем обжиге лейкоксенового концентрата. Этот концентрат содержит полный набор более тонких фракций в пределах от -0,1 до +0,05 мм, рассев на которые после выщелачивания позволит получить распределение остаточного SiO₂ по фракциям, которое будет характеризовать степень обескремнивания зерен лейкоксена в зависимости от размера его зерен.

Выщелачивание осуществляли в автоклаве объемом 1 л (скорость перемешивания 900 об/мин) при температуре 220°С в течение 2 и 3 часов и при расходе 25% CaO в присутствии 5 г/л NaOH и при Т:Ж =1:5,5. После мокрой магнитной сепарации выщелоченного продукта и

очистки магнитной фракции (рутильного продукта) ее рассеяли на фракции, в которых определили содержание TiO_2 и SiO_2 . Результаты представлены в табл. 4.

Таблица 4

Содержание TiO_2 и SiO_2 во фракциях рутильного продукта, полученного после автоклавного выщелачивания титанового концентрата

Размер фракций, мм	Продолжительность выщелачивания, ч					
	2			3		
	Выход фракции, %	Содержание, %		Выход фракции, %	Содержание, %	
		TiO_2	SiO_2		TiO_2	SiO_2
-1,0+0,63	1,3	88,24	7,39	1,5	91,28	4,25
-0,63+0,315	40,8	90,58	4,22	34,3	92,79	2,18
-0,315+0,2	42,6	92,10	2,19	41,2	92,29	2,38
-0,2	15,3	92,63	1,77	23,0	92,48	2,20

Данные таблицы свидетельствуют о том, что при выщелачивании титанового концентрата в течение 2 часов наиболее высокая степень обескремнивания достигается во фракциях крупностью -0,315 мм. Содержание остаточного SiO_2 в этих фракциях находится в пределах 1,8-2,2%, а в более крупных фракциях продукта – от 4 до 7% и более. При увеличении продолжительности выщелачивания до 3 часов сопоставимая степень обескремнивания достигается в более крупной фракции (-0,63+0,315 мм). Остаточное содержание SiO_2 в ней уменьшается с 4,22 до 2,18%. В этих условиях содержание SiO_2 в более грубой фракции -1,0+0,63 мм составляет 4,25%. Полученные результаты по изменению содержания остаточного кварца в продуктах выщелачивания подтверждаются рентгенофазовым анализом.

Таким образом, проведенные исследования показали, что при автоклавном выщелачивании титанового концентрата известковым молоком наиболее высокая степень обескремнивания может быть достигнута в течение 2 или 3 часов при крупности концентрата -0,315 или -0,63 мм, соответственно. Полученный при этом рутильный продукт обладает магнитными свойствами, что позволяет отделить его от силикатных продуктов выщелачивания и достичь высокой степени извлечения титана.

Изучены условия разделения рутильного продукта и метасиликата кальция, также являющегося продуктом автоклавного выщелачивания титанового концентрата. При выщелачивании концентрата известковым молоком получается достаточно густая водная пульпа, состоящая из зерен рутила (точнее фаз Магнели) и метасиликата кальция. Для разделения продуктов реакции пульпу разбавляли водой при перемешивании с целью максимального отделения зерен рутила от метасиликата кальция. Затем подготовленную таким образом пульпу подвергали электромагнитной сепарации при напряженности магнитного поля 3,0-5,0 кЭ. Полученная магнитная фракция после сушки представляет собой

рутильный продукт, содержащий до 5% остаточного метасиликата кальция в виде белого налета на рутиле. Исходя из того, что гидрат метасиликата кальция хорошо разлагается в разбавленных кислых растворах, нами была детально изучена очистка рутильного продукта от остаточного метасиликата кальция при обработке его разбавленными растворами HCl. Кислотная обработка проводилась при комнатной температуре. В результате было установлено, что очистка продукта в кислой среде происходит при pH 1,5-2. Для уточнения полученных результатов и определения продолжительности процесса очистки от CaSiO₃ была проведена кислая обработка в автоматическом режиме с применением титратора «Mettler Toledo T50». Результаты этой обработки представлены на рис.6.

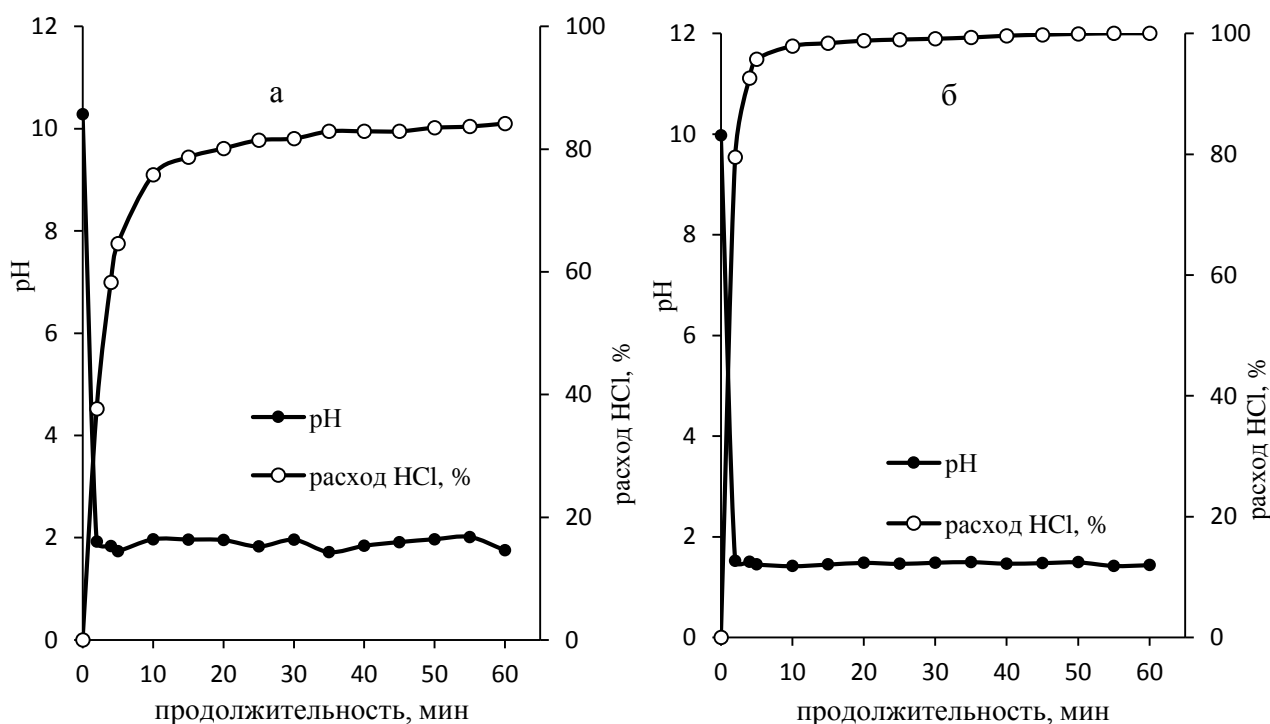


Рис. 6. Влияние продолжительности кислотной обработки на полноту очистки рутильного продукта от остаточного CaSiO₃ при: а - pH 2; б - pH 1,5.

Установлено, что при pH 2 разложение CaSiO₃ происходит очень медленно. В течение 1 часа расходуется всего 84,2% от необходимого количества кислоты, что связано с нехваткой реагента для поддержания скорости разложения CaSiO₃. Обработка при pH 1,5 приводит к увеличению скорости разложения CaSiO₃. В течение 5 минут достигается степень разложения метасиликата кальция 95,7% и процесс практически завершается за 15-20 минут. Отработанный солянокислый раствор после очистки от примесей CaO и SiO₂ путем добавления серной кислоты и удаления осадка возвращается в процесс.

Полученный после очистки конечный продукт содержит (%): TiO₂ 92,5; SiO₂ 2,1; Al₂O₃ 1,8; Fe_{общ} 2,7 и около 1% примесей. По содержанию TiO₂ этот продукт является искусственным рутилом и представляет собой ценное сырье для производства титана и пигментного TiO₂ хлорным способом. В нем концентрируются содержащиеся в лейкоксеновом концентрате редкие и редкоземельные элементы. При хлорировании искусственного рутила указанные

элементы полностью остаются в твердом остатке, что существенно облегчает их дальнейшее извлечение.

В результате мокрой магнитной сепарации продуктов автоклавного выщелачивания отделяется пульпа, содержащая метасиликат кальция, из которого получают синтетический волластонит. После фильтрации пульпы осадок, состоящий из гидрата метасиликата кальция, сушили и подвергали термической обработке. По данным термогравиметрического анализа интенсивная дегидратация гидрата метасиликата кальция продолжается при нагреве до 700-710°C, а практически полное удаление конституционной воды происходит при температуре 850-870°C. Дальнейший рост температуры до 925-960°C приводит к кристаллизации метасиликата кальция со структурой β -волластонита, которая растягивается до 1000-1050°C, что подтверждается рентгенофазовым анализом.

Прокаленный при 1000-1050°C кристаллический продукт представляет собой белое высокодисперсное вещество, содержащее 50,2% SiO₂, 46,9% CaO, до 0,9% TiO₂ и до 1,6% Na₂O. При изучении морфологических свойств прокаленных образцов силиката кальция с помощью растрового электронного микроскопа было показано, что они представляют собой агрегаты различной формы от округлой до изометрической размером от 4 до 20-30 мкм, состоящие из игольчатых кристаллов. Длина и диаметр отдельных "иголок" составляет 2-5 мкм и около 0,2 мкм. Волластонит является многофункциональным универсальным сырьем для производства лакокрасочных материалов, высокотемпературной керамики и др. Он используется как экологически чистый наполнитель, как заменитель асбеста, каолина, мела, диоксида титана, талька.

На основании проведенных исследований разработана экологически чистая и замкнутая по жидким потокам принципиальная технологическая схема переработки лейкоксенового концентрата Ярегского месторождения с получением искусственных рутила и волластонита (рис. 7). Сравнительная технико-экономическая оценка предлагаемой схемы показала экономическую эффективность разрабатываемого технологического процесса. В результате оценочная стоимость получаемого искусственного рутила составляет US\$ 1100-1300 за тонну, что делает его на сегодняшний день конкурентно способным на мировом рынке титанового сырья с сопоставимым содержанием TiO₂.

Реализация предлагаемой схемы при разработке Ярегского месторождения позволит решить важную задачу, направленную на создание надежной и качественной сырьевой базы для организации производства пигментного TiO₂ в России и на обеспечение титановой промышленности страны собственным сырьем при одновременном получении дефицитного и ценного материала – синтетического волластонита.

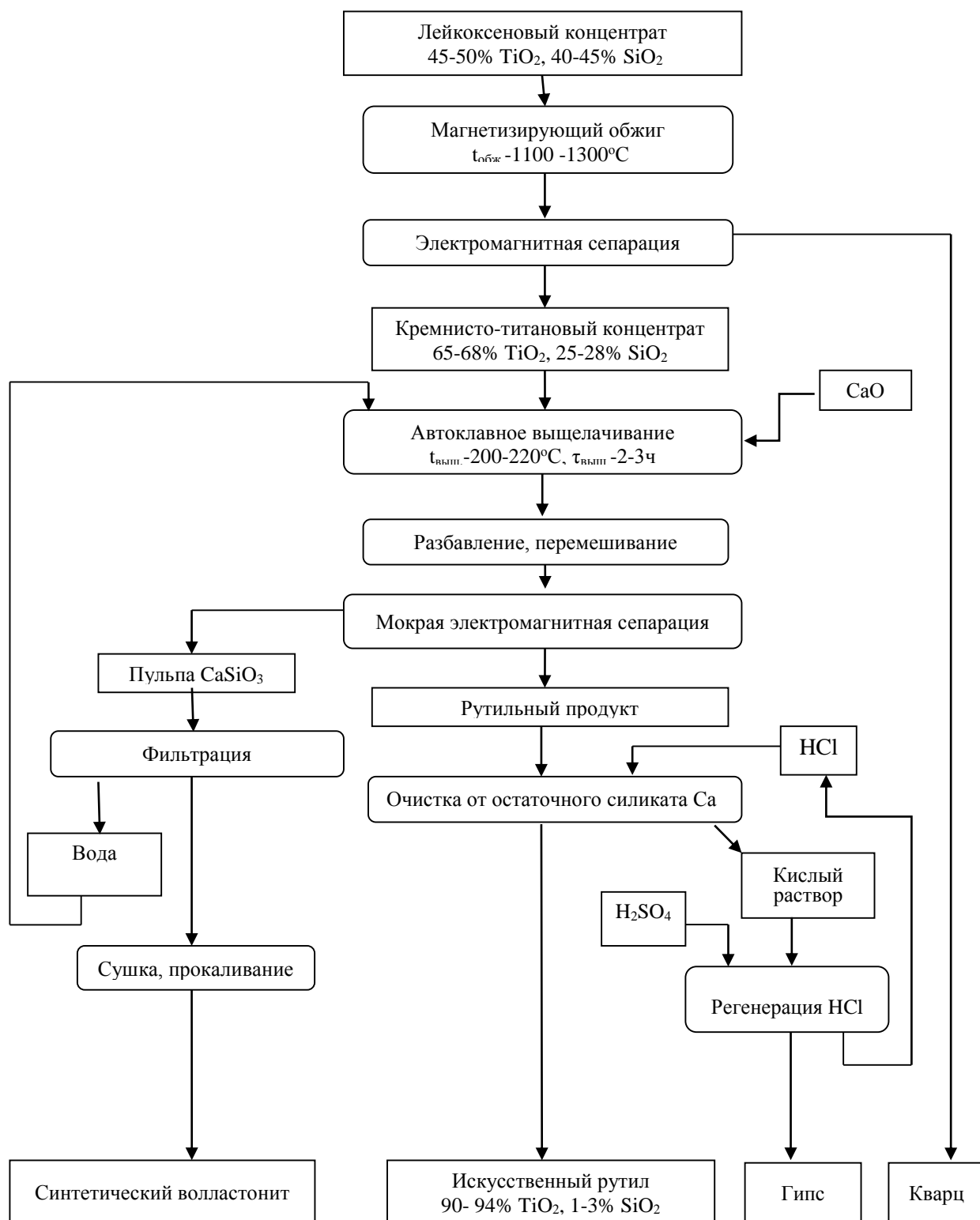


Рис. 7. Принципиальная технологическая схема переработки лейкоксоновых концентратов Ярегского месторождения с получением искусственных рутила и волластонита.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Разработан новый одностадийный процесс каталитического автоклавного обескремнивания лейкоксенового концентрата известковым молоком с получением искусственного рутила и синтетического волластонита.
2. Исследованы процессы, протекающие при автоклавном выщелачивании лейкоксенового концентрата известковым молоком с участием NaOH в качестве активирующего и транспортного агента в области температур 140-220°C. Показано, что выщелачивание при 200-220°C при оптимальных расходах CaO позволяет снизить концентрацию NaOH в растворе до 3-5 г/л с достижением высоких результатов по обескремниванию зерен лейкоксена. В этих условиях связывание SiO₂ в CaSiO₃ протекает каталитически в результате транспортных реакций с участием катионов Na⁺.
3. Определены температурные области взаимодействия SiO₂ со щелочными растворами и последовательность образования различных силикатов натрия при автоклавном выщелачивании лейкоксенового концентрата. Установлено, что при выщелачивании концентрата раствором NaOH при мольном отношении NaOH/SiO₂ = 1,0 в области температур 140-160°C продуктом взаимодействия между SiO₂ и NaOH является Na₂SiO₃. Повышение температуры выщелачивания способствует протеканию реакций с образованием Na₂Si₂O₅ (в области 160-200°C) и Na₂Si₃O₇ (в области 200-220°C).
4. Показано, что при автоклавном выщелачивании лейкоксенового концентрата щелочными растворами образование силикатов натрия первоначально происходит селективно в зернах лейкоксена за счет растворения «внутреннего кварца», а после завершения этого процесса начинается растворение свободных частиц кварца в концентрате. Определены основные кинетические характеристики процесса автоклавного выщелачивания растворами NaOH и Na₂SiO₃: константа скорости реакции, энергия активации и порядок реакции. Установлено, что растворение кварца преимущественно протекает в кинетическом режиме.
5. Показано, что четкое разделение продуктов автоклавного выщелачивания (рутильного продукта от гидрата метасиликата кальция - CaSiO₃·xH₂O и непрореагировавших частиц кварца) обеспечивается при использовании концентрата с магнитными свойствами, приобретенными в процессе магнетизирующего обжига. Максимальная степень обескремнивания (96%) достигается при использовании концентрата, обожженного при 1300°C. Это обусловлено фазовыми превращениями в зернах лейкоксена при высоких температурах в условиях восстановления рутильной фазы до фаз Магнели, а также фазовым переходом кварца в кристобалит, что, вероятно, приводит к разрыхлению зерен лейкоксена.
6. Установлено, что при автоклавном выщелачивании концентрата степень обескремнивания зерен лейкоксена существенно зависит от крупности концентрата. Так, при использовании концентрата крупностью -0,315 мм высокая степень обескремнивания достигается в течение 2 часов, а при крупности -0,63 мм - за 3 часа.
7. Определены оптимальные параметры процесса автоклавного выщелачивания, позволяющие достичь высокой степени очистки зерен лейкоксена с получением рутильного

продукта и метасиликата кальция: температура 200-220°C, $C_{\text{NaOH}}=3-5$ г/л; расход CaO при мольном отношении $\text{CaO}/\text{SiO}_2=1,0$; Т:Ж=1:5.

8. Изучен процесс обезвоживания гидрата метасиликата кальция и показано, что его интенсивная дегидратация происходит в области температур 700-710°C, а завершается удаление конституционной воды при 850-870°C. Дальнейший рост температуры до 925-960°C приводит к кристаллизации метасиликата кальция со структурой β -волластонита, которая растягивается до 1000-1050°C.

9. Показано, что полученный волластонит обладает игольчатой структурой с отношением длины к диаметру "иголок" L/D в пределах от 10:1 до 20:1, что соответствует характеристикам промышленных микроигольчатых сортов волластонита. Он из-за отсутствия хромофорных примесей отличается более высокой белизной по сравнению с природным волластонитом, что расширяет области его применения.

10. На основании проведенных исследований разработана экологически чистая, замкнутая по жидким стокам эффективная технологическая схема переработки лейкоксенового концентрата Ярегского месторождения с получением искусственного рутила (более 90% TiO_2) и синтетического волластонита. Разработанная схема прошла укрупненные испытания.

11. Реализация разработанного процесса позволит создать в России на основе использования руд крупнейшего Ярегского месторождения устойчивую собственную сырьевую базу для производства титана и пигментного TiO_2 с попутным получением дефицитного универсального материала - синтетического волластонита.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Игнатъев, В. Д. Лейкоксен Тимана / В. Д. Игнатъев, И. Н. Бурцев. – СПб.: Наука, 1997г. - 214 с.
2. Швецова, И. В. Минералогия лейкоксена Ярегского месторождения / И. В. Швецова. - М.: Наука, 1975. -127 с.
3. Федорова, М. Н. Химическая доводка титанового концентрата путем автоклавного выщелачивания кремневой кислоты / М. Н. Федорова // Титан и его сплавы. - М.: Изд-во АН СССР, 1963. – Вып. IX. - С.36-41.
4. Батыгин, В. Г. Изучение процесса щелочного разложения титановых концентратов / В. Г. Батыгин // Проблемы металлургии титана. – М.: Наука, 1967. – С. 101-108.
5. Дмитровский, Е. Б. К вопросу получения высокотитанового продукта из лейкоксеносодержащего концентрата / Е. Б. Дмитровский, Т. М. Бурмистрова, В. А. Резниченко // Проблемы металлургии титана. – М.: Наука, 1967. - С. 90-101.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. **Заблоцкая, Ю. В.** К вопросу утилизации силикатных растворов - отходов от извлечения TiO_2 из лейкоксеновых концентратов / Ю. В. Заблоцкая, Г. Б. Садыхов, В. А. Петрова // Технология металлов. - 2004. - №3.- С. 2-4.

2. Садыхов, Г.Б. Исследование процессов автоклавного выщелачивания лейкоксенового концентрата растворами NaOH / Г. Б. Садыхов, Ю. В. **Заблоцкая**, В. А. Резниченко, Р. К. Тагиров // Технология металлов. – 2006. - №8. - С. 2-6.
3. **Заблоцкая, Ю. В.** Автоклавное выщелачивание лейкоксенового концентрата метасиликатом натрия / Ю. В. Заблоцкая, Г. Б. Садыхов, В. А. Резниченко, Т. В. Олюнина, Р. К. Тагиров // Технология металлов. – 2006. - №9. - С. 2-7.
4. Садыхов, Г. Б. Нефтеносные пески Ярегского месторождения - решение проблемы титанового сырья в России / Г. Б. Садыхов, В. А. Резниченко, **Ю. В. Заблоцкая**, Т. В. Олюнина, Н. Ю. Кирюшкина, К. Г. Анисонян, Д. Ю. Копьев, И. М. Зеленова // Титан. – 2006.- №1 (18). - С. 12-19.
5. **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.
6. Садыхов, Г.Б. Получение игольчатого волластонита при каталитическом автоклавном выщелачивании лейкоксенового концентрата известковым молоком / Г. Б. Садыхов, **Ю. В. Заблоцкая**, К. Г. Анисонян, Д. Ю. Копьев, Т. В. Олюнина, Т. В. Гончаренко // Перспективные материалы. - 2015. - №1. – С. 65-71.
7. **Заблоцкая, Ю.В.** Исследование кинетики автоклавного выщелачивания лейкоксенового концентрата щелочными растворами / Ю.В. Заблоцкая, Г.Б. Садыхов, Т.В. Гончаренко // Металлы. - 2015. - №1. – С. 3-7.
8. Садыхов, Г.Б. Новые процессы получения искусственного рутила из лейкоксенового концентрата / Г.Б. Садыхов, В.А. Резниченко, **Ю.В. Заблоцкая**, Т.В. Олюнина, Р.К. Тагиров, И.М. Зеленова // Сб. тезисов докладов: Материалы XVII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии (тезисы докладов). 21 – 26 сентября 2003г. - Казань. - Т. 3. - С.374.
9. Садыхов, Г. Б. Каталитическое обескремнивание лейкоксена CaO в гидротермальных условиях с получением искусственного рутила / Г.Б. Садыхов, **Ю.В. Заблоцкая**, В.А. Резниченко, Т.В. Олюнина, Т.В. Гончаренко, Р.К. Тагиров // Сб. тезисов докладов: Всероссийская конференция «Химия твердого тела и функциональные материалы». 25-28 октября 2004 г. - Екатеринбург. - С. 351.
10. **Заблоцкая, Ю.В.** Особенности процессов автоклавного выщелачивания лейкоксенового концентрата с использованием CaO / Ю.В. Заблоцкая // Труды молодых научных сотрудников и аспирантов ИМЕТ РАН им. А.А. Байкова РАН (III Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов "Физико-химия и технология неорганических материалов"). – М.: Интерконтакт Наука. - 2006. - С.138-143.
11. Садыхов, Г.Б. Химические аспекты обогащения нефтеносных лейкоксеновых руд с получением синтетического рутила / Г.Б. Садыхов., К.Г. Анисонян, Д.Ю. Копьев, **Ю.В. Заблоцкая** // Химия материалов, наноструктуры и нанотехнологии: сб. тезисов докладов XVIII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии 23-28 сентября 2007г. - М.: Граница. 2007. - Т.2. - С.496.

12. **Заблоцкая, Ю.В.** Термодинамические особенности процессов автоклавного выщелачивания лейкоксенового концентрата с участием гидроксида кальция / Ю.В. Заблоцкая, Г.Б. Садыхов, К.Г. Анисонян, Д.Ю. Копьев // Сб. тезисов докладов XIX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии, 25-30 сентября 2011г. - Волгоград: ИУНЛ ВолгГТУ. - Т.3. - С.344.
13. **Заблоцкая, Ю.В.** Получение искусственного рутила из лейкоксенового концентрата Ярегского месторождения / Ю.В. Заблоцкая // Сб. материалов VIII Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов "Физико-химия и технология неорганических материалов", 15-18 ноября 2011 г. - Москва. - С. 518-519.
14. **Заблоцкая, Ю.В.** К вопросу автоклавного обескремнивания лейкоксенового концентрата известковым молоком / Ю.В. Заблоцкая // Сб. материалов IX Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов», 23-26 октября 2012 г. - Москва. - С. 427-428.
15. **Заблоцкая, Ю.В.** Термодинамический анализ реакций, протекающих при автоклавном выщелачивании лейкоксенового концентрата известковым молоком / Ю.В. Заблоцкая, Г.Б. Садыхов // Сб. тезисов докладов: Всероссийская конференция «Химия твердого тела и функциональные материалы». - Екатеринбург: УрО РАН. - 2012. - С.61.
16. **Заблоцкая, Ю.В.** Автоклавное обескремнивание лейкоксенового концентрата известковым молоком с получением искусственного рутила и волластонита / Ю.В. Заблоцкая, Г.Б. Садыхов // Сб.: Материалы 2-й Российской конференции с международным участием "Новые подходы в химической технологии минерального сырья. Применение экстракции и сорбции", 3-6 июня 2013 г., г. Санкт-Петербург. - Апатиты: Изд. Кольского научного центра РАН. - С.68-70.
17. **Заблоцкая, Ю.В.** Получение синтетического рутила и волластонита из лейкоксенового концентрата Ярегского месторождения гидрометаллургическим способом / Ю.В. Заблоцкая, Г.Б. Садыхов, Т.В. Гончаренко, Т.В. Олюнина // 2-я научно-практическая конференция с международным участием и элементами школы для молодых ученых «Перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершенных фундаментальных исследований и НИОКР», 1-4 октября 2013г. - Екатеринбург. - С. 350-353.
18. **Заблоцкая, Ю.В.** Химическое обескремнивание лейкоксенового концентрата известковым молоком в автоклаве / Ю.В. Заблоцкая // Сб. материалов XI Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов», 16-19 сентября 2014 г. - Москва. - С.457-459.
19. **Заблоцкая, Ю.В.** Разработка нового способа комплексной переработки кремнисто-титановых концентратов с получением искусственного рутила и синтетического волластонита / Ю.В. Заблоцкая, Г.Б. Садыхов, Т.В. Олюнина // Сб. материалов XI Всероссийской научно-практической конференции "Современные проблемы горно-металлургического комплекса. Наука и производство". - Старый Оскол. – 2014. - С. 81-86.